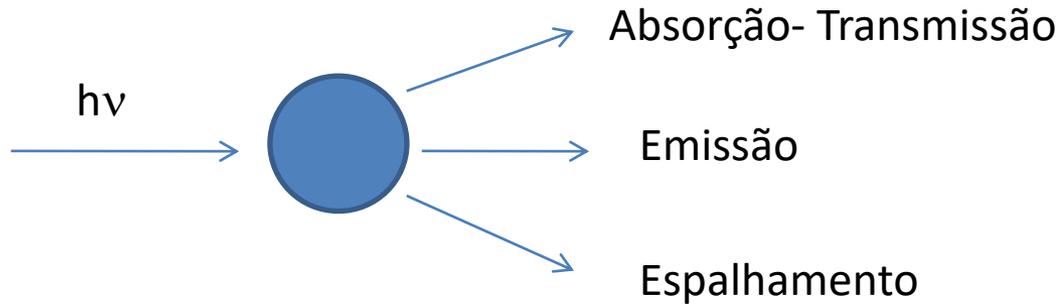


# Espectroscopia molecular

- *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

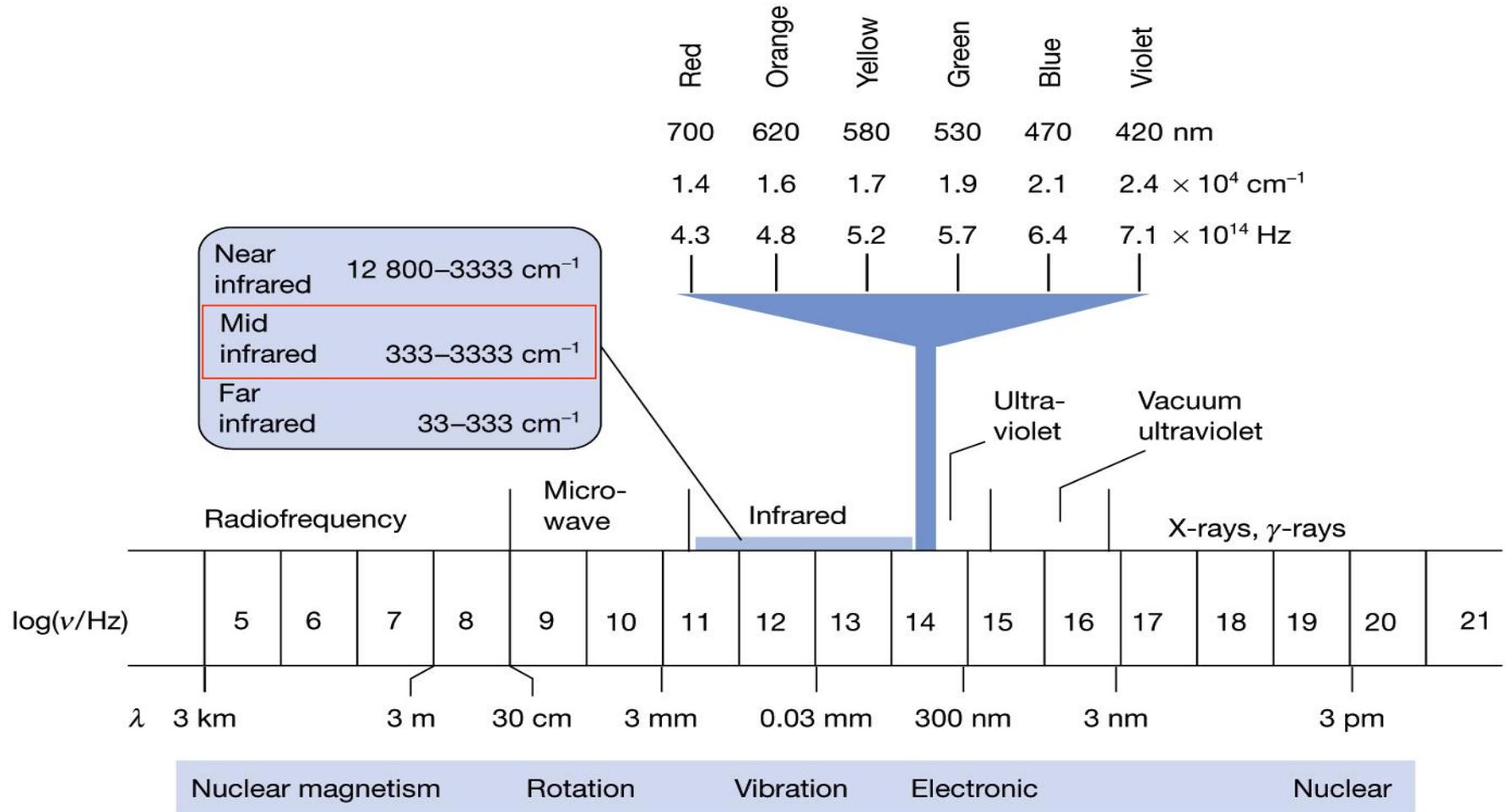
**Moléculas:**

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  $4000 - 400$   $\text{cm}^{-1}$

*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  $\Delta E$  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 ( $\text{cm}^{-1}$ )

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

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

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

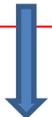
*Molécula deve ter momento de dipolo permanente*

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

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



**Termo rotacional**

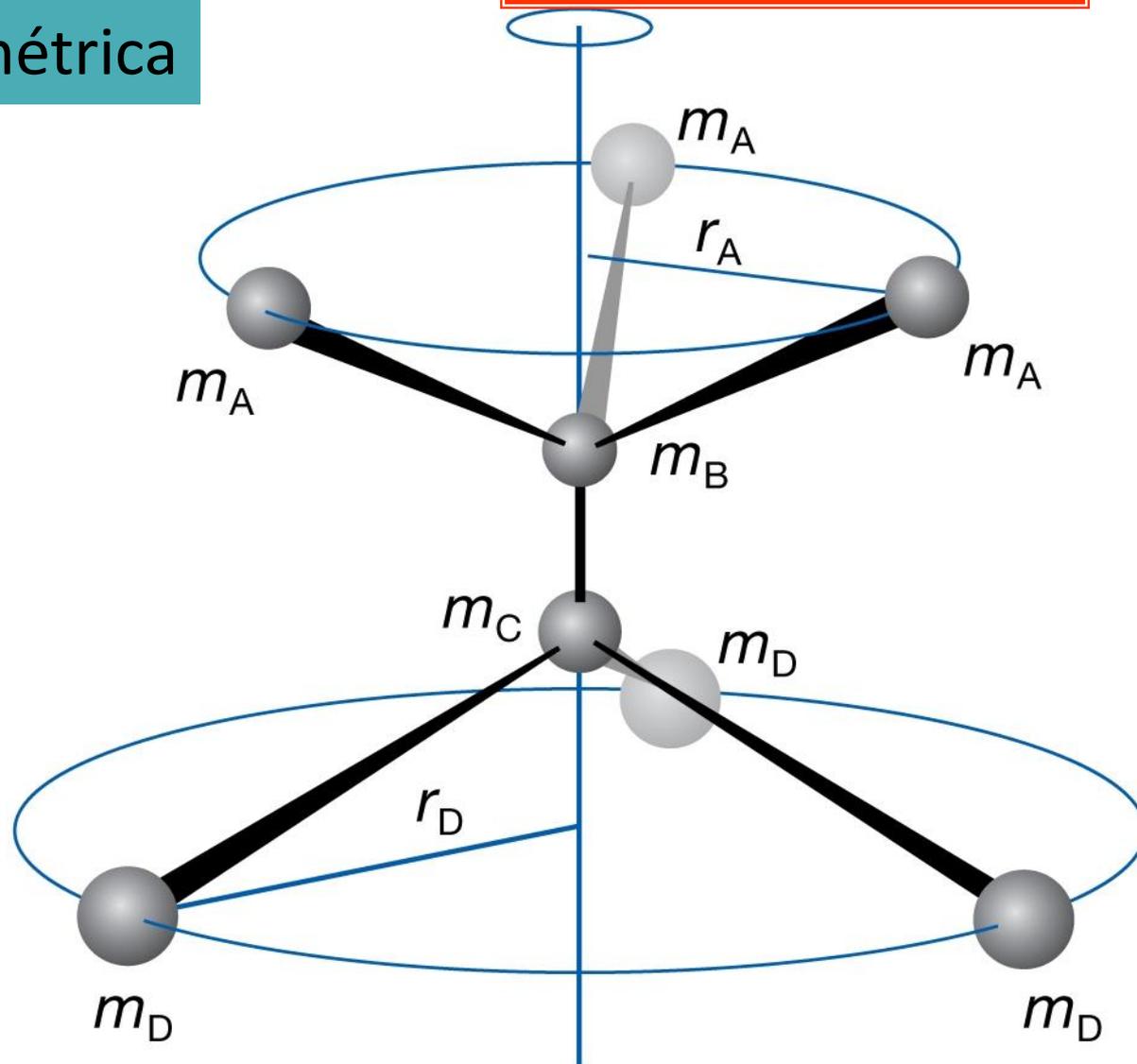


**Constante rotacional**

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<sup>a</sup>

1. Diatomic molecule



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

2. Triatomic linear rotors

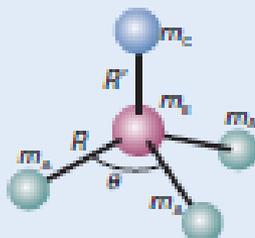


$$I = m_a R^2 + m_c R'^2 - \frac{(m_a R - m_c R')^2}{m}$$



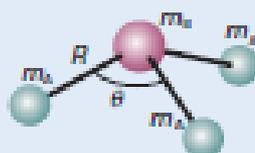
$$I = 2m_a R^2$$

3. Symmetric rotors



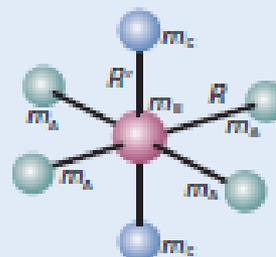
$$I_y = 2m_a(1 - \cos\theta)R^2$$

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



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

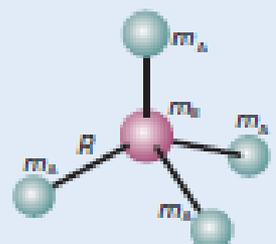
$$I_x = m_a(1 - \cos\theta)R^2 + \frac{m_a m_b}{m}(1 + 2\cos\theta)R^2$$



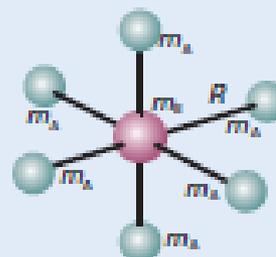
$$I_y = 4m_a R^2$$

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

4. Spherical rotors



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



$$I = 4m_a R^2$$

<sup>a</sup> 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:

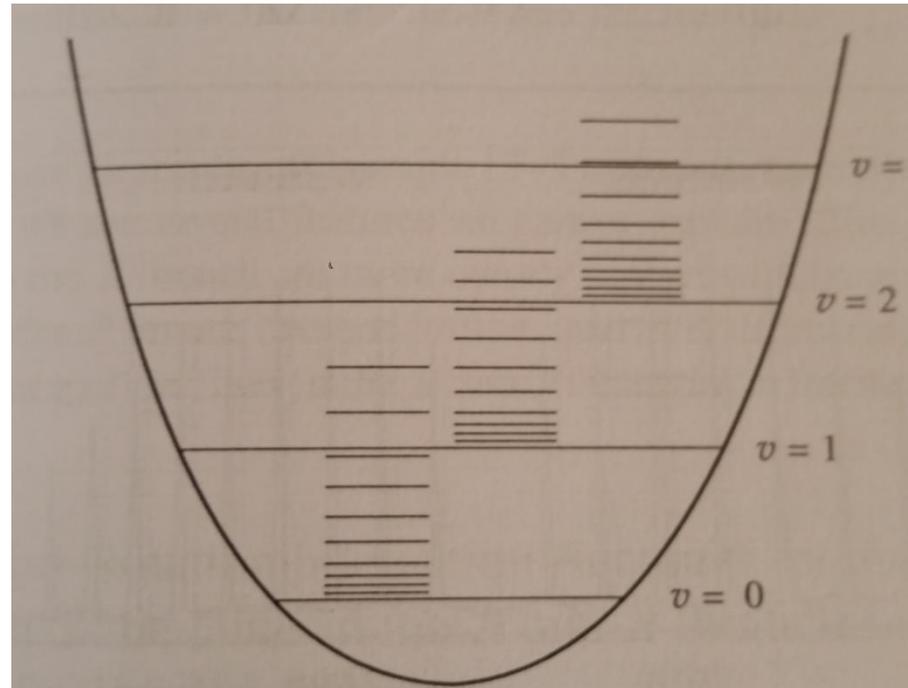
$$\nu \sim \rightarrow 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

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

Regra de seleção (absorção)

$$\Delta\nu = +1$$

$$\Delta J = \pm 1$$



Para:  $\Delta J = +1$

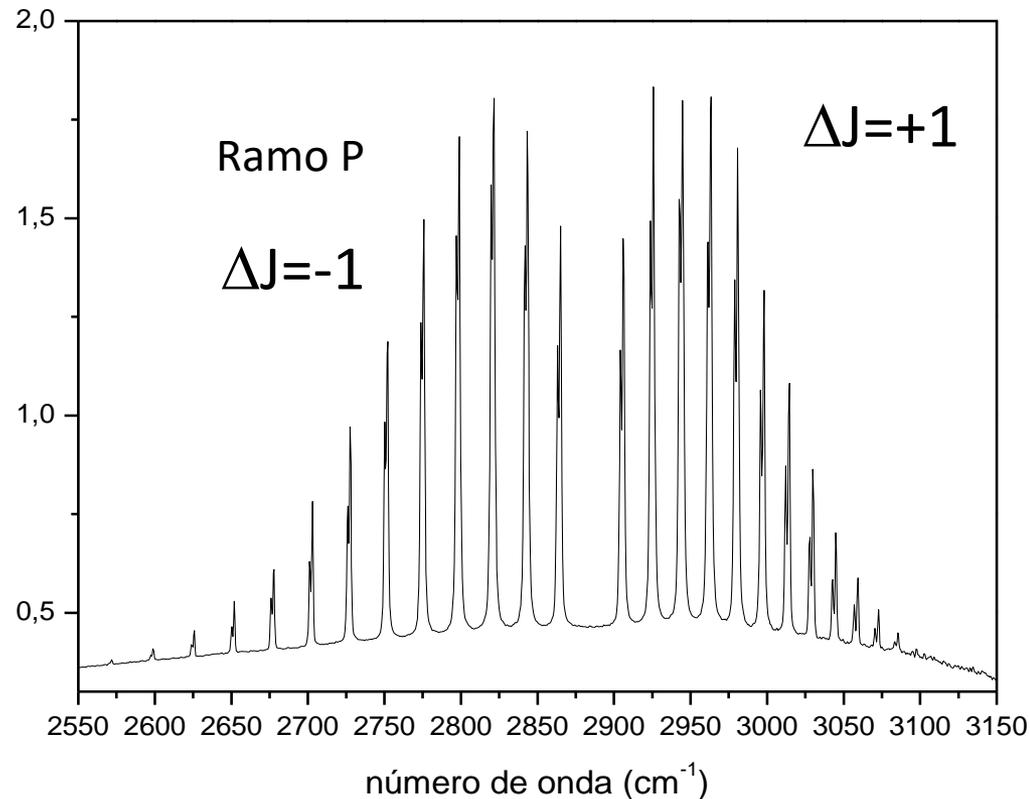
$$\begin{aligned}\tilde{E}_{g+1,J+1} - \tilde{E}_{g,J} &= \left(g + \frac{3}{2}\right)\tilde{\nu} + \tilde{B}(J+1)(J+2) - \left(g + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \tilde{B}J(J+1) \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1)\end{aligned}$$

Para:  $\Delta J = -1$

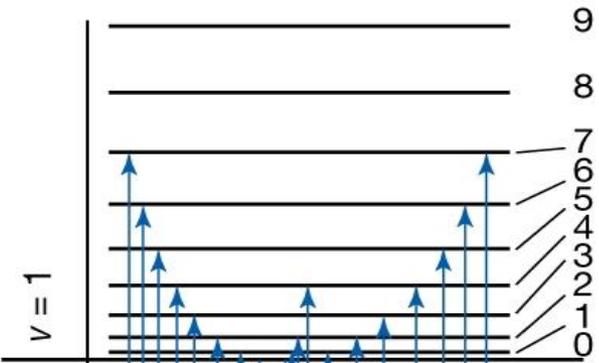
$$\tilde{E}_{g+1,J-1} - \tilde{E}_{g,J} = \tilde{\nu} + 2\tilde{B}J$$

Ramo P  $\rightarrow$  Linhas mais espaçadas com diminuição da frequência

Ramo R  $\rightarrow$  Linhas menos espaçadas com aumento da frequência

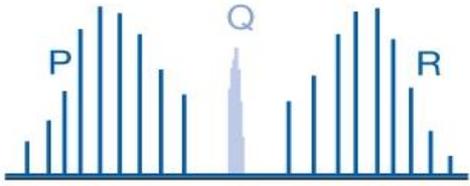
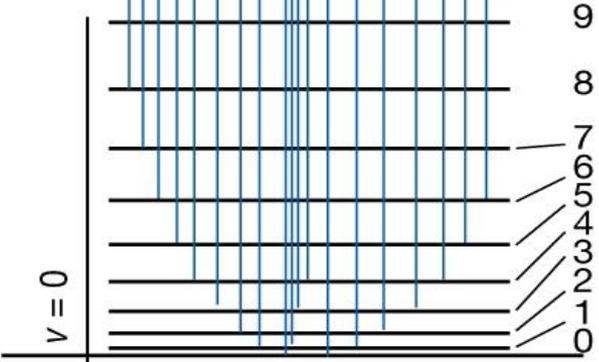


estado vibracional  
excitado



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:

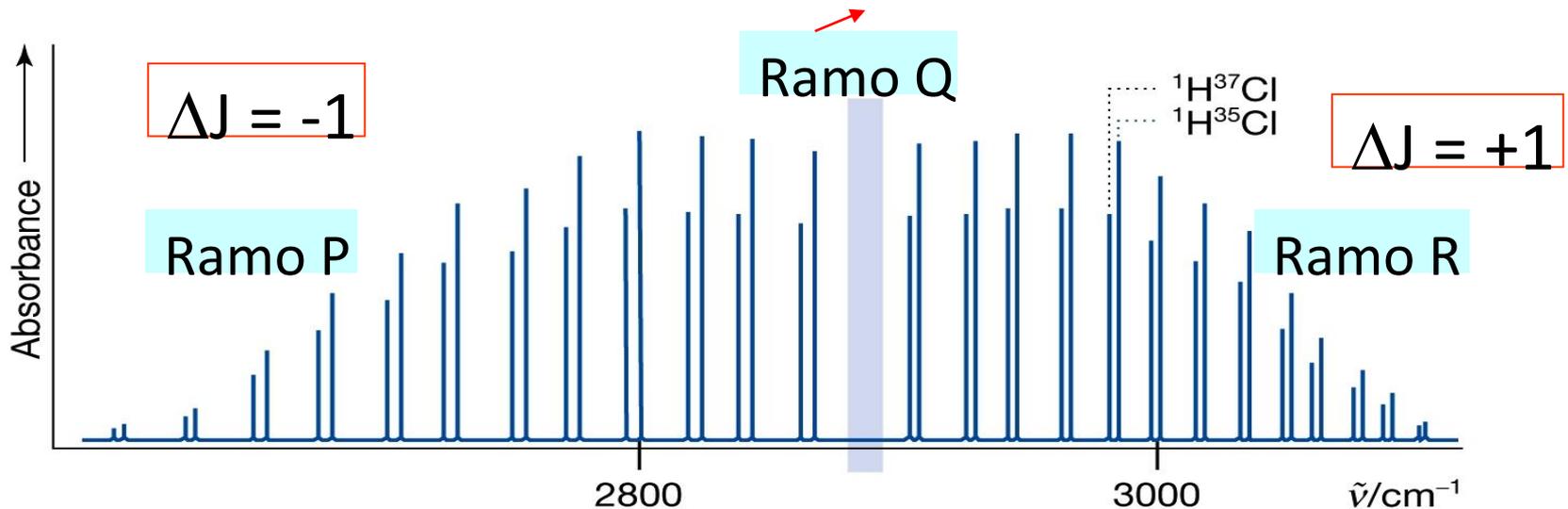
Para:  $\Delta J = +1$  (Ramo R)

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

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  $\nu$ ,  $B_1 < B_0$  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:

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

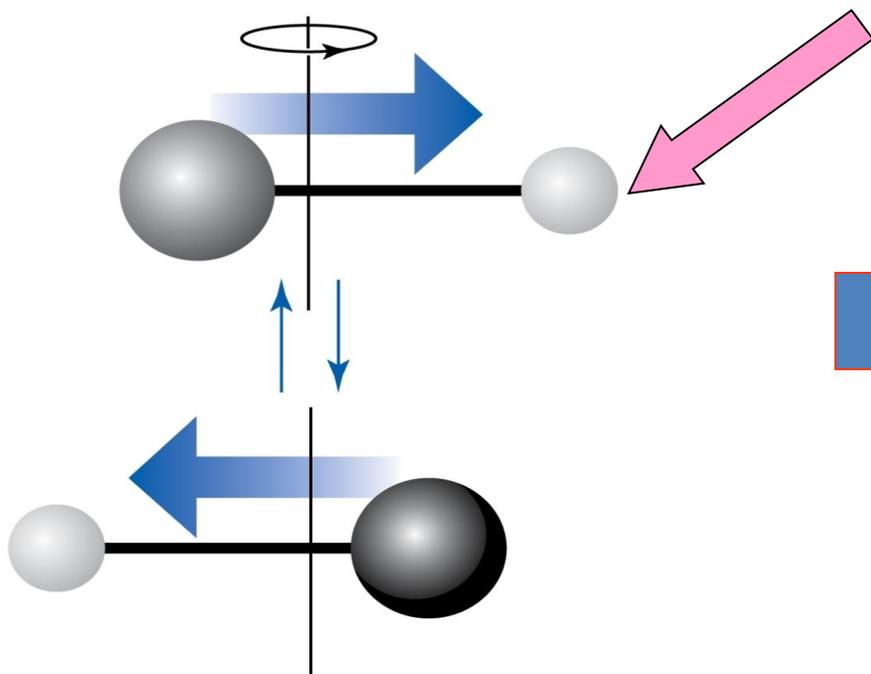
Calcule  $B_0$  e  $B_1$ , também  $R_e$  para  $v=0$  e  $v=1$  para HI, a partir das posições das primeiras linhas de seu espectro roto-vibracional. A massa reduzida desta molécula é  $1,66 \times 10^{-27}$  kg.

Linha	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
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  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ .

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  $J \rightarrow J+1$

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

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

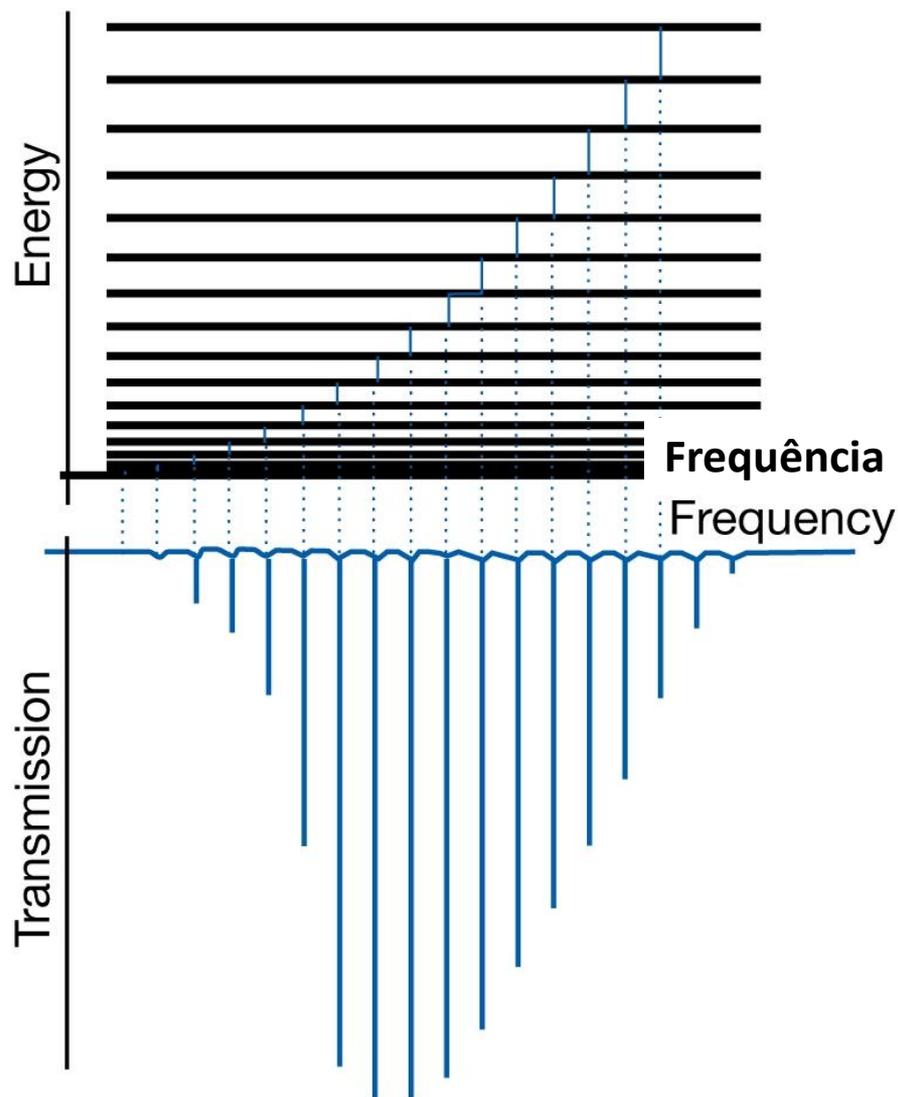
$D \ll B$

exemplo:

**HCl:**

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

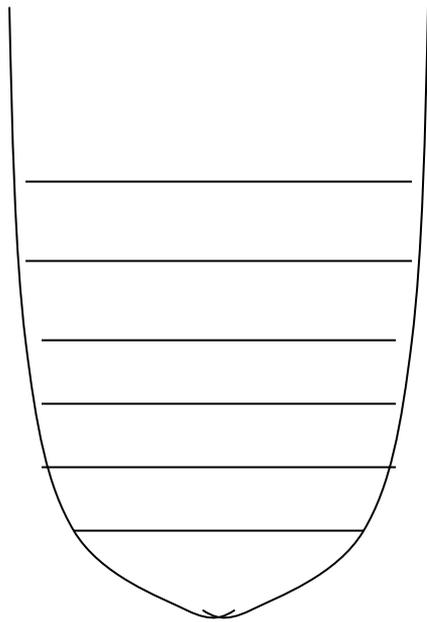
$$D = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$



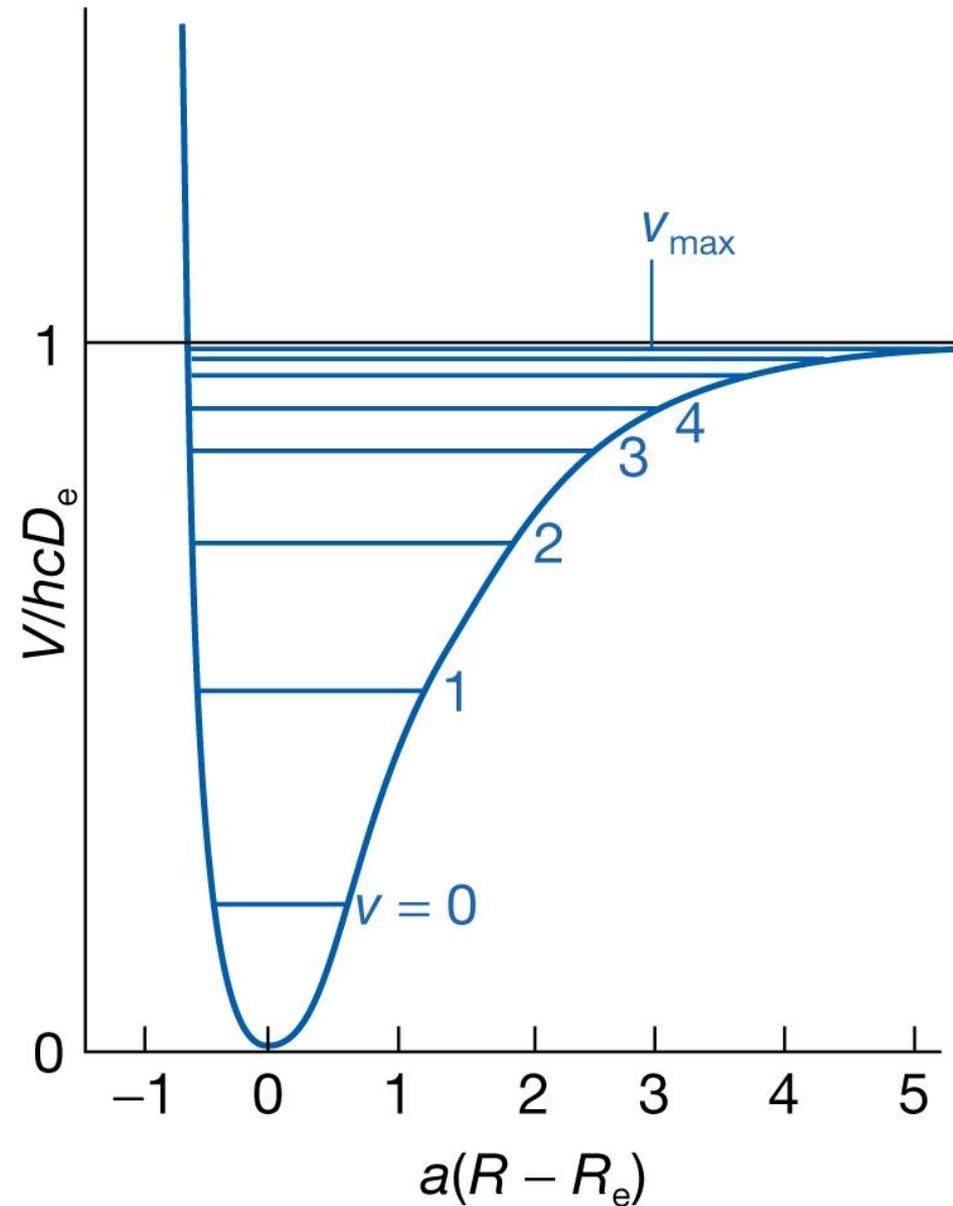
Harmônico:

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

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  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ .

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

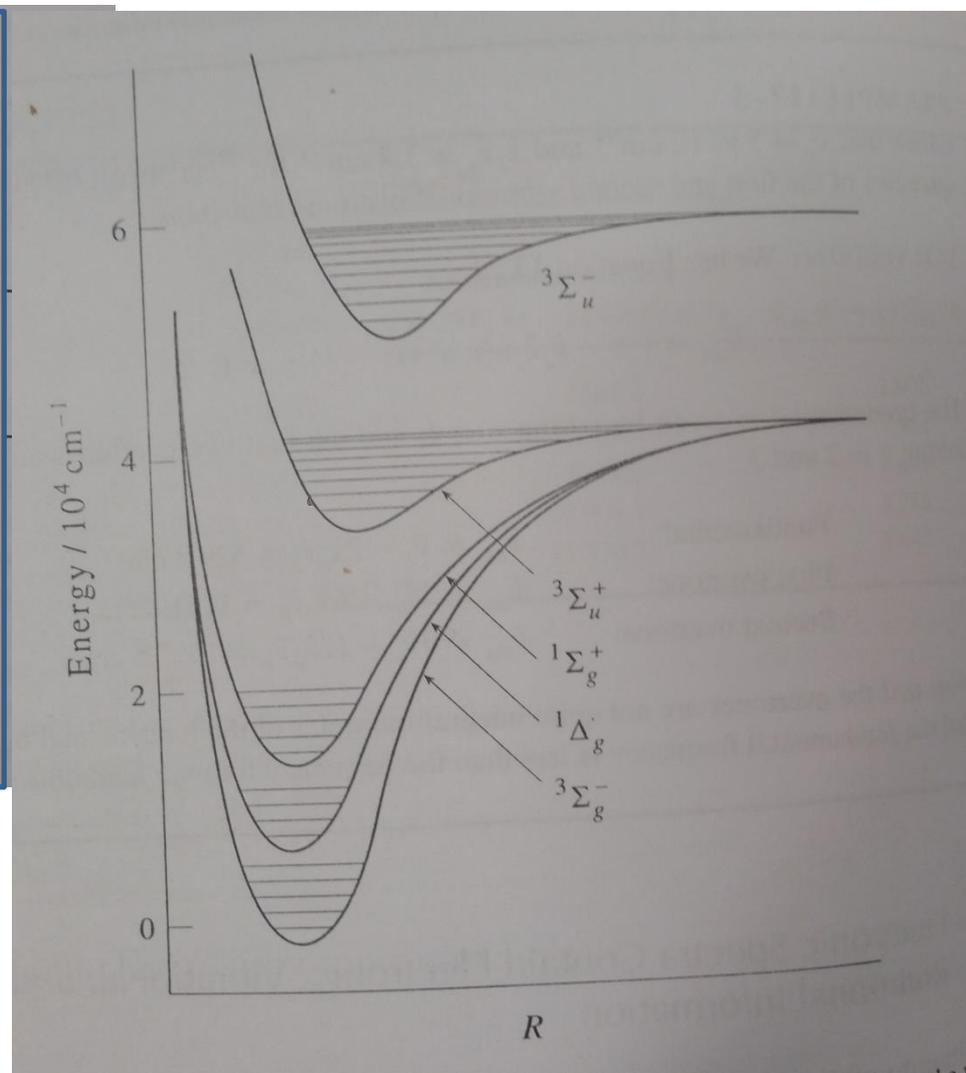
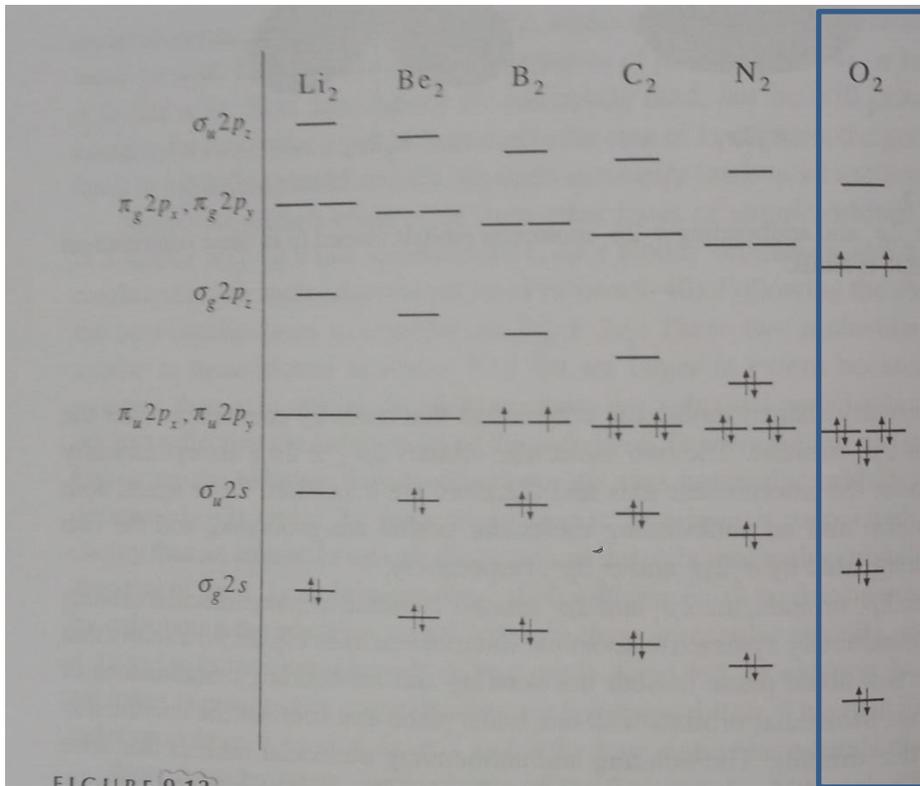


Distorção  
centrífuga



Acoplamento  
roto-vibracional

# Espectros eletrônicos contêm informações eletrônicas, vibracionais e rotacionais



Curvas de energia potencial associadas com os diferentes estados eletrônicos para O<sub>2</sub>

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*