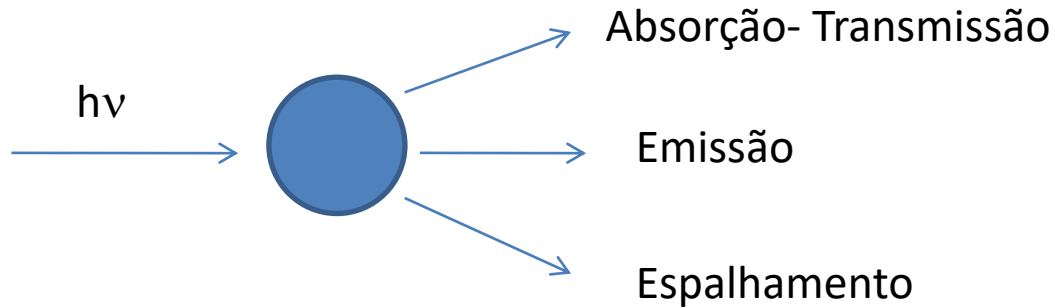


Espectroscopia molecular

- *O que é espectroscopia?*

Estudo da interação radiação-matéria com átomos e moléculas →
estudo da estrutura atômica e molecular



Átomos: espectro eletrônico de absorção ou emissão

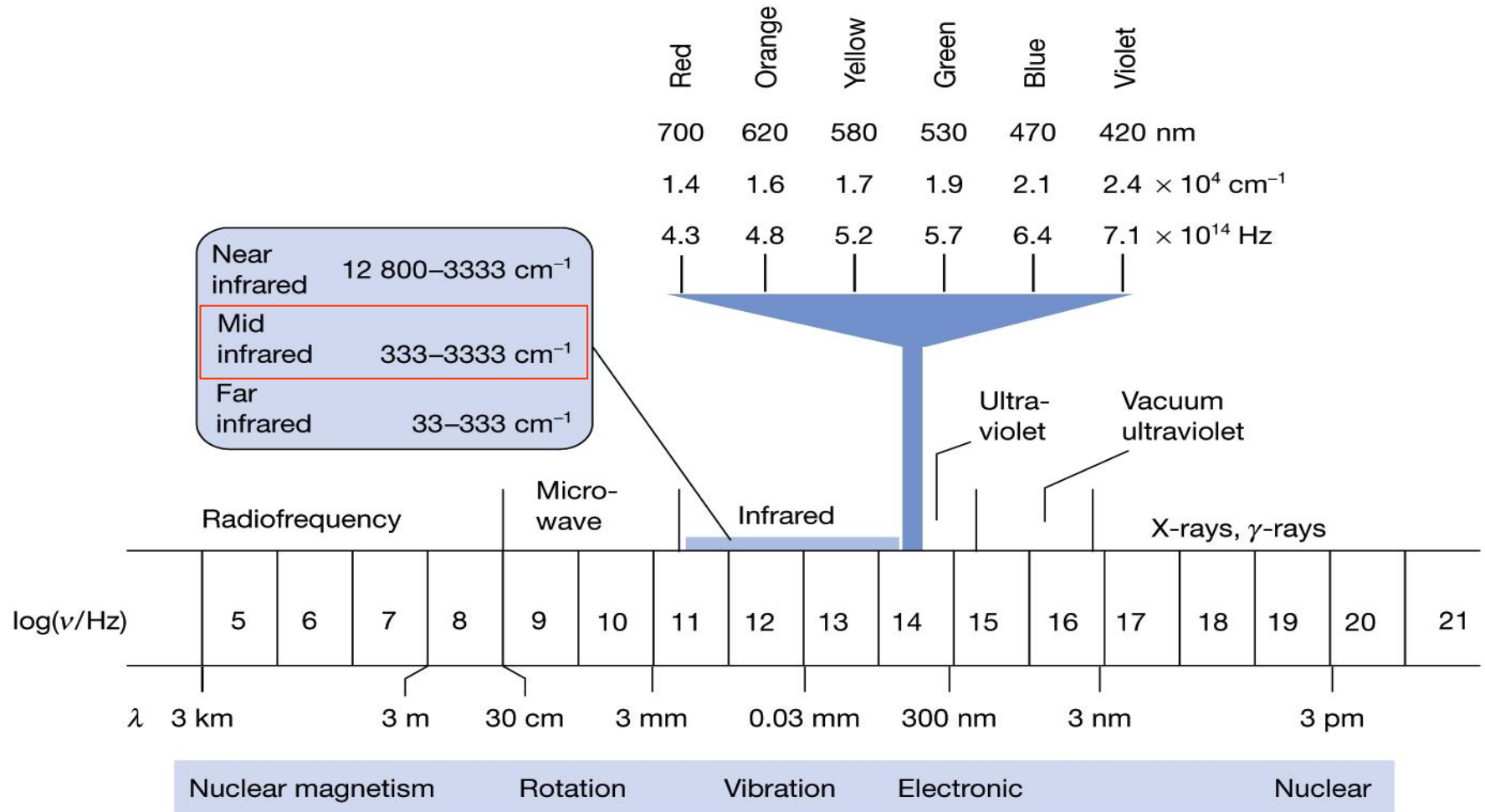
Moléculas:

Energias: eletrônica

vibracional

rotacional

Diferentes regiões do espectro eletromagnético são utilizadas para se estudar diferentes processos moleculares



Absorção de radiação eletromagnética nas diferentes regiões do espectro

1. Micro-ondas: $10^9 - 10^{11}$ Hz

Rotações- momentos de inércia e comprimentos de ligação

2. Infravermelho $4000 - 400$ cm^{-1}

Vibrações- força e rigidez das ligações químicas

3. Ultravioleta-Visível: $200 - 690$ nm

Excitação eletrônica- estrutura molecular

Exercício: Calcule e compare a energia (J) de cada região do espectro eletromagnético citado acima

Bandas: conjunto de linhas espectrais

Transições entre níveis eletrônicos:

- excitação simultânea de transições vibracionais (e rotacionais)


Transições entre níveis vibracionais:

- excitação simultânea de transições rotacionais (roto-vibracionais)

Frequencia da radiação absorvida

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$$

$h \rightarrow$ constante de Planck $6,626 \times 10^{-34}$ J.s


$$\nu = c/\lambda$$

- $E_1 \rightarrow$ nível de maior energia
- $E_2 \rightarrow$ nível de menor energia

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

Exercício: calcule ΔE para radiação com número de onda $\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$. A qual tipo de processo molecular esta relacionada absorção dessa radiação?

Transições rotacionais acompanham transições vibracionais

A energia vibracional é expressa como:

(obtida solucionando-se a eq. de Schrödinger para o oscilador harmônico)

$$E_{\mathcal{G}} = \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad ; \mathcal{G} = 0, 1, 2, \dots$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Regra de seleção: $\Delta \mathcal{G} = \pm 1$ e o momento de dipolo deve variar durante a vibração

As moléculas diatômicas homonucleares
são inativas no infravermelho e as diatômicas heteronucleares
apresentam uma linha no espectro com frequência

$$\nu_{\text{obs}} = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2}$$

- A energia vibracional pode ser expressa em número-de-onda (cm^{-1})

$$G(\mathcal{J}) = \left(\mathcal{J} + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} \quad \longrightarrow \quad \text{Termo vibracional} \quad G(\mathcal{J}) = \frac{E_{\mathcal{J}}}{hc}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

A energia rotacional é expressa como:

(obtida solucionando-se a eq. de Schrödinger para o rotor rígido)

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad ; J = 0, 1, 2, \dots$$

$$I = \mu r_e^2$$

Degenerescência

$$g_J = 2J + 1$$

Regra de seleção

$$\Delta J = \pm 1$$

Rotor linear: HCl, Etileno

Molécula deve ter momento de dipolo permanente

- A energia rotacional pode ser expressa em número-de-onda (cm^{-1})

$$F = \tilde{B}J(J+1)$$



Termo rotacional



Constante rotacional

Momento de inércia
de uma molécula
poliatômica simétrica

$$I = \sum \mu_i R_i^2$$

$$I = 3m_A r_A^2 + 3m_D r_D^2$$

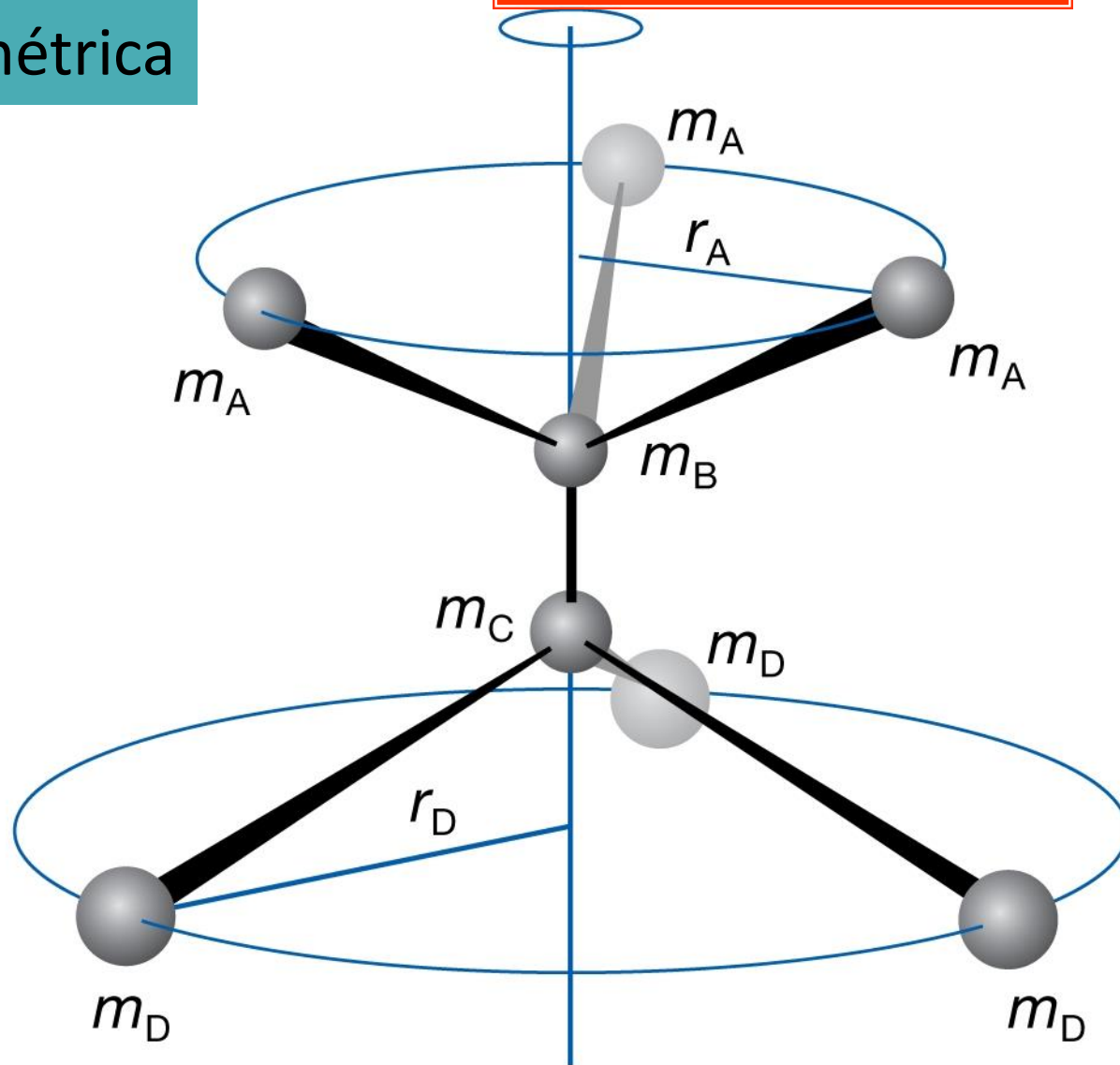


Table 13.1 Moments of inertia^a

1. Diatomic molecules



$$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_a m_b}{m}$$

2. Triatomic linear rotors

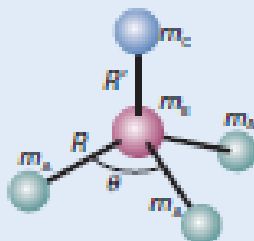


$$I = m_a R^2 + m_c R'^2 - \frac{(m_a R - m_c R')^2}{m}$$



$$I = 2m_a R^2$$

3. Symmetric rotors



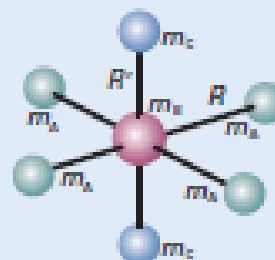
$$I_y = 2m_a(1 - \cos\theta)R^2$$

$$I_x = m_a(1 - \cos\theta)R^2 + \frac{m_b}{m}(m_a + m_c)(1 + 2\cos\theta)R^2 + \frac{m_c}{m}(3m_a + m_b)R^2 + 6m_a R \left[\frac{1}{2}(1 + 2\cos\theta) \right]^{1/2} R'$$



$$I_y = 2m_a(1 - \cos\theta)R^2$$

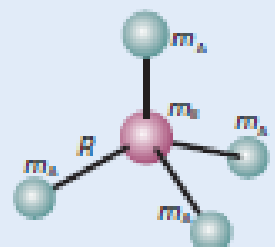
$$I_x = m_a(1 - \cos\theta)R^2 + \frac{m_a m_b}{m}(1 + 2\cos\theta)R^2$$



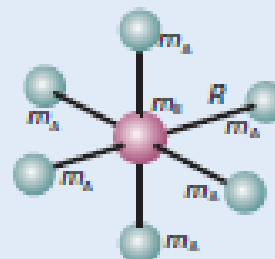
$$I_y = 4m_a R^2$$

$$I_x = 2m_a R^2 + 2m_c R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{2}{3}m_a R^2$$



$$I = 4m_a R^2$$

^a In each case, m is the total mass of the molecule.

Exercício: Em comparação ao termo vibracional, tente encontrar uma expressão para a constante rotacional

Transições rotacionais **acompanham**

Transições Vibracionais

$$\tilde{E}_{\nu, J} = G(\nu) + F(J) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} + \tilde{B}J(J + 1)$$

$$\begin{aligned} \nu &= 0, 1, 2, \dots \\ J &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Valores típicos:

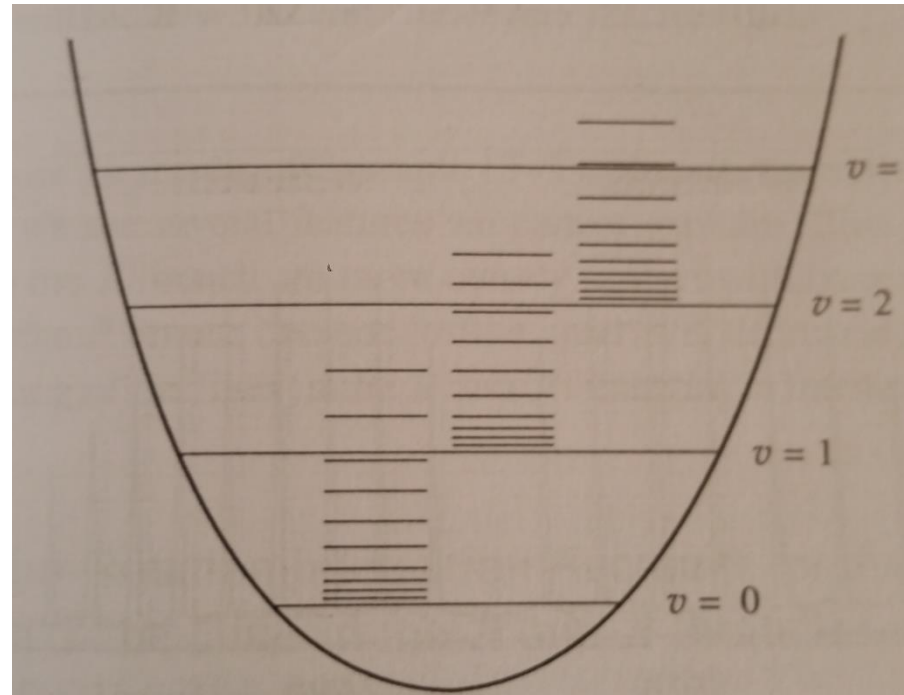
$$\nu \sim \rightarrow 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$B \sim \rightarrow 1 \text{ cm}^{-1}$$

Regra de seleção (absorção)

$$\Delta\nu = +1$$

$$\Delta J = \pm 1$$



Para: $\Delta J = +1$

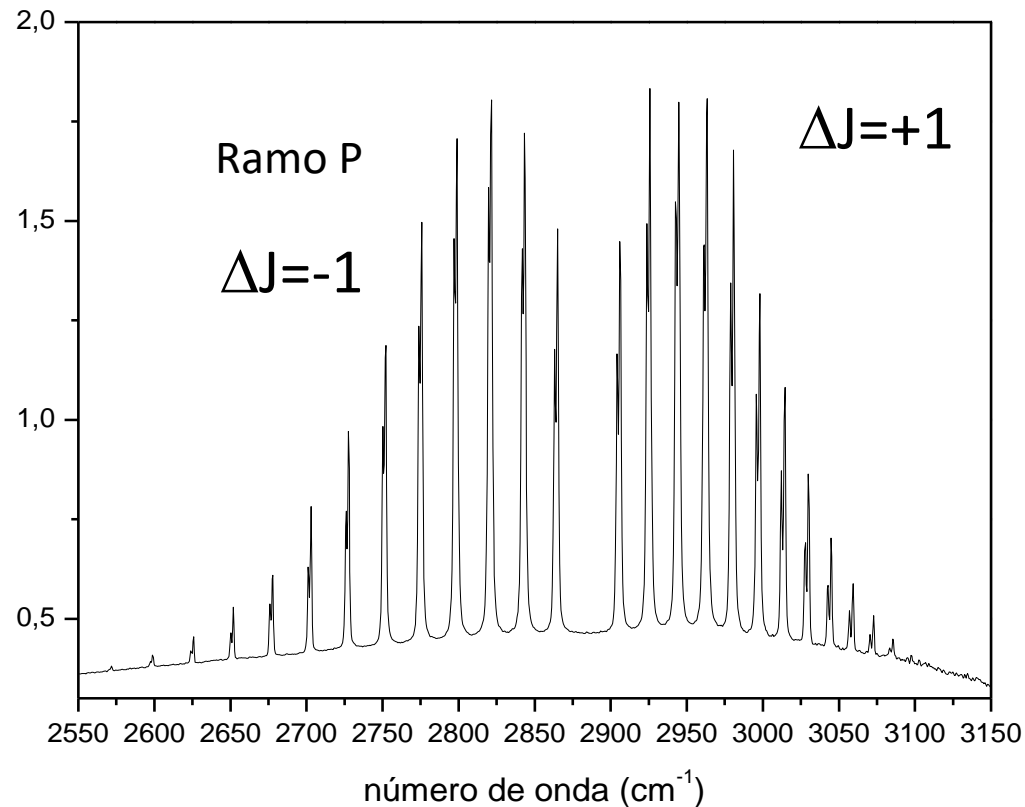
$$\begin{aligned}\tilde{E}_{g+1,J+1} - \tilde{E}_{g,J} &= \left(g + \frac{3}{2}\right)\tilde{\nu} + \tilde{B}(J+1)(J+2) - \left(g + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \tilde{B}J(J+1) \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1)\end{aligned}$$

Para: $\Delta J = -1$

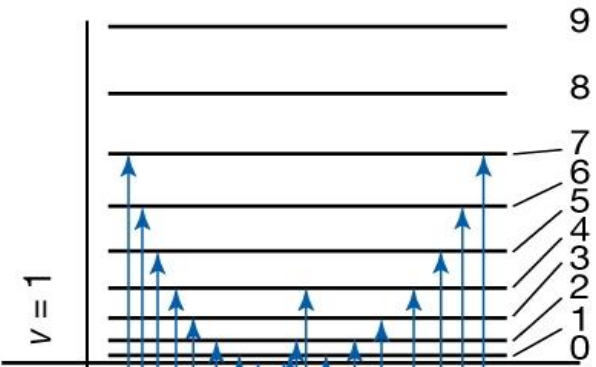
$$\tilde{E}_{g+1,J-1} - \tilde{E}_{g,J} = \tilde{\nu} + 2\tilde{B}J$$

Ramo P \rightarrow Linhas mais espaçadas com diminuição da frequência

Ramo R \rightarrow Linhas menos espaçadas com aumento da frequência

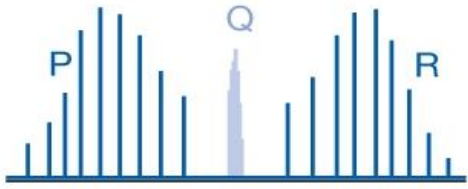
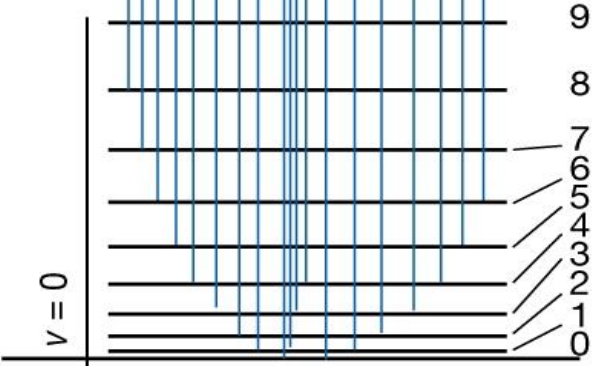


estado vibracional
excitado



Absorção molecular
por excitação com
radiação I.V.

estado vibracional
fundamental



Frequência da
radiação absorvida



As linhas nos ramos P e Q não são igualmente espaçadas devido à interação roto-vibracional

$$\tilde{E}_{g,J} = G(g) + F(J) = \left(g + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1)$$

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$$

- A amplitude da vibração aumenta com o estado vibracional (v), então R_e aumenta com v e B diminui

$$\tilde{E}_{g,J} = \tilde{\nu} \left(g + \frac{1}{2}\right) + \tilde{B}_g J(J+1)$$

- Para uma transição $v=0$ para $v=1$:

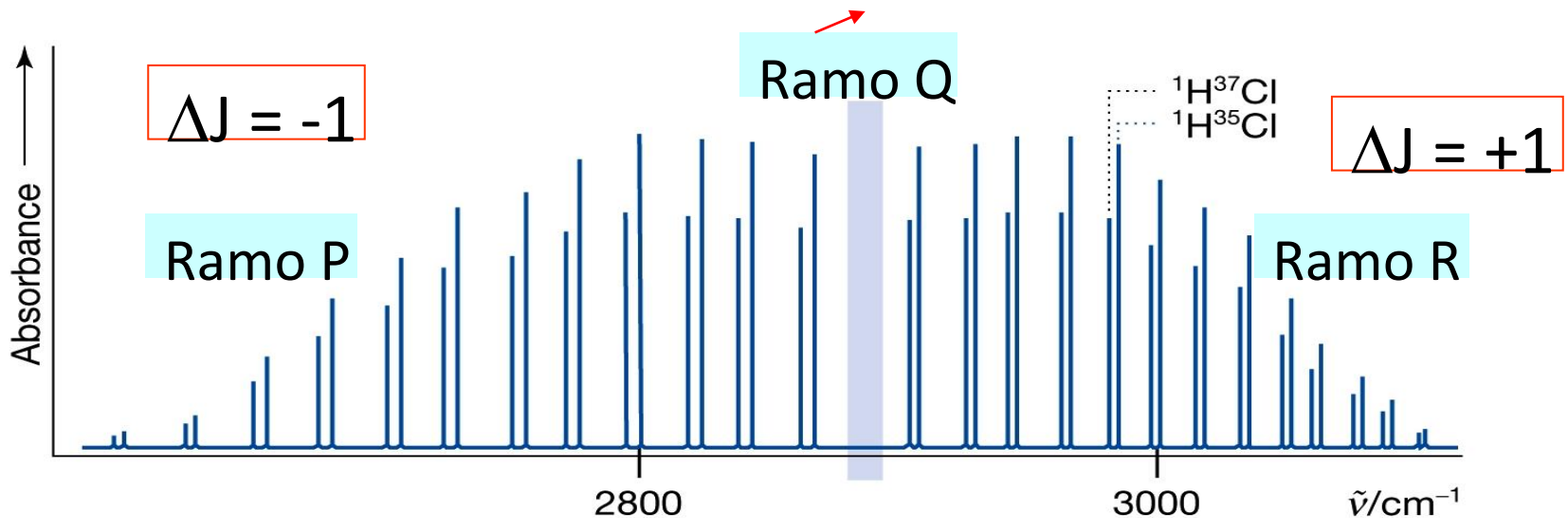
Para: $\Delta J = +1$ (Ramo R)

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{g,J} &= \tilde{E}_{1,J+1} - \tilde{E}_{0,J} = \frac{3}{2}\tilde{\nu} + \tilde{B}_1(J+1)(J+2) - \frac{1}{2}\tilde{\nu} - \tilde{B}_0J(J+1) \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}_1 + (3\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 \end{aligned}$$


Para: $\Delta J = -1$ (Ramo P)

$$\tilde{E}_{g,J} = \tilde{E}_{1,J-1} - \tilde{E}_{0,J} = \tilde{\nu} - (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2$$

Como o comprimento da ligação aumenta com aumento de ν , $B_1 < B_0$ e portanto, o espaçamento das linhas no ramo R diminui e o espaçamento entre as linhas do ramo P aumenta com aumento de J (acoplamento rotação-vibração)



De maneira geral:

$$\tilde{B}_g = \tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e \left(g + \frac{1}{2} \right)$$


Constante de acoplamento roto-vibracional

Para HI:

$$\tilde{B}_e = 6,508 \text{ cm}^{-1}$$
$$\tilde{\alpha}_e = 0,168 \text{ cm}^{-1}$$

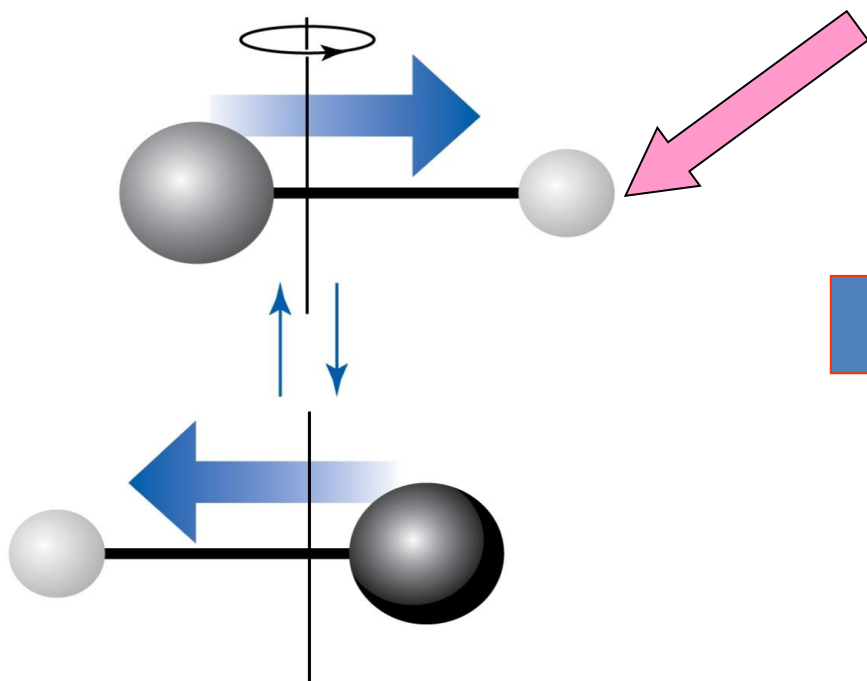
Calcule B_0 e B_1 , também R_e para $v=0$ e $v=1$ para HI, a partir das posições das primeiras linhas de seu espectro roto-vibracional. A massa reduzida desta molécula é $1,66 \times 10^{-27}$ kg.

Linha	Frequência (cm ⁻¹)
R(0)	2242,087
R(1)	2254,257
P(1)	2216,723
P(2)	2203,541

As linhas no espectro rotacional puro não são igualmente espaçadas

- Espectro rotacional puro (sem transições vibracionais): modelo- linhas igualmente espaçadas

Enquanto a molécula gira, sua ligação sofre um estiramento devido à **distorção centrífuga**.



Desvios do modelo do rotor rígido

TABLE 13.3

The rotational absorption spectrum of H^{35}Cl .

Transition	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} = 2\tilde{B}(J+1)$ $\tilde{B} = 10.243 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$ $\tilde{B} = 10.403 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{D} = 0.00044 \text{ cm}^{-1}$
3 → 4	83.03		82.72	83.11
4 → 5	104.10	21.07	103.40	103.81
5 → 6	124.30	20.20	124.08	124.46
6 → 7	145.03	20.73	144.76	145.04
7 → 8	165.51	20.48	165.44	165.55
8 → 9	185.86	20.35	186.12	185.97
9 → 10	206.38	20.52	206.80	206.30
10 → 11	226.50	20.12	227.48	226.52

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2$$



Constante de distorção centrífuga

- Para a transição $J \rightarrow J+1$

$$\tilde{\nu} = F(J+1) - F(J)$$

$$= 2\tilde{B}J(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$$

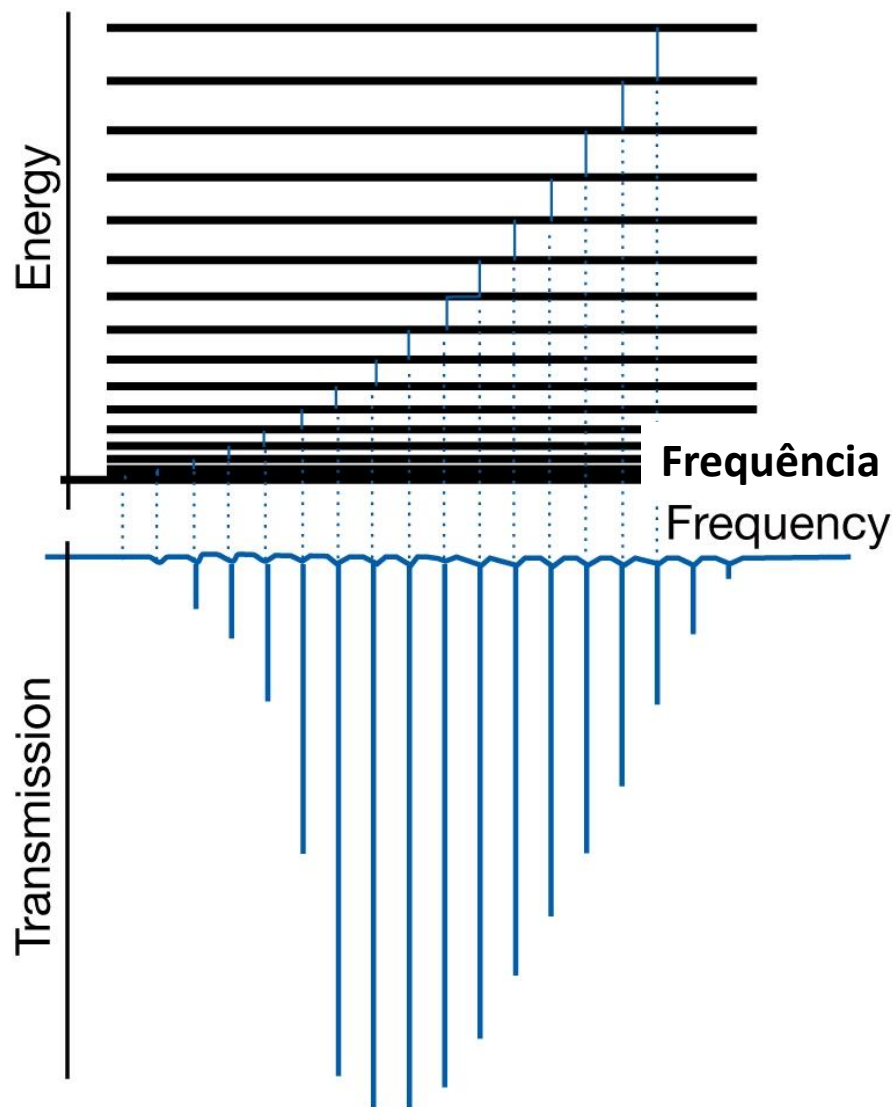
$D \ll B$

exemplo:

HCl:

$$B = 10,59 \text{ cm}^{-1}$$

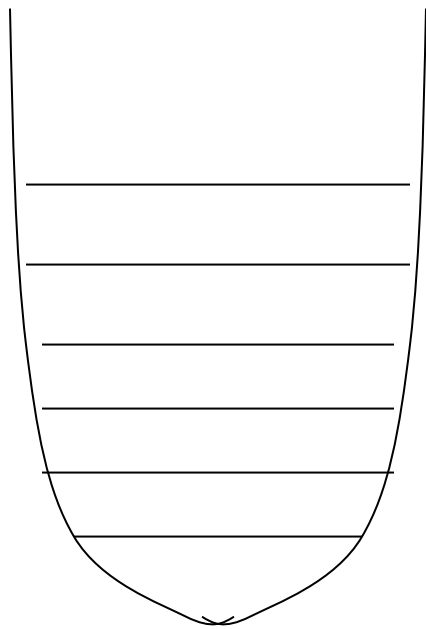
$$D = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$



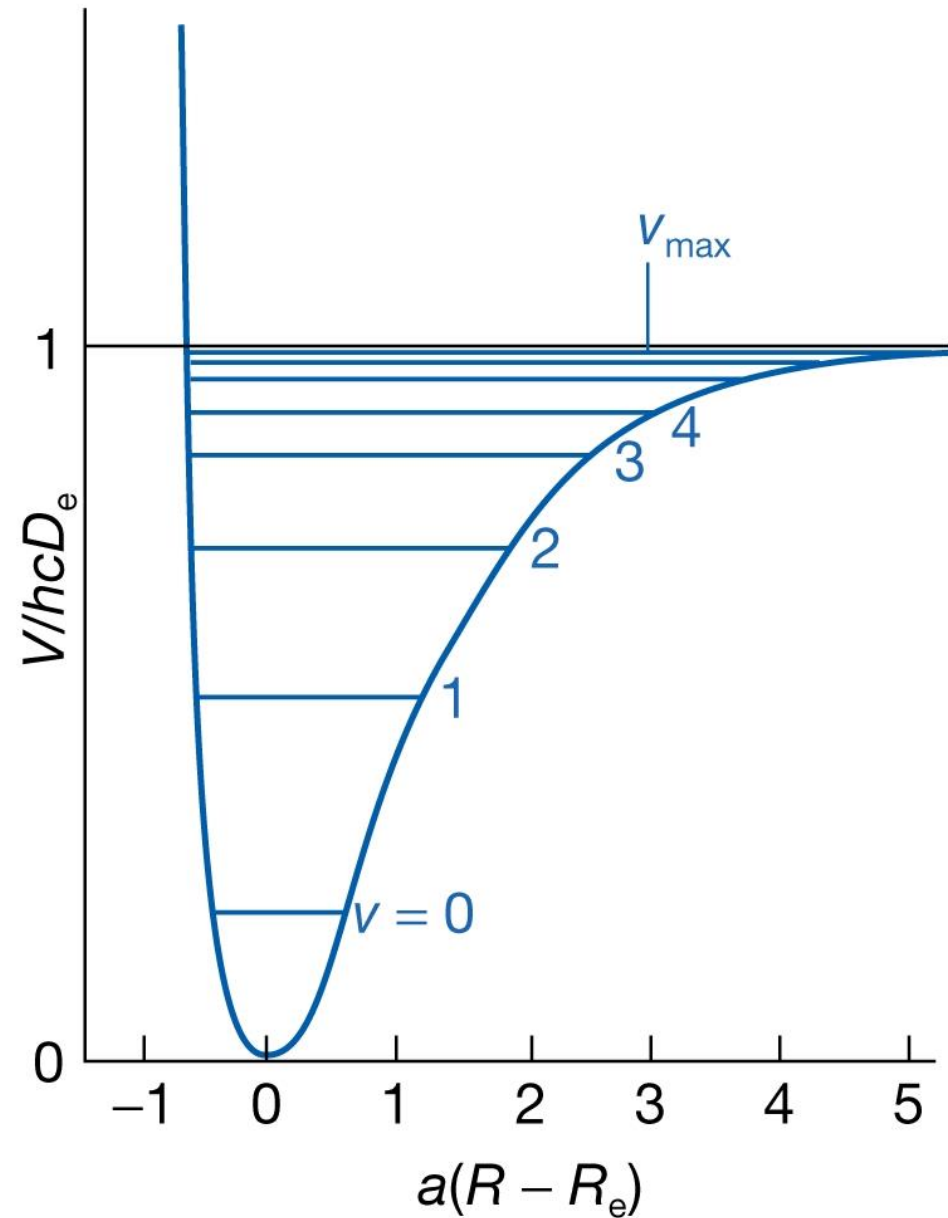
Harmônico:

$$E = \frac{1}{2} kx^2$$


Poço parabólico
Espaçamentos iguais



Anarmonicidade



Considerando a anarmonicidade:

$$G(\mathcal{G}) = \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$


Constante de anarmonicidade ($\lll 1$)

Consequência: aparecimento de *overtones* no espectro vibracional (quebra na regra de seleção)

TABLE 13.4
The vibrational spectrum of H^{35}Cl .

Transition	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$			
	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	Harmonic oscillator $\tilde{\nu} = 2885.90\nu$	Anharmonic oscillator $\tilde{\nu} = 2990.9\nu - 52.82\nu(\nu + 1)$	$\tilde{\nu}_{\text{obs}}(0 \rightarrow \nu)/\tilde{\nu}_{\text{obs}}(0 \rightarrow 1)$
$0 \rightarrow 1$ (fundamental)	2885.9	2885.9	2885.3	1.000
$0 \rightarrow 2$ (first overtone)	5668.0	5771.8	5665.0	1.964
$0 \rightarrow 3$ (second overtone)	8347.0	8657.7	8339.0	2.892
$0 \rightarrow 4$ (third overtone)	10 923.1	11 543.6	10 907.4	3.785
$0 \rightarrow 5$ (fourth overtone)	13 396.5	14 429.5	13 370.2	4.642

Moléculas diatômicas ocupam essencialmente o nível fundamental vibracional, portanto as frequências das transições $0 \rightarrow \nu$, são dadas por:

$$\tilde{\nu}_{obs} = G(\mathcal{G}) - G(0) = \tilde{\nu}_e \mathcal{G} - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \mathcal{G}(\mathcal{G} + 1) + \dots \quad \mathcal{G} = 1, 2, \dots$$

Exercício: Com as informações abaixo para $^{23}\text{Na}^{19}\text{F}$, calcule a frequência do primeiro e segundo *overtone* nas transições vibracionais:

$$\tilde{\nu}_e = 536 \text{ cm}^{-1}$$

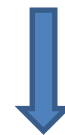
$$\tilde{x}_e \tilde{\nu}_e = 3,4 \text{ cm}^{-1}$$

A energia total das transições roto-vibracionais, considerando as correções é, portanto:

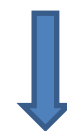
$$E_T(\mathcal{G}, J) = G(\mathcal{G}) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$



anarmonicidade

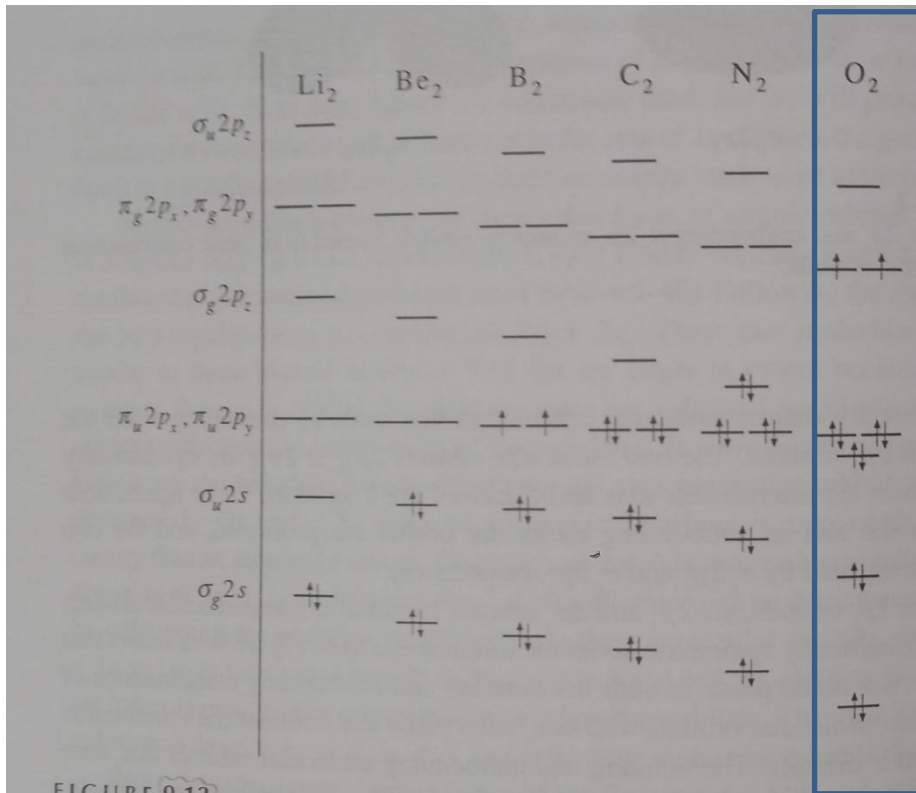


Distorção
centrífuga

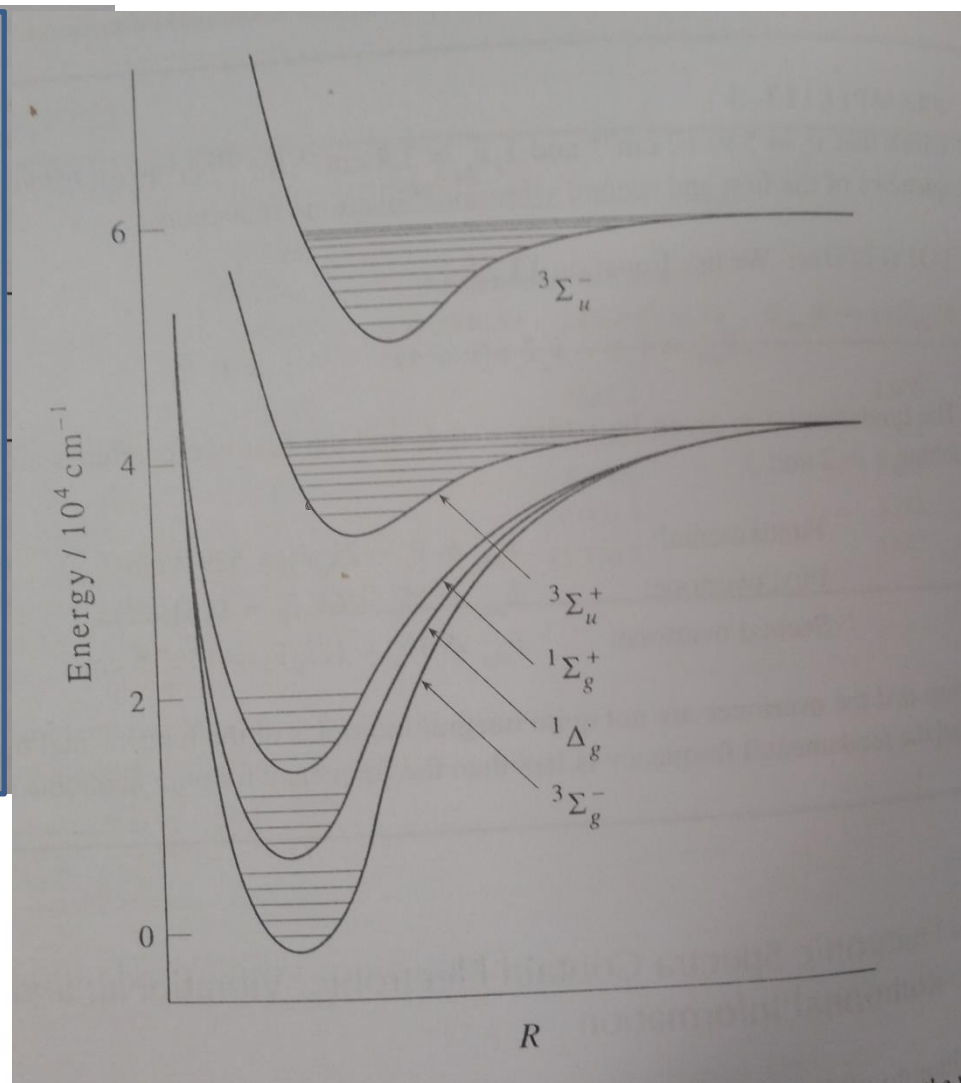


Acoplamento
roto-vibracional

Espectros eletrônicos contêm informações eletrônicas, vibracionais e rotacionais



Curvas de energia potencial associadas com os diferentes estados eletrônicos para O₂




A energia total pode ser escrita como:

$$E_T(\mathcal{G}, J) = \tilde{\nu}_{el} + G(\mathcal{G}) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$



Energia no mínimo da curva de energia potencial eletrônica

Regra de seleção para as transições

vibrônicas (eletrônicas + vibracionais) $\rightarrow \Delta v =$  Geralmente parte de $v=0$ (+ populado)
qualquer número inteiro

$$E_T(\mathcal{G}, J) = \tilde{\nu}_{el} + G(\mathcal{G}) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2$$

Desconsiderando os termos rotacionais, muito menos energéticos