

## ESPECTRO ROTO-VIBRACIONAL DO VAPOR DE HCl

Neste experimento serão examinados os espectros de rotação-vibração para moléculas diatômicas. No estado gasoso, as transições rotacionais, ocorrendo simultaneamente com transições vibracionais, dão origem a uma estrutura fina nas bandas vibracionais. Mesmo quando esta estrutura não é resolvida, no caso de moléculas poliatômicas, o contorno das bandas pode ser útil na atribuição vibracional. Os espectros de rotação-vibração podem dar mais informações do que os de rotação pura, pois pode-se determinar não só as distâncias interatômicas do estado vibracional fundamental ( $v = 0$ ) como também estas distâncias para estados vibracionais excitados,  $v = 1, 2 \dots$ .

O modelo mais simples para estudar rotações-vibrações seria utilizar as aproximações de um oscilador harmônico e de um rotor rígido, considerando os termos de energia como a soma das energias do oscilador harmônico e de um rotor rígido. Em  $\text{cm}^{-1}$  teríamos:

$$T_{vJ} (\text{cm}^{-1}) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) \quad (3.13)$$

onde  $\omega_e = (1/2\pi c) \sqrt{k/\mu}$  e  $B = h/8\pi^2 cI$ .

As regras de seleção continuam válidas; para o infravermelho  $\Delta v = \pm 1$  e  $\Delta J = \pm 1$ , onde os dois sinais devem ser considerados, e para o Raman,  $\Delta v = \pm 1$  e  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

Para os espectros de rotação-vibração, os dois números quânticos rotacionais  $J''$  e  $J'$  designam o valor de  $J$  no estado vibracional inferior e superior, respectivamente.

Nos espectros no infravermelho, para a transição de  $v = 0$  para  $v = +1$ , as duas possibilidades  $\Delta J = -1$  ( $J'' = J \rightarrow J' = J-1$ ) e  $\Delta J = +1$  ( $J'' = J \rightarrow J' = J+1$ ) darão origem aos ramos P e R, respectivamente:

$$\begin{aligned} \nu_P &= \omega_e \left( 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left( 0 + \frac{1}{2} \right) + B(J-1)J - BJ(J+1) = \omega_e - 2BJ \quad (J=1, 2, \dots) \\ \nu_R &= \omega_e \left( 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left( 0 + \frac{1}{2} \right) + B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = \omega_e + 2B(J+1) \quad (J=0, 1, \dots) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Nestas expressões,  $J$  representa o número quântico rotacional do estado vibracional mais baixo, neste exemplo, o estado fundamental. O espectro seria constituído de linhas igualmente espaçadas de  $2B$ . A transição vibracional inativa ( $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ ), embora não seja observada, pode ser deduzida pelo espaçamento das bandas. No espectro Raman, respectivamente para  $\Delta J = -2$  e  $\Delta J = +2$ , teremos os ramos O e S, além do ramo Q para  $\Delta J = 0$ . Na Figura 3.9 estão esquematizados os níveis de energia, as transições permitidas e o tipo de espectro que seria observado no infravermelho e no Raman.

$$N_{J''} = N_o (2J''+1) \cdot \exp \left[ -\frac{J''(J''+1)h^2}{8\pi^2 I k T} \right]$$

The figure consists of two energy level diagrams side-by-side, labeled 'infravermelho' (infrared) on the left and 'Raman' on the right. Both diagrams show energy levels for  $J = 0, 1, 2, 3, 4$  and transitions between them.

**Infrared Spectrum:**

- Energy levels are labeled  $J = 0, 1, 2, 3, 4$  on the left.
- Transitions are labeled **P** and **R** branches.
- Transitions are shown as vertical arrows between levels.
- For the **P** branch, transitions are from  $J=0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ , and  $3 \rightarrow 4$ .
- For the **R** branch, transitions are from  $J=0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ , and  $3 \rightarrow 4$ .

**Raman Spectrum:**

- Energy levels are labeled  $J = 0, 1, 2, 3, 4$  on the left.
- Transitions are labeled **O**, **Q**, and **S** branches.
- Transitions are shown as vertical arrows between levels.
- For the **O** branch, transitions are from  $J=0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ , and  $3 \rightarrow 4$ .
- For the **Q** branch, transitions are from  $J=0 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow 3$ , and  $4 \rightarrow 4$ .
- For the **S** branch, transitions are from  $J=0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ , and  $3 \rightarrow 4$ .

FIGURA 3.9 - Esquema dos níveis de energia e dos espectros de rotação-vibração no infravermelho e Raman.

A intensidade das bandas pode ser escrita:

$$I = K(J'+J''+1) \cdot \exp\left[-\frac{J''(J''+1)h^2}{8\pi^2IkT}\right] \quad (3.15)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade.

No infravermelho o espectro previsto seria simétrico em relação ao centro (transição proibida por  $\Delta J = 0$ ), constituído de linhas igualmente espaçadas; na realidade o espectro observado mostra que o espaçamento não é constante; do lado do ramo P ele aumenta com o valor de J e do lado do ramo R diminui com o aumento de J. Este efeito não pode ser atribuído à distorção centrífuga, devido à pequena contribuição de seu termo na energia dos níveis rotacionais. Uma correção para anarmonicidade alteraria apenas o termo vibracional, deslocando o espectro como um todo. Deve-se levar em conta a interação entre o movimento rotacional e vibracional, traduzida por um termo de acoplamento envolvendo ambos os números quânticos, v e J. A expressão para os níveis de energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) será:

$$T_{vJ} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) \quad (3.16)$$

onde

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.17)$$

sendo  $\alpha_e$  a constante de acoplamento rotação-vibração,  $B_v$  e  $B_e$  as constantes rotacionais para os níveis no estado vibracional v e na posição de equilíbrio, respectivamente. Substituindo a  $B_v$  em (3.16) pela sua expressão (3.17):

$$T_{vJ} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$

onde o terceiro termo no segundo membro mostra o acoplamento rotação-vibração, por conter o produto dos números quânticos vibracional (v) e rotacional (J),.

Com esta correção o ramo P, contendo as transições de  $J'' = J$  (do nível vibracional fundamental  $v = 0$ , por exemplo) para  $J' = J-1$  (do nível  $v = 1$ ), ficaria:

$$\begin{aligned} \nu_P &= \omega_e \left( 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \left( 0 + \frac{1}{2} \right) + B_1(J-1)J - B_0J(J+1) \\ &= \omega_e - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (J = 1, 2 \dots) \end{aligned} \quad (3.18)$$

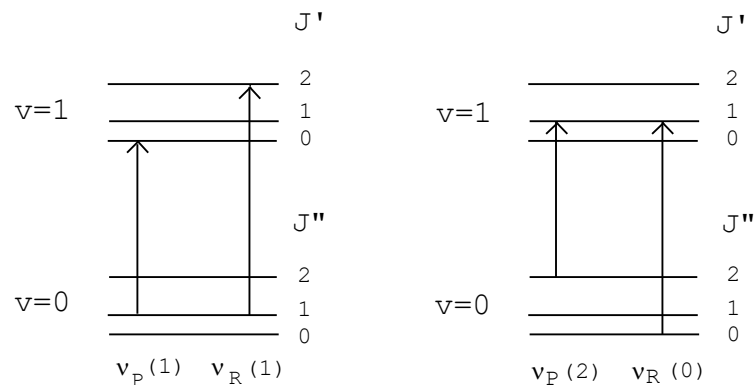
e o ramo R, transições de  $J'' = J$  (de  $v = 0$ , por exemplo) para  $J' = J+1$  (do nível  $v = 1$ ), seria:

$$\begin{aligned} \nu_R &= \omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) \\ &= \omega_e + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (J = 0, 1 \dots) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Como veremos adiante, a distância internuclear  $r_1$  (para  $v = 1$ ) é maior do que a distância internuclear  $r_0$  (para  $v = 0$ ), de modo que  $I_1 > I_0$  e, conseqüentemente,  $B_1 < B_0$ . Assim, o coeficiente de  $J^2$ , nas expressões de  $\nu_R$  e  $\nu_P$ , torna-se negativo, causando uma diminuição da energia das transições a medida que  $J$  aumenta; quando  $J$  aumenta as linhas do ramo R se aproximam, enquanto no ramo P elas se afastam, pois  $v$  sempre diminui com o aumento de  $J$ . Isto pode ser observado nos espectros da Figura 3.10, sendo a assimetria entre os ramos P e R mais acentuada nas harmônicas mais altas do que na fundamental, pois  $B_2 < B_1 < B_0$  e os coeficientes de  $J^2$ , nas equações (3.18) e (3.19), serão mais negativos para valores de número quântico  $v$  maior.

O estudo dos espectros de rotação-vibração permite determinar os valores de  $B_1$  e  $B_0$  (e  $B_2$  quando se observa a segunda harmônica). Considerando, no diagrama dos níveis de energia, pares de transições que partem do mesmo nível rotacional no estado  $v = 0$  (uma do ramo R e outra do ramo P), teremos informações sobre os espaçamentos energéticos entre níveis rotacionais no estado  $v = 1$ ; transições que partem de níveis rotacionais diferentes, em  $v = 0$ , e terminam num mesmo valor de  $J$ , para  $v = 1$ , darão informações sobre os espaçamentos entre níveis rotacionais do estado vibracional fundamental.

No exemplo mostrado no esquema que segue, as transições de  $J'' = 1$  para  $J' = 0$  e  $J'' = 1$  para  $J' = 2$  dão a diferença de energia entre os níveis  $J' = 0$  e  $J' = 2$  do estado vibracional  $v = 1$ , ou seja,  $6B_1$ . As transições de  $J'' = 2$  para  $J' = 1$  e  $J'' = 0$  para  $J' = 1$  dão a diferença de energia entre os níveis  $J'' = 2$  e  $J'' = 0$  do estado vibracional fundamental  $v = 0$ ,  $6B_0$ .



Analiticamente, das expressões dos ramos P e R partindo de um mesmo  $J$

$$\nu_R(J) - \nu_P(J) = 2B_1(2J+1) \quad (J = 1, 2 \dots)$$

obtem-se o valor de  $B_1$ . Para  $J+2$  na expressão de  $\nu_P$  (3.18) e  $J$  na expressão de  $\nu_R$  (3.19)

$$v_R(J) - v_P(J+2) = 2B_0(2J+3) \quad (J = 0, 1 \dots)$$

obtém-se o valor de  $B_0$ .

Conhecidos  $B_1$  e  $B_0$ , da equação (3.17) determina-se  $B_e$  e  $\alpha_e$ . Destes valores calcula-se os momentos de inércia correspondentes,  $I_1$ ,  $I_0$  e  $I_e$  e as distâncias interatômicas  $r_1$ ,  $r_0$  e  $r_e$ .

Considerando os valores das constantes para  $H_2$  e  $D_2$ , tabelados a seguir:

|       | $B_e$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\alpha_e$ (cm <sup>-1</sup> ) | $r_e$ (Å) | $r_0$ (Å) | $r_1$ (Å) |
|-------|---------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $H_2$ | 60,809                    | 2,993                          | 0,742     | 0,750     | 0,770     |
| $D_2$ | 30,429                    | 1,049                          | 0,742     | 0,748     | 0,762     |

observa-se que para as duas moléculas somente a distância de equilíbrio  $r_e$  é a mesma, diferindo de 0,002 Å para  $r_0$  ( $v = 0$ ) e 0,008 Å para  $r_1$  ( $v = 1$ ).

Para explicar esta variação vamos considerar a forma da função potencial do oscilador anarmônico, conforme mostrado na Figura 3.10. A posição de equilíbrio ( $r_e$ ) não deve depender da anarmonicidade da função, mas  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  ... vão depender da variação da forma da curva em relação à do oscilador harmônico. Pode-se pensar que num determinado nível de energia uma partícula fica oscilando na região entre as paredes do poço potencial. Se o oscilador for harmônico, a curva será simétrica e a posição média será sempre igual a  $r_e$ ; se a curva potencial não for simétrica (oscilador anarmônico) haverá um deslocamento da posição média, tanto maior quanto mais alto for o nível de energia considerado, isto é,  $r_e < r_0 < r_1 \dots$ . Quanto maior for a anarmonicidade, maior será esta diferença, como se verifica no exemplo anterior do  $H_2$  e  $D_2$ , lembrando que para o  $H_2$  a constante de anarmonicidade (118 cm<sup>-1</sup>) é maior do que para  $D_2$  (64 cm<sup>-1</sup>).

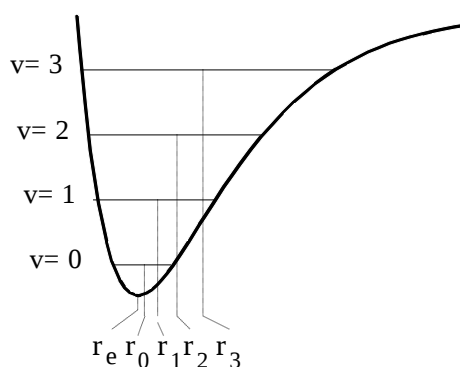


FIGURA 3.10 - Potencial anarmônico e distâncias interatômicas.

Na Figura 3.11 estão reproduzidos os espectros de absorbância no infravermelho de  $HCl$  gasoso, na região da transição vibracional fundamental, da primeira e da segunda harmônica, estando os valores das frequências tabeladas logo a seguir. Observa-se, na figura, o desdobramento das bandas devido ao efeito isotópico da mistura  $H^{35}Cl/H^{37}Cl$ .

Nota-se, neste desdobramento, que a separação aumenta por um fator da ordem do número quântico vibracional do termo superior, quando se passa da fundamental para as

harmônicas. Devido a anarmonicidade, as frequências correspondentes às posições das transições proibidas ( $\Delta J = 0$ ) não correspondem exatamente aos fatores 2 e 3 em relação à frequência fundamental.

A partir dos dados espectrais pode-se determinar a constante de anarmonicidade, as constantes rotacionais  $B_e$ ,  $B_0$ ,  $B_1$  e  $B_2$  e as correspondentes distâncias interatômicas  $r_e$ ,  $r_0$ ,  $r_1$  e  $r_2$ .

Considerações semelhantes valem para os espectros Raman, levando-se em conta as regras de seleção para este efeito

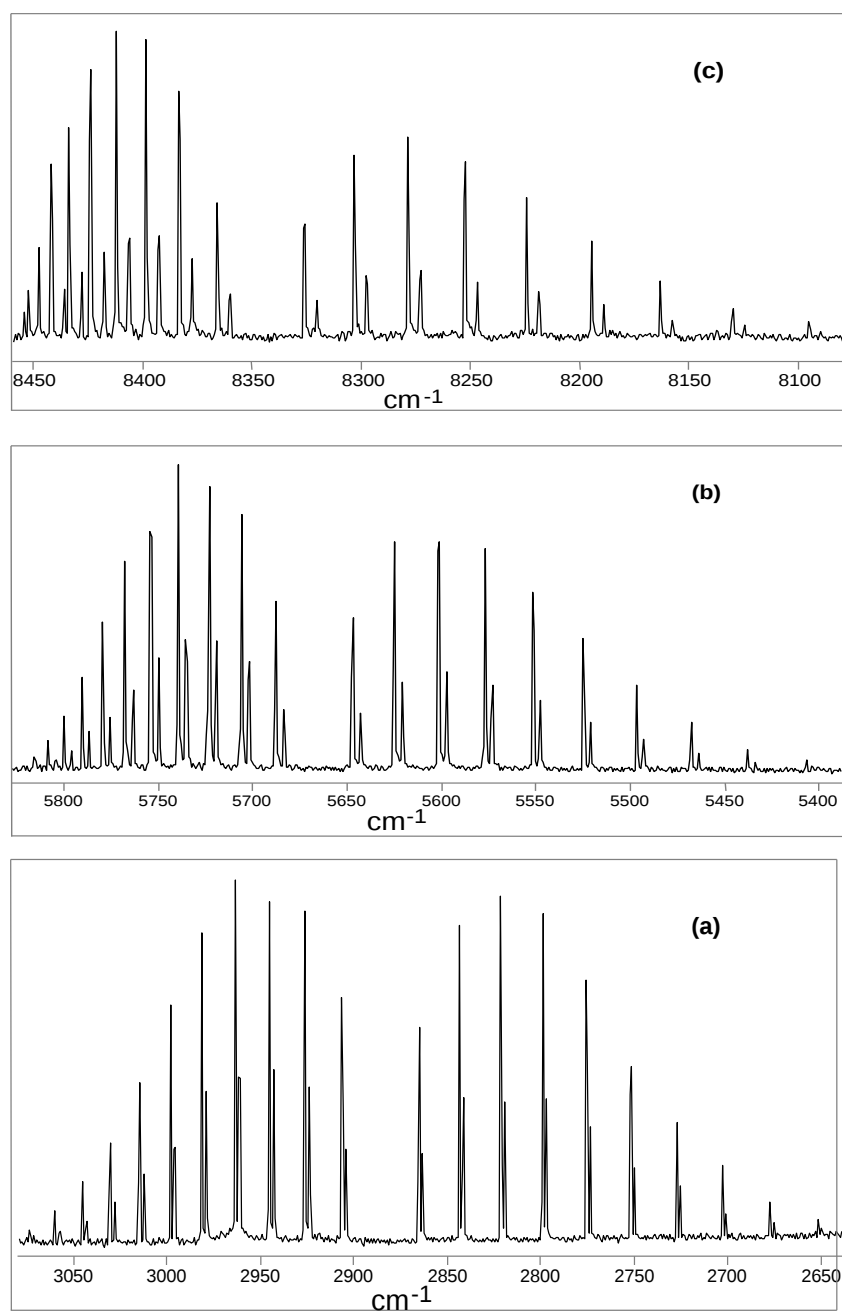


FIGURA 3.11 - Espectros de absorção no infravermelho do HCl gasoso: (a) transição fundamental, (b) primeira harmônica e (c) segunda harmônica.

| Fundamental        |                    | 1ª harmônica       |                    | 2ª harmônica       |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| H <sup>35</sup> Cl | H <sup>37</sup> Cl | H <sup>35</sup> Cl | H <sup>37</sup> Cl | H <sup>35</sup> Cl | H <sup>37</sup> Cl |
| 2677,72            | 2675,90            | 5438,01            | 5434,30            | 8095,25            | 8089,70            |
| 2702,98            | 2701,20            | 5468,10            | 5464,37            | 8130,14            | 8124,65            |
| 2727,79            | 2725,92            | 5497,07            | 5493,30            | 8163,30            | 8157,72            |
| 2752,03            | 2750,11            | 5524,95            | 5521,12            | 8194,76            | 8189,17            |
| 2775,73            | 2773,79            | 5551,66            | 5547,79            | 8224,48            | 8218,83            |
| 2798,91            | 2796,95            | 5577,26            | 5573,36            | 8252,48            | 8246,80            |
| 2821,54            | 2819,54            | 5601,71            | 5597,76            | 8278,71            | 8272,97            |
| 2843,60            | 2841,56            | 5624,98            | 5621,00            | 8303,18            | 8297,39            |
| 2865,08            | 2863,00            | 5647,05            | 5643,02            | 8325,86            | 8320,06            |
| -----              |                    |                    |                    |                    |                    |
| 2906,23            | 2904,10            | 5687,60            | 5683,52            | 8365,81            | 8359,92            |
| 2925,87            | 2923,71            | 5706,03            | 5701,95            | 8383,04            | 8377,16            |
| 2944,89            | 2942,70            | 5723,23            | 5719,12            | 8398,44            | 8392,54            |
| 2963,26            | 2961,04            | 5739,18            | 5735,04            | 8412,02            | 8406,08            |
| 2980,97            | 2978,73            | 5753,89            | 5749,73            | 8423,70            | 8417,79            |
| 2998,01            | 2995,75            | 5767,34            | 5763,15            | 8433,54            | 8427,60            |
| 3014,38            | 3012,11            | 5779,49            | 5775,29            | 8441,54            | 8435,59            |
| 3030,06            | 3027,76            | 5790,34            | 5786,13            | 8447,59            |                    |
| 3045,02            | 3042,60            | 5799,92            | 5795,71            | 8451,78            |                    |
| 3059,30            | 3057,00            | 5808,16            | 5804,00            | 8454,12            |                    |

### Procedimento:

De acordo com os valores experimentais, responda:

- 1) Verifique se a hipótese dos dubletos serem devidos às espécies isotópicas é correta.
- 2) Determine as constantes rotacionais e as distâncias interatômicas, para a posição de equilíbrio e para os diferentes níveis vibracionais envolvidos.
- 3) Determine os valores das frequências vibracionais, correspondentes aos ramos Q, se eles fossem ativos no infravermelho;
- 4) Determine os valores das frequências harmônicas e das anarmonicidades.
- 5) Discuta os resultados obtidos nas questões 2,3 e 4.

### Literatura recomendada

ATKINS, P.W. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press. 1989.  
 BARROW, G.M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill. 1962.  
 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Diatomic Molecules*. Prentice-Hall, Inc. 1939.  
 HOLLAS, J.M. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons. 1987.  
 LEVINE, I.N. *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons. 1975.  
 WOLLRAB J.E. *Rotational Spectra and Molecular Structure*. Academic Press, 1967.