

# Aula 35

**Espectroscopia Rotacional**

**Espetroscopia Rotacional** A energia necessária para alterar o estado rotacional das moléculas é, como vimos, muito pequena. Por isso, a radiação absorvida ou emitida no decurso de uma alteração de estado rotacional de uma molécula situa-se na zona das microondas com comprimentos de onda da ordem de 0.1-1.0 cm e frequências próximas de 10 GHz. A espectroscopia rotacional é, por isso designada por **espectroscopia de microondas**. É particularmente adequada para estudar moléculas em fase gasosa, pois é nessa fase que elas rodam livremente.

## **Importância**

A espectroscopia rotacional fornece informação muito precisa sobre a estrutura de moléculas em fase gasosa. As transições rotacionais contribuem também para os espectros vibracionais e eletrónicos e são muito usados para estudar reações em fase gasosa como as que ocorrem na atmosfera.

## **Ideia central**

A análise de espectros rotacionais permite obter ângulos e comprimentos de ligação de moléculas em fase gasosa.

## **Estratégia geral para discutir espectros moleculares e a informação neles contidas**

A estratégia geral para interpretar espectros moleculares envolve essencialmente os seguintes passos:

- (a) Encontrar expressões para os níveis de energia das moléculas, a partir das quais é possível obter um diagrama de estados de energia.
- (b) Aplicar as regras de seleção para encontrar as transições permitidas entre estados.
- (c) Prever a população dos estados com base na distribuição de Boltzmann e a partir daí identificar as transições permitidas que devem aparecer nos espectros, uma vez que para que uma transição seja refletida por uma banda no espectro (i) a população do estado de partida deve ser significativa e (ii) maior que a do estado de chegada.
- (d) A partir das expressões obtidas em (a) calcular a diferença de energia,  $\Delta E$ , entre os estados envolvidos nas transições espectáveis.
- (e) A partir desses valores de  $\Delta E$  e, tendo em conta a relação de Bohr ( $\Delta E = h\nu$ ), calcular as frequências,  $\nu$ , a que devem observar-se bandas no espectro.

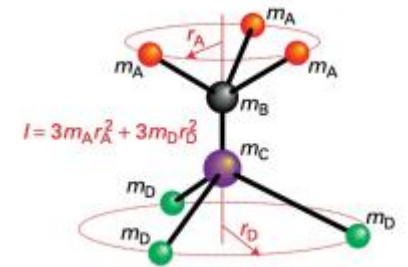
O estudo dos espectros rotacionais permite ilustrar este processo que será depois estendido aos espectros vibracionais e eletrónicos.

## 1. Espectros Rotacionais

No caso da espectroscopia rotacional, o parâmetro chave para aplicar a estratégia anterior é o **momento de inércia**,  $I$ , que foi definido quando do estudo do movimento rotacional pela equação:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (35.1)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $r_i$  a distância deste ao eixo de rotação (Figura 35.1). medida na perpendicular. O momento de inércia depende da massa e da geometria molecular. Como tal, é de esperar que a espectroscopia molecular dê informação sobre distância e ângulos de ligação.



**Figura 35.1** Definição do momento de inércia de uma molécula.

## Cálculo dos níveis de energia

Admite-se em primeira aproximação que as moléculas se comportam de acordo com o modelo do **rotor rígido**. Um rotor rígido é um corpo que não se deforma com a rotação. Isso significa, por exemplo, que, quando a molécula de HCl roda a ligação H–Cl não se distende como resultado da ação da força centrífuga.

Distinguem-se normalmente quatro tipos de rotores rígidos (Figura 35.2):

- **Rotores esféricos** : possuem 3 momentos de inércia iguais.  
Exemplos: CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>.
- **Rotores simétricos**: possuem 2 momentos de inércia iguais.  
Exemplos: NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CN, *trans*-SF<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.
- **Rotores lineares**: possuem 1 momento de inércia (o do eixo molecular) igual a zero.  
Exemplos: CO<sub>2</sub>, HCl, OCS, HC≡CH.
- **Rotores assimétricos**: possuem 3 momentos de inércia diferentes.  
Exemplos: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH.

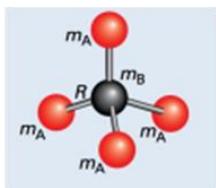
Para obter os níveis de energia rotacionais pode-se:

(a) Resolver a equação de Schrödinger.

(b) É possível, alternativamente:

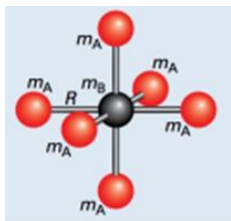
- Partir da expressão clássica que dá a energia de um corpo a rodar.
- Exprimi-la em termos do momento angular.
- Importar as propriedades quânticas do momento angular para as equações clássicas.

## Rotores esféricos



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$

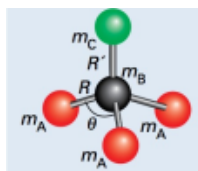
(Exemplos: CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>)



$$I = 4m_A R^2$$

(Exemplo: SF<sub>6</sub>)

## Rotores simétricos

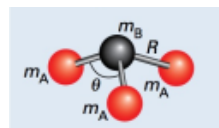


$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A}{m_A + m_B} (m_B + m_C) (1 - 2 \cos \theta) R^2$$

$$+ \frac{m_C}{m_A + m_B} \left[ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R \sqrt{\frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta)} \right] R'$$

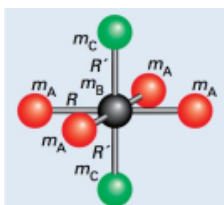
(Exemplos: CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CN)



$$I_{\parallel} = 2m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (1 + 2 \cos \theta) R^2$$

(Exemplo: NH<sub>3</sub>)

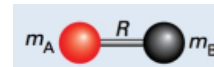


$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

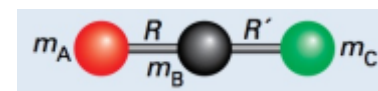
(Exemplo: trans-SF<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)

## Rotores lineares



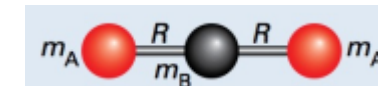
$$I = \mu R^2$$

(Exemplo: HCl, CO)



$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m_A + m_B}$$

(Exemplo: OCS)



$$I = 2m_A R^2$$

(Exemplo: CO<sub>2</sub>)

**Figura 35.2** Diferentes tipos de rotores e expressões para os respectivos momentos de inércia.

A energia de um corpo que roda livremente em torno de três eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  é dada por:

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 \quad (35.2)$$

sendo  $\omega$  a velocidade angular e  $I$  o momento de inércia. Uma vez que, classicamente, o momento angular segundo um eixo  $a$  é  $J_a = I_a \omega_a$  e identicamente para as restantes direções, conclui-se que:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (35.3)$$

Esta é a equação chave que vais ser modificada atendendo às propriedades quânticas do momento angular, para obter os níveis de energia rotacionais.

## Rotores esféricos

Quando os três momentos de inércia são iguais a equação (35.3) reduz-se a:

$$E = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I} \quad (35.4)$$

onde  $J$  é o momento angular total. De acordo com a mecânica quântica:

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (35.5)$$

onde  $J$  no primeiro membro é o número quântico rotacional. Substituindo (35.5) em (35.4) obtém-se:

$$E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (35.6)$$

que dá os valores de energia possíveis para um rotor esférico. A energia é geralmente expressa em termos da constante rotacional  $B$ , tal que:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} \quad (35.7)$$

A constante rotacional é muitas vezes expressa em  $\text{cm}^{-1}$ . Neste caso é representada por  $\tilde{B}$  em que  $\tilde{B} = B/c$  sendo  $c$  a velocidade da luz. Substituindo (35.7) em (35.6) obtém-se:

$$E = hBJ(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (35.8)$$

Com base em (35.8) pode concluir-se que o espaçamento ente níveis rotacionais é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(J) - E(J-1) = hBJ(J+1) - hB(J-1)(J-1+1) \\ &= hB(\cancel{J^2} + J - \cancel{J^2} + J) \end{aligned} \quad (35.9)$$

$$\Delta E = 2hBJ$$

Conclui-se da equação (35.9) que:

- O espaçamento entre níveis rotacionais aumenta à medida que  $J$  aumenta (Figura 35.3).
- Uma vez que  $B$  diminui quando  $I$  aumenta, o espaçamento será menor para moléculas grandes.

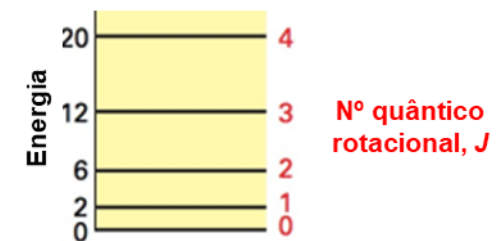


Figura 35.3 Diagrama de níveis de energia rotacional.



## Rotores simétricos

Por um processo semelhante ao anterior é possível concluir que a energia dos rotores simétricos (Figura 35.4) é dada por:

$$E = hBJ(J + 1) + h(A - B)K^2 \quad (35.4)$$

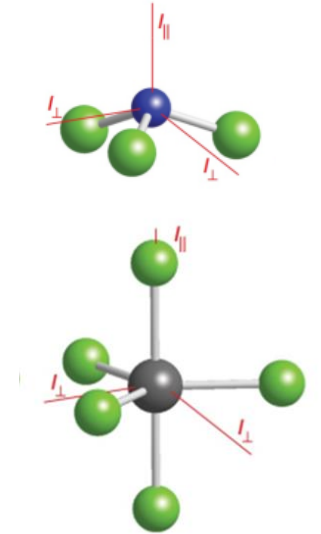
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

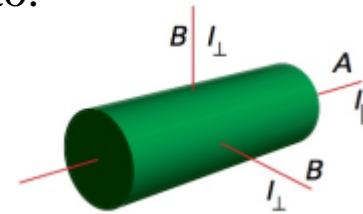
onde  $A$  e  $B$  são duas constantes rotacionais (Figura 35.5). As constantes rotacionais são inversamente proporcionais aos momentos de inércia paralelo  $I_{\parallel}$  e perpendicular  $I_{\perp}$  ao eixo da molécula.

$$A = \frac{\hbar}{4\pi I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi I_{\perp}} \quad (35.5)$$

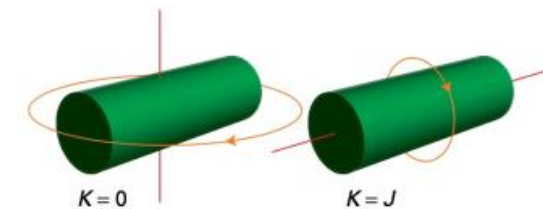
- O número quântico  $K$  dá, através de  $K\hbar$ , a componente do momento angular segundo o eixo molecular (Figura 35.6).
- Quando  $K = 0$  a molécula está a rodar perpendicularmente ao seu eixo. Quando  $K = \pm J$  a molécula está essencialmente a rodar em torno do seu eixo. Valores intermédios de  $K$  correspondem a combinações dos dois modos de rotação.
- O sinal de  $K$  não afeta a energia pois valores de  $K$  simétricos correspondem a diferentes sentidos de rotação e a energia não depende do sentido da rotação.



**Figura 35.4** Os dois momentos de inércia de uma molécula (a) trigonal piramidal e (b) trigonal bipyramidal.



**Figura 35.5** As constantes rotacionais  $A$  e  $B$  para um rotor simétrico



**Figura 35.6** As constantes rotacionais  $A$  e  $B$  para um rotor simétrico

## Rotores lineares

Para um rotor linear a rotação dá-se apenas em torno de eixos perpendiculares ao eixo da molécula, sendo os momentos de inércia idênticos para estes e nulo para o eixo molecular. A equação da energia é, neste caso:

$$E = hBJ(J + 1) \quad J = 0, 1, 2... \quad (35.6)$$

## Distorção centrífuga

Regra geral as moléculas não se comportam como rotores rígidos. Os átomos em rotação estão sujeitos à força centrífuga que tende a distorcer a geometria molecular e a alterar os momentos de inércia.

O efeito da distorção centrífuga sobre uma molécula diatómica provoca um aumento da distância internuclear, aumentando assim o momento de inércia. Como resultado a distorção centrífuga reduz a constante rotacional e, conseqüentemente, os níveis de energia estão mais próximos do que o previsto com base na hipótese do rotor rígido.

Este efeito é normalmente tido em conta de forma empírica, acrescentando um termo subtrativo à expressão da energia:

$$E = hBJ(J + 1) + hDJ^2(J + 1)^2 \quad J = 0, 1, 2... \quad (35.7)$$

O termo  $D$  é a **constante de distorção centrífuga** que é tanto maior quanto mais facilmente a ligação se deforma.

## Regras de seleção

Para uma transição rotacional, o momento de transição é nulo a não ser que:

- **Regra de seleção geral:** a molécula possua momento dipolar permanente.
- **Regra de seleção específica:**  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta K = 0$

A regra de seleção global implica, por exemplo, que as moléculas diatômica homonucleares ou os rotores esféricos, que não possuem momento dipolar não apresentam espectro rotacional.

De acordo com a regra de seleção específica, a variação de energia associada a uma transição  $J+1 \leftarrow J$  é, na aproximação do rotor rígido, dada por:

$$\Delta E = 2hB(J + 1) \quad J = 0, 1, 2... \quad (35.8)$$

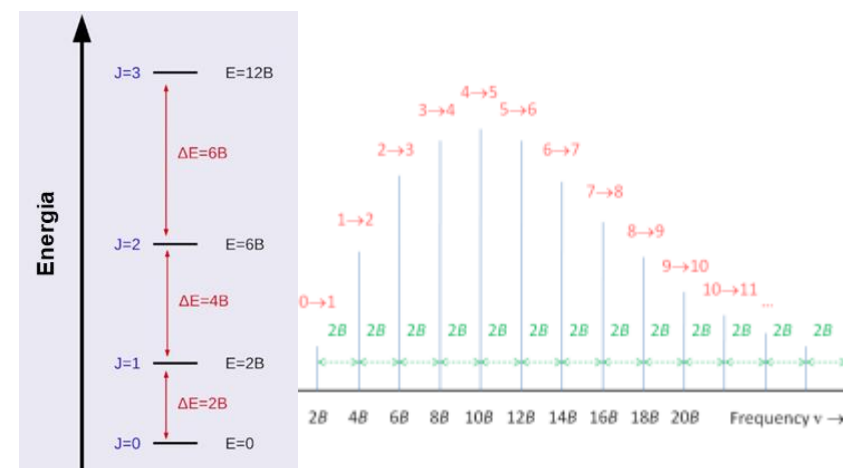
ou, em termos de frequência por:

$$\nu = 2B(J + 1) \quad J = 0, 1, 2... \quad (35.8)$$

- O espectro rotacional consiste, assim, numa série de bandas espaçadas de  $2B$ .
- As intensidades relativas destas dependem da importância relativa do processo de absorção estimulada face à emissão estimulada.

O espectro rotacional permite como mencionado obter informação estrutural:

- A medida do espaçamento entre bandas permite obter  $B$ .
- A partir de  $B$  é possível obter  $I$ .
- Como as massas dos átomos são conhecidas é simples determinar por este processo o comprimento de ligação de uma molécula diatômica heteronuclear.



**Figura 35.7** O espectro rotacional corresponde a uma série de bandas espaçadas de  $2B$ .

## Populações de estados

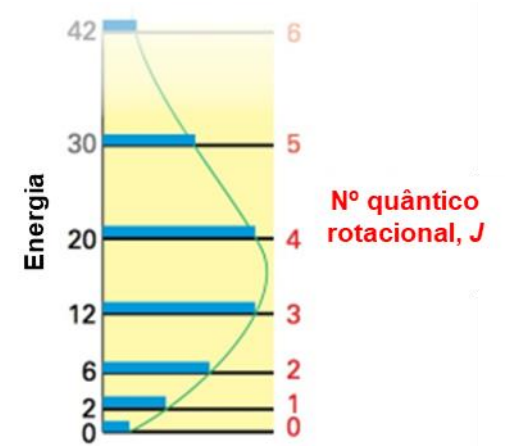
As intensidades relativas das bandas correspondentes a transições rotacionais dependem das populações dos diferentes estados. No caso de um rotor linear a razão de populações correspondentes a um estado  $J$ ,  $N_j$ , e ao estado fundamental ( $J = 0$ ),  $N_0$ , é dada por:

$$\frac{N_j}{N_0} = 2(J + 1)e^{-\frac{hBJ(J+1)}{kT}} \quad J = 0, 1, 2... \quad (35.9)$$

A Figura 35.8 mostra como é esta razão varia com o número quântico  $J$ . Verifica-se que passa por um máximo, correspondendo o nível mais populado ao número quântico:

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hB}} - \frac{1}{2} \quad (35.10)$$

É de esperar que o espetro de absorção reflita esta distribuição de intensidades.



**Figura 35.8** Populações relativas dos estados em equilíbrio térmico para os níveis de energia rotacional de um rotor linear.

## Problema 11B.1 (p. 460) p

Calcule a constante rotacional  $B$  para a molécula  $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ , sabendo que  $m(^2\text{H}) = 2.0141m_u$  e  $m(^{35}\text{Cl}) = 34.969m_u$  e que o comprimento da ligação H–Cl é  $R = 127.4$  pm. Calcule ainda o valor  $\tilde{B}$  da constante em  $\text{cm}^{-1}$ .

A constante rotacional de uma molécula linear está relacionada com o momento de inércia através de:

$$B = \frac{\hbar^2}{4\pi I}$$

O momento de inércia é, por sua vez, dado por:

$$I = \mu R^2$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida:

$$\mu = \frac{m(^2\text{H})m(^{35}\text{Cl})}{m(^2\text{H}) + m(^{35}\text{Cl})}$$

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{(2.0141m_u) \times (34.969m_u)}{(2.0141m_u) + (34.969m_u)} = 1.904m_u \\ &= (1.904) \times (1.661 \times 10^{-27}) \\ &= 3.162 \times 10^{-27} \text{ kg}\end{aligned}$$

$$I = (3.162 \times 10^{-27})(1.274 \times 10^{-10}) = 5.133 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$B = \frac{(6.626 \times 10^{-34})}{8\pi^2 \times (5.133 \times 10^{-47})} = 1.635 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{B} = \frac{B}{c} = \frac{1.635 \times 10^{11}}{2.998 \times 10^8} = 545.4 \text{ m}^{-1} = 5.454 \text{ cm}^{-1}$$