

# Aula 36-37

**Espectroscopia Vibracional**

**Espetroscopia Vibracional** A energia necessária para alterar o estado vibracional de uma molécula situa-se na zona dos infravermelhos. A espectroscopia vibracional é, por isso, vulgarmente designada por **espectroscopia de infravermelhos**. Todas as moléculas são capazes de vibrar e, moléculas complicadas, como as proteínas, podem vibrar de milhares de formas diferentes, torcendo, esticando e dobrando diferentes regiões da sua estrutura.

## **Importância**

A espectroscopia vibracional fornece informação sobre a identidade das moléculas e a flexibilidade das suas ligações. É uma ferramenta analítica muito importante.

## **Ideia central**

O espectro vibracional de uma molécula pode ser interpretado usando o modelo do oscilador harmónico linear, com modificações que dão conta da dissociação de ligações e do acoplamento dos movimentos vibracional e rotacional.

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

A estratégia geral para interpretar espectros vibracionais é idêntica à descrita para os espectros rotacionais:

- (a) Encontrar expressões para os níveis de energia das moléculas.
- (b) Aplicar as regras de seleção para identificar as transições entre estados que são permitidas.
- (c) Calcular a população dos estados com base na distribuição de Boltzmann.
- (d) Prever a forma do espectro.

## 2. Moléculas diatómicas

### Oscilador Harmónico Linear

#### Cálculo dos níveis de energia vibracionais

Para obter uma expressão para os níveis de energia vibracionais é necessário resolver a equação de Schrödinger. A equação de Schrödinger que descreve o movimento de dois átomos de massa  $m_1$  e  $m_2$ , sujeitos a um potencial  $V$ , é:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E_v\psi \quad (36.1)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida da molécula e  $E_v$  a energia vibracional total do sistema:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (36.2)$$

Para resolver a equação (36.1) e obter  $E_v$ , é necessário encontrar uma expressão que traduza o modo como a energia potencial,  $V$ , varia com o deslocamento  $x$ . A expressão mais simples corresponde ao modelo do **oscilador harmónico linear**.

O oscilador harmónico linear é um modelo onde se admite que a força de restituição,  $F$ , é proporcional ao deslocamento,  $x$ :

$$F = -kx \quad (36.3)$$

Nesta equação  $k$  é chamada constante de força, que é uma medida da maior ou menor flexibilidade da ligação.. A força de restituição está relacionada com a energia potencial através de:

$$F = -\frac{dV}{dx} \quad (36.4)$$

De (36.3) e (36.4) vem:

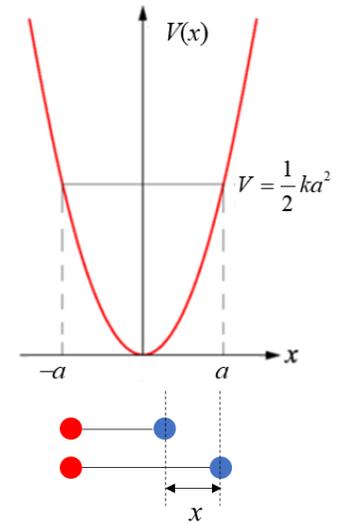
$$dV = -Fdx = kxdx \quad (36.5)$$

$$\int_0^V dV = k \int_0^x xdx$$

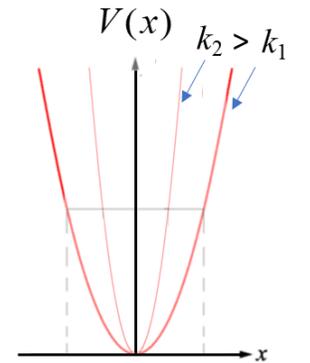
$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (36.6)$$

Esta é a equação chave, que deve ser substituída na equação de Schrödinger, quando se usa o modelo do oscilador harmónico linear. Indica que se este modelo for assumido, a variação da energia potencial com o deslocamento dos átomos tem a forma de uma parábola, tal como ilustrado na Figura 36.1.

A equação (36.6) permite também concluir que quanto maior a constante de força (i.e. quanto mais difícil for a extensão ou contração da ligação isto é quanto mais rígida for a ligação) mais estreita é a parábola (Figura 36.2).



**Figura 36.1** Energia potencial para uma molécula diatómica que se comporta como um oscilador harmónico linear e definição do deslocamento  $x$ .



**Figura 36.2** Quanto mais rígida a ligação, maior a constante de força,  $k$ , e mais estreita a parábola que descreve a variação da energia potencial com o deslocamento  $x$ .

Resolvendo a equação de Schrödinger obtém-se a expressão que dá a energia dos níveis vibracionais:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2 \dots) \quad (36.7)$$

onde  $\nu$  é o número quântico vibracional e  $\nu$  a frequência vibracional dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (36.8)$$

Esta equação é muito importante, pois liga a constante de força às frequências vibracionais, que podem ser determinadas experimentalmente. Assim, uma vez que para uma dada molécula a massa reduzida é facilmente calculável, conhecendo as frequências vibracionais podem determinar-se constantes de força e a partir de constantes de força podem prever-se frequências vibracionais.

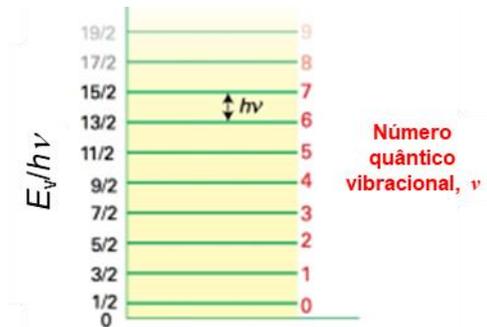
As frequências vibracionais são habitualmente expressas em números de onda,  $\tilde{\nu}$ , dados em  $\text{cm}^{-1}$ . É, por isso, conveniente reescrever a equação (36.7) na forma:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu} \quad (v = 0, 1, 2 \dots) \quad (36.9)$$

onde  $c$  representa a velocidade da luz e  $\tilde{\nu} = \nu/c$ . Com base na equação (36.7) pode concluir-se que as diferenças de energia,  $\Delta E_v$ , correspondentes a transições entre níveis consecutivos  $v+1 \leftarrow v$  são dadas por:

$$\Delta E_v = \left( v + 1 + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left( \cancel{v} + 1 + \frac{1}{2} - \cancel{v} - \frac{1}{2} \right) h\nu \Rightarrow \Delta E = h\nu \quad (36.10)$$

donde se conclui que os níveis de energia estão igualmente espaçados, sendo o espaçamento igual a  $h\nu$  (Figura 36.3).



**Figura 36.3** Níveis de energia para um oscilador harmónico linear

## Regras de seleção

Tendo por base o modelo do oscilador harmónico linear, as regras de seleção para transições vibracionais estabelecem que, uma transição será permitida (momento de transição não nulo) se:

- **Regra de seleção geral:** Houver uma variação de momento dipolar quando a transição ocorre.
- **Regra de seleção específica:**  $\Delta v = \pm 1$  ( $\Delta v = 1$  corresponde à absorção e  $\Delta v = -1$  à emissão).

## Populações de estados

Os espectros de infravermelho mais comuns são traçados na gama  $\tilde{\nu} = 500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Atendendo a que, como vimos, a razão de população entre estados é dada por:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT} = e^{-hc\tilde{\nu}/kT} \quad (36.11)$$

vem:

$$\frac{N'}{N} = \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (2.998 \times 10^8)}{(1.38 \times 10^{-23})(298.15)} \tilde{\nu}\right]$$

$\tilde{\nu} = 5.0 \times 10^4 \text{ m}^{-1} \Rightarrow N'/N = 9 \times 10^{-2}$   
 $\tilde{\nu} = 4.0 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \Rightarrow N'/N = 4 \times 10^{-9}$

Conclui-se, assim, que, nesta gama do infravermelho as moléculas estão praticamente todas no estado vibracional de mais baixa energia (estado fundamental). Assim, tendo em conta a razão de populações e a regra de seleção específica ( $\Delta v = \pm 1$ ), o modelo do oscilador harmónico linear prevê que os espectros de absorção de moléculas diatómicas no infravermelho, à temperatura ambiente, correspondem, essencialmente, a transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Esta transição, que se representa por  $1 \leftarrow 0$ , designa-se por **transição fundamental**.

## Oscilador Anarmónico Linear

Para valores elevados de energia a força de restituição deixa de ser proporcional ao deslocamento e o movimento não é harmónico (é anarmónico).

Uma parábola não descreve convenientemente a energia potencial de vibração de uma molécula diatómica para energias elevadas, uma vez que não contempla a sua dissociação em dois átomos separados.

Essa descrição pode, no entanto, ser realizada usando uma função conhecida por **curva de Morse** (Figura 36.4):

$$V = D_e (1 - e^{-ax})^2 \quad (36.12)$$

sendo  $D_e$  a profundidade do fosso de potencial, que é uma medida da energia de dissociação da molécula, e:

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad (36.13)$$

onde  $k$  representa a constante de força.

Resolvendo a equação de Schrödinger com base na equação (36.12) obtém-se a expressão que dá a energia dos níveis vibracionais para um **oscilador anarmónico linear**:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu x_e \quad (v = 0, 1, 2 \dots v_{\max}) \quad (36.14)$$

onde  $v$  é o número quântico vibracional,  $\nu$  a frequência vibracional e  $x_e$  representa a constante de anarmonicidade, que é adimensional. Neste caso, o número de níveis de energia previsto é finito terminando no número quântico  $v_{\max}$  a partir do qual a molécula se dissocia.

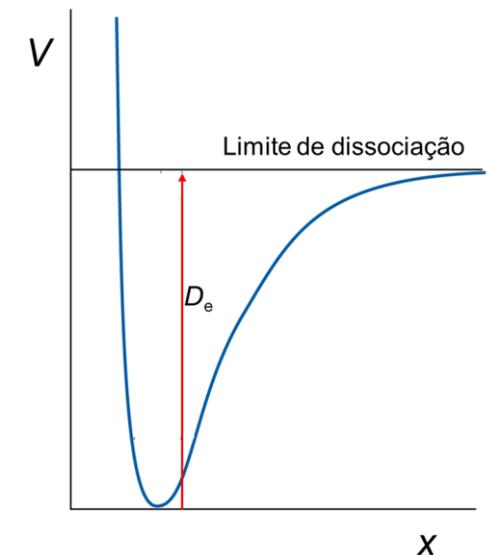


Figura 36.4 Curva de Morse

Com base na equação (36.14) pode concluir-se que as diferenças de energia,  $\Delta E_\nu$ , correspondentes a transições entre níveis consecutivos  $\nu+1 \leftarrow \nu$  são dadas por:

$$\begin{aligned} \Delta E_\nu &= \left( \nu + 1 + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( \nu + 1 + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu x_e - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu + \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu x_e \\ &= \left( \cancel{\nu} + 1 + \frac{1}{2} - \cancel{\nu} - \frac{1}{2} \right) h\nu - \left[ \left( \nu + \frac{3}{2} \right)^2 - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] h\nu x_e \\ &= h\nu - \left( \cancel{\nu^2} + 3\nu + \frac{9}{4} - \cancel{\nu^2} - \nu - \frac{1}{4} \right) h\nu x_e \Rightarrow \boxed{\Delta E_\nu = h\nu - 2h\nu x_e (\nu + 1)} \quad (36.15) \end{aligned}$$

A equação (36.15) mostra que o espaçamento entre níveis diminui à medida que o número quântico vibracional aumenta (Figura 36.4).

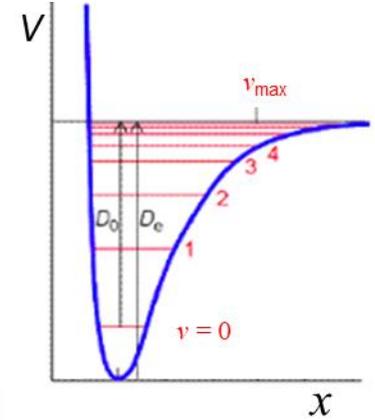
### Regras de seleção e populações de estados

No caso do oscilador anarmónico a regra de seleção geral mantém-se, mas a regra de seleção específica é diferente da associada ao oscilador harmónico:

- **Regra de seleção geral:** Deve haver uma variação de momento dipolar quando a transição ocorre.
- **Regra de seleção específica:** Todos os valores de  $\Delta\nu$  são permitidos.

Se a anarmonicidade for pequena as transições para as quais  $\Delta\nu > 1$  são apenas ligeiramente permitidas, isto é, o seu momento de transição é pequeno e as bandas correspondentes são pouco intensas. A transição dominante é em geral a fundamental uma vez que continua a verificar-se que  $N'/N \sim 0$ .

A anarmonicidade permite explicar o aparecimento no espectro de bandas correspondentes a transições  $2 \leftarrow 0$  ( $\Delta\nu = 2$ ),  $3 \leftarrow 0$  ( $\Delta\nu = 3$ ), etc, que são proibidas pela regra de seleção do oscilador harmónico ( $\Delta\nu = \pm 1$ ). Estas transições chamam-se **harmónicos**.



**Figura 36.4** Curva de Morse sobreposta aos níveis de energia do oscilador anarmónico linear

## Espetro de rotação-vibração

Com aparelhos de elevada resolução pode verificar-se que cada banda dum espectro vibracional se decompõe num grande número de bandas. A separação entre elas é da ordem de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Isto sugere que correspondem a a transições rotacionais que acompanham as transições vibracionais.

Tal não é de estranhar uma vez que as alterações das distâncias internucleares de equilíbrio associadas às transições vibracionais alteram, também, o momento de inércia da molécula, afetando, conseqüentemente o movimento rotacional.

Combinando os modelos do oscilador harmónico e do rotor rígido é mecânica quântica permite concluir que a energia de uma transição roto-vibracional,  $E_{r-v}$ , é dada por:

$$E_{r-v} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu + hBJ(J + 1) \quad (36.16)$$

Neste caso as regras de seleção impõem:

Para a componente vibracional:

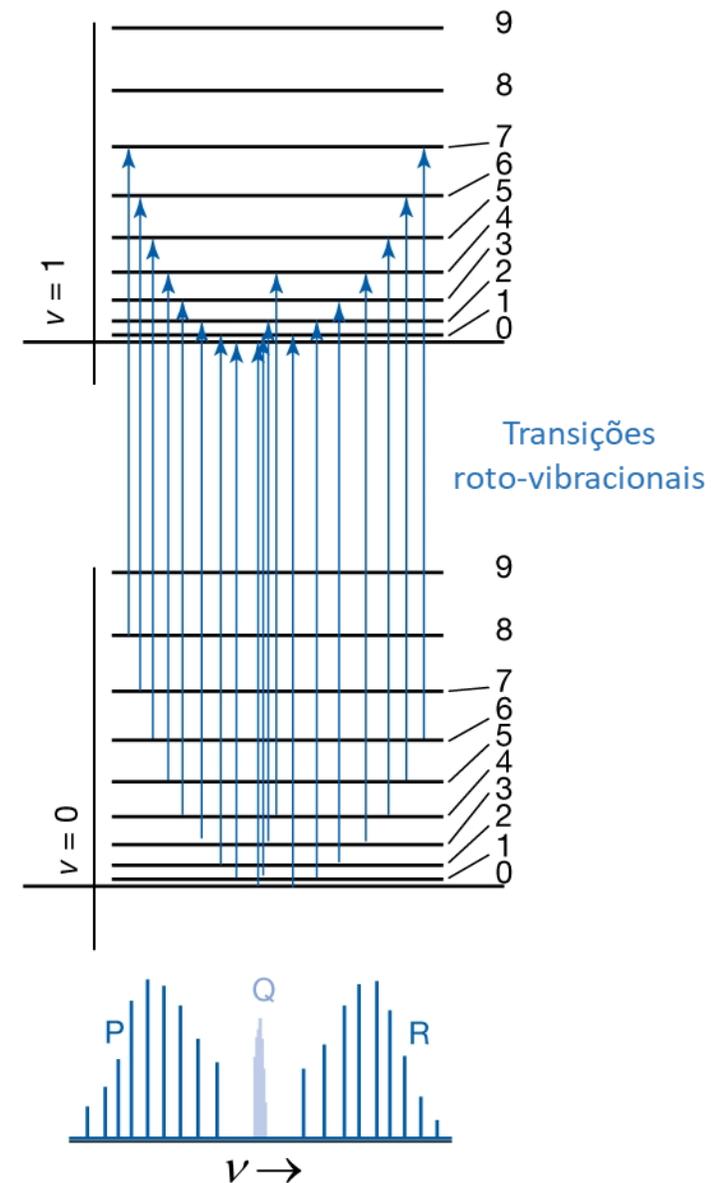
- Deve uma variação de momento dipolar quando a transição ocorre.
- $\Delta v = \pm 1$

Para a componente rotacional:

- $\Delta J = 0, \pm 1$

Quando a transição vibracional  $\nu+1 \leftarrow \nu$  ocorre a variação de  $J$  pode tomar os valores  $\Delta J = -1$ ,  $\Delta J = 0$  ou  $\Delta J = +1$ . As absorções correspondentes a cada um destes valores de  $\Delta J$  constituem um ramo do espectro diferente. Assim, tem-se:

- Ramo *P*:  $\Delta J = -1 \Rightarrow \Delta E_{r-\nu} = h\nu - 2hBJ$
- Ramo *Q*:  $\Delta J = 0 \Rightarrow \Delta E_{r-\nu} = h\nu$
- Ramo *R*:  $\Delta J = +1 \Rightarrow \Delta E_{r-\nu} = h\nu + 2hB(J + 1)$



**Figura 36.5** Transições roto-vibracionais permitidas de acordo com o modelo que combina o oscilador harmônico linear e o rotor-rígido.

### 3. Moléculas poliatômicas

#### Modos normais de vibração

Numa molécula diatômica há apenas um modo de vibração: a extensão e a compressão da ligação.

Numa molécula poliatômica há vários modos de vibração pois os diversos comprimentos e ângulos de ligação podem sofrer alterações. A descrição das vibrações em moléculas poliatômicas pode ser efetuada com base nos chamados **modos normais de vibração**. Estes correspondem a movimentos síncronos dos átomos oscilando com uma frequência fixa cuja combinação permite reproduzir todos os movimentos vibracionais possíveis de uma molécula. São o análogo dos vetores base que se usam para representar um vetor com qualquer orientação num espaço tridimensional.

#### Número de modos normais de vibração

É pois necessário identificar quantos modos de vibração,  $n_{\text{vib}}$ , uma molécula constituída por  $N$  átomos possui.

Isso pode ser efetutado com base no seguinte raciocínio:

- Durante uma vibração, cada átomo pode sofrer deslocamentos segundo os 3 eixos cartesianos ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ).
- Consequentemente, para uma molécula constituída por  $N$  átomos, o número total desses deslocamentos é  $3N$ .
- 3 deles correspondem a um movimento concertado de todos os átomos numa segundo um dos eixos, ou seja a movimentos de translação.
- No caso de moléculas não lineares, 3 outros correspondem às rotações da molécula em torno dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . No caso de moléculas lineares apenas há a considerar 2 graus de liberdade rotacionais uma vez que a rotação da em torno do eixo molecular não altera a configuração da molécula.
- Logo, o número de modos normais de vibração será  $n_{\text{vib}} = 3N - 3 - 3$  para moléculas não lineares e  $n_{\text{vib}} = 3N - 3 - 2$  para moléculas lineares. Ou seja:

$$\text{Moléculas não lineares: } n_{\text{vib}} = 3N - 6$$

$$\text{Moléculas lineares: } n_{\text{vib}} = 3N - 5$$

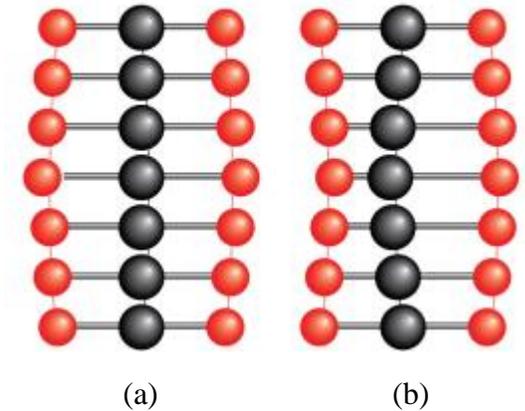
## Descrição dos modos normais de vibração

Conforme acima mencionado, todos os movimentos vibracionais de uma molécula, por mais complicados que sejam, podem ser representados por uma combinação de modos normais.

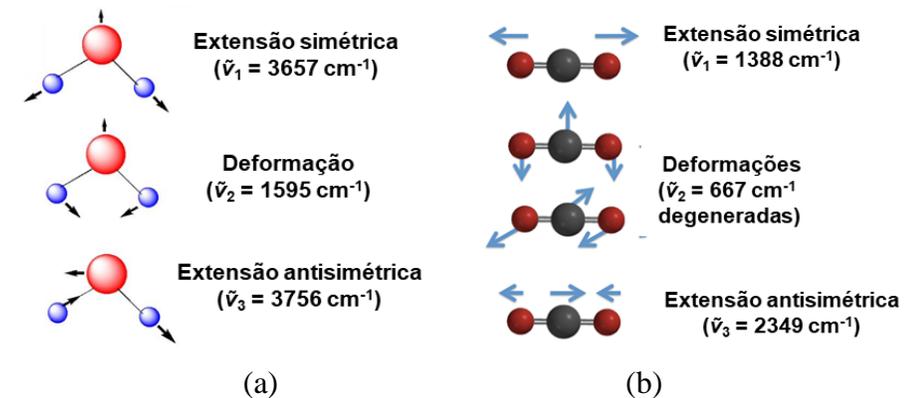
Cada modo normal comporta-se como um oscilador independente, podendo ser excitado por interação com a radiação independentemente dos outros.

A vibração de extensão-compressão no  $\text{CO}_2$  é convenientemente descrita a partir da combinação dos dois modos normais de vibração representados na Figura 36.6: o modo de extensão simétrica (Figura 36.6a) e o modo de extensão antisimétrica (Figura 36.6b).

A forma dos modos normais de vibração pode ser encontrada com base na simetria da molécula e na teoria de grupos. A Figura 36.7 mostra os modos normais de vibração da água e do  $\text{CO}_2$ . Em ambos os casos a molécula é constituída por 3 átomos, mas a água não é linear e, por isso,  $n_{\text{vib}} = 3 \times 3 - 6 = 3$ . A molécula de  $\text{CO}_2$  é linear e, conseqüentemente,  $n_{\text{vib}} = 3 \times 3 - 5 = 4$ .



**Figura 36.6** Transições roto-vibracionais permitidas de acordo com o modelo que combina o oscilador harmônico linear e o rotor-rígido.



**Figura 36.7** Modos normais de vibração (a) da água e (b) do  $\text{CO}_2$ .

## Energias dos modos normais

Os modos normais são a chave para a descrição das vibrações e interpretação dos espectros de moléculas poliatômicas. Conforme atrás mencionado, cada um deles comporta-se como um oscilador harmónico (admitindo que a anarmonicidade é desprezável) independente, sendo as energias correspondentes dadas por uma expressão idêntica à apresentada para as moléculas diatómicas:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Neste caso, a constante de força refere-se à rigidez da deformação global associada a um dado modo normal de vibração. Uma das formas mais adequadas de descobrir quais os modos normais que corresponderão a bandas no espectro de infravermelhos consiste em classificá-los segundo a respetiva simetria e utilizar a Teoria de Grupos para identificar os que são ativos.

Como cada modo normal corresponde a um oscilador independente, possui uma constante de força e um diagrama de energias específico. O espectro é composto por bandas, que aparecem a frequências correspondentes às transições entre níveis de energia dos modos normais permitidas pelas regras de seleção e pela razão de populações.

## Regras de seleção e população de estados

As regras de seleção para transições vibracionais em moléculas poliatômicas são as mesmas definidas para moléculas diatômicas. Admitindo válido o oscilador harmónico linear:

- **Regra de seleção geral:** O movimento associado à excitação de um modo normal dever ser acompanhado por uma variação de momento dipolar.
- **Regra de seleção específica:**  $\Delta v = \pm 1$

Tal como no caso das moléculas A transição dominante é em geral a fundamental uma vez que continua a verificar-se que  $N'/N \sim 0$ .

## Efeitos de anarmonicidade e alargamento de bandas devido à perda da estrutura rotacional

Os espetros de moléculas poliatômicas podem ser bastante complexos devido a efeitos de anarmonicidade e à existência de transições rotacionais a acompanhar as vibracionais.

A anarmonicidade permite o aparecimento de bandas correspondentes a harmónicos, que tornam o espetro mais complexo do que se refletisse apenas uma transição fundamental por cada modo normal.

Muito frequentemente a amostra é sólida ou líquida e as moléculas não podem rodar livremente. Os tempos de vida dos estados excitados rotacionais em sólidos e líquidos são muito curtos e, por isso, as respetivas energias rotacionais são mal definidas. Isso pode conduzir a alargamentos das bandas relacionados com tempo de vida da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Devido a este alargamento, verifica-se uma sobreposição das bandas que constituem a estrutura rotacional de uma banda vibracional e, conseqüentemente, o espetro de infravermelhos de moléculas em fase condensada consiste geralmente em bandas largas, que abrangem toda a gama de frequências correspondente ao espetro roto-vibracional resolvido em fase gasosa.

## Frequências de grupo e identificação de compostos por espectroscopia de infravermelhos

Vários modos normais de vibração de moléculas orgânicas, podem ser essencialmente associados a grupos funcionais específicos. Outros correspondem a vibrações globais da molécula e possuem, geralmente, frequência baixa, ocorrendo para números de onda inferiores a  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Esta zona do espectro que reflete a estrutura global de uma molécula específica é vulgarmente designada por região da **impressão digital da molécula**. A comparação desta zona do espectro para um composto desconhecido com a informação disponível em bibliotecas de espectros é uma ferramenta muito poderosa para confirmar a presença de uma dada substância numa amostra.

As vibrações características de grupos funcionais que ocorrem fora da zona de impressão digital são extremamente úteis para identificar tipos de compostos (e.g. álcool, éter, ácido carboxílico, etc.) A maior parte destas vibrações correspondem a modos de extensão (“stretching”), uma vez que as vibrações de distorção (e.g. dobragem ou torção de ângulos) possuem frequências mais baixas caindo na região da impressão digital.

## Problema 11C.1 (p. 469)

A frequência de vibração do  $^{35}\text{Cl}_2$  é igual a 16.94 THz. Qual a constante de força da ligação?

Neste caso a massa reduzida é:

$$\mu = \frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{m_{\text{Cl}}^2}{2m_{\text{Cl}}} = \frac{1}{2}m_{\text{Cl}} = \frac{1}{2}[34.969 \times (1.66054 \times 10^{-27})] = 2.903 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = 16.94 \text{ THz} = 16.94 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

$$k = (2\pi\nu)^2 \mu = (2 \times 3.1416 \times 16.94 \times 10^{12})^2 \times (2.903 \times 10^{-26}) = 328.9 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} = 328.9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

## Problema 11C.2 (p. 470)

Indique, justificando se as moléculas  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{N}_2\text{O}$   $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$  devem ser ativas no infravermelho?

Moléculas ativas no infravermelho devem possuir modos de vibração que conduzam a alterações de momento dipolar quando uma transição vibracional ocorre.

$\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  não são ativas pois não possuem modos de vibração que conduzam a alterações de momento dipolar

$\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{N}_2\text{O}$   $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$  são ativas pois possuem modos de vibração que conduzem a alterações de momento dipolar.

### Problema 11C.3 (p. 471)

A constante de força do grupo CO existente num dado péptido é  $k_{\text{CO}} = 1.2 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Qual o número de ondas a que este grupo deve absorver no infravermelho?

$$\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{(12.01) \times (16.00)}{(12.01) + (16.00)} \times (1.66054 \times 10^{-27}) = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3.1416} \sqrt{\frac{1.2 \times 10^3}{1.14 \times 10^{-26}}} = 5.10 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{5.10 \times 10^{13}}{2.998 \times 10^8} = 1.7 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \equiv 1700 \text{ cm}^{-1}$$

## Problema 11C.4 (p. 472)

Quantos modos normais de vibração existem (a) no etino ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) e (b) numa proteína com 4000 átomos?

O número de modos normais de vibração é:

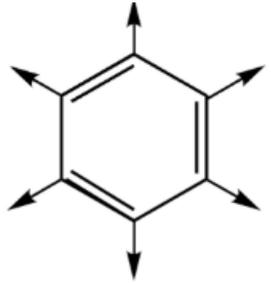
- Moléculas não lineares:  $n_{\text{vib}} = 3N - 6$
- Moléculas lineares:  $n_{\text{vib}} = 3N - 5$

O etino é uma molécula linear composta por 4 átomos. Logo:  $n_{\text{vib}} = 3N - 5 = 3 \times 4 - 5 = 7$

Para uma proteína composta por 4000 átomos tem-se que:  $n_{\text{vib}} = 3N - 6 = 3 \times 4000 - 6 = 11994$

## Problema 11C.5 (p. 473)

Identifique um modo normal de vibração do benzeno que não seja ativo no infravermelho.



O chamado modo de “respiração” do benzeno, em que o anel distende e contrai simetricamente, não é ativo no infravermelho, pois não conduz a uma alteração de momento dipolar.

## Problema 11C.6 (p. 475)

A absorção do  ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$  origina um ramo roto-vibracional  $R$  iniciado em  $\nu = 0$ . Qual o número de onda da banda originada a partir do estado rotacional com  $J = 2$ ? Admita que  $\tilde{\nu}_0 = 2308.09 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tilde{B} = 6.511 \text{ cm}^{-1}$ .

Uma banda no ramo  $R$  num espectro roto-vibracional corresponde a uma transição  $J + 1 \leftarrow J$ , isto é  $\Delta J = +1$ , que é observada para um número de onda dado por:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}(J + 1)$$

Para o  ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ , a banda  $R(2)$ , que corresponde à transição  $\nu = 1 \leftarrow 0$ ,  $J = 3 \leftarrow 2$ , é observada a:

$$\tilde{\nu} = (2308.09) + [2 \times (6.511) \times (2 + 1)] = 2347.16 \text{ cm}^{-1}$$

## **Problema 11C.7 (p. 475)**

Preveja se o modo de extensão do eteno  $C_2H_4$ , em que as ligações C-H distendem e contraem em fase, é ativa no infravermelho.

Não é ativo no infravermelho, pois não conduz a uma alteração de momento dipolar.