

Espectroscopia Vibracional

Belarmino Matsinhe

October 18, 2023



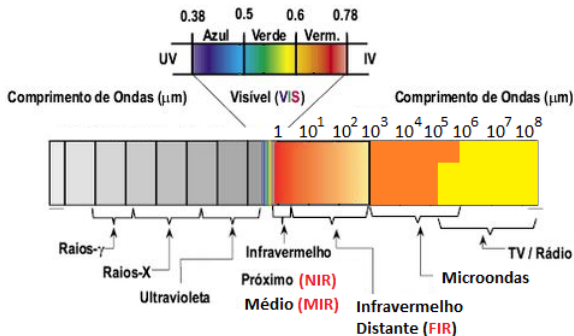
- ① Conceitos gerais;
- ② Vibração de moléculas;
- ③ Espectroscopia vibracional em moléculas diatómicas;
 - Energias dos estados vibracionais (Aproximação harmônica);
 - Regras de seleção para transições vibracionais;
 - Espectros vibracionais de moléculas diatómicas (Aproximação harmônica);
- ④ Espectroscopia vibracional em moléculas diatómicas com aproximação anarmônica;
- ⑤ Espectroscopia vibracional em moléculas poliatômicas;
- ⑥ Espectrômetros de Infravermelho.



O que é espectroscopia vibracional?

Conceitos gerais

Técnica de análise de efeitos resultantes da absorção e emissão da radiação electromagnética que ocorrem com a variação da energia vibracional de uma molécula.



Conceitos gerais

Técnica de análise de efeitos resultantes da absorção e emissão da radiação electromagnética que ocorrem com a variação da energia vibracional de uma molécula.



Aplicações de Espectroscopia Vibracional

- Identificação de moléculas (ou dos grupos funcionais) com base nas vibrações fundamentais características;
- Indústria alimentar (no controle de qualidade);
- Indústria farmacéutica (controle da qualidade e adulterações);
- Indústria de petróleo (Pro-inspeção);

Modos Normais de vibração de Moléculas

Uma molécula constituída por N átomos, possui os seguintes modos normais de vibração:

- Moléculas Lineares: $3N - 5$
- Moléculas não lineares: $3N - 6$

Os modos normais de vibração de moléculas são movimentos puramente vibracionais.

Modos Normais de vibração de Moléculas

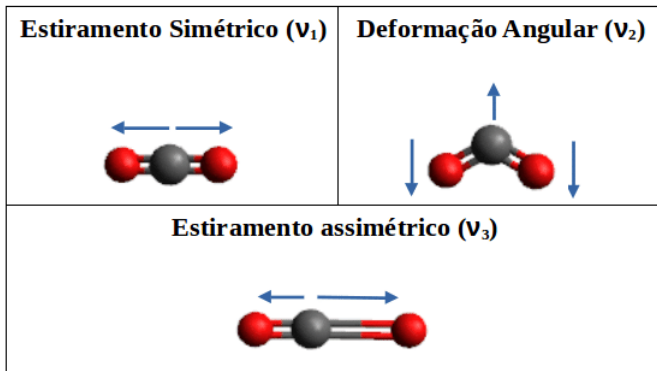


Figure: vibração de moléculas

Modos Normais de vibração de Moléculas

As vibrações moleculares se comportam como oscilações harmônicas ou amortecidas, nas quais o movimento dos átomos é governado pela frequência normal de vibração definida por:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Onde, k é a constante de elasticidade e m é a massa reduzida dos átomos.

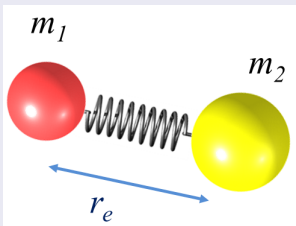
Grandezas de interesse

- Frequência de Vibração;
- Energia absorvida ou emitida.

Aproximação harmônica

- Cada átomo da molécula é uma partícula;
- Ocorre um único movimento no sistema - vibração;
- não há rotação durante a deformação molecular;
- Cada átomo possui uma frequência angular representada por ω ;
- A energia total do sistema é cinética e potencial elástica;

Energia dos estados vibracionais (aproximação harmônica)



- $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$
- $\hat{H}|v\rangle = \left(\frac{1}{2} + \eta\right)\hbar\omega|v\rangle$
- $E_\eta = \left(\frac{1}{2} + \eta\right)\hbar\omega$ em J

Energia dos estados vibracionais

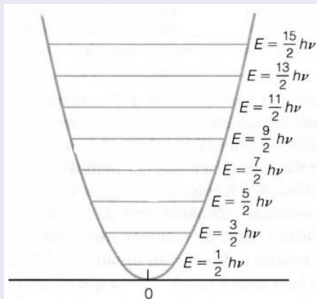


Figure: Estados vibracionais de energia

Espectros vibracionais de moléculas diatómicas

Regras de seleção

Existe permissões às transições vibracionais, moléculas que são gasosas, líquidas até mesmo sólidas.

- O momento dipolar deve ser variável.
- as transições só são permitidas, se e somente se:

$$\Delta\eta = \pm 1$$

Espectros vibracionais de moléculas diatómicas

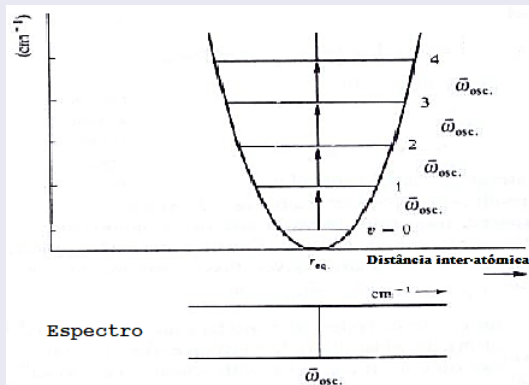


Figure: Linha de absorção do Espectro vibracional

Espectros vibracionais de moléculas diatómicas

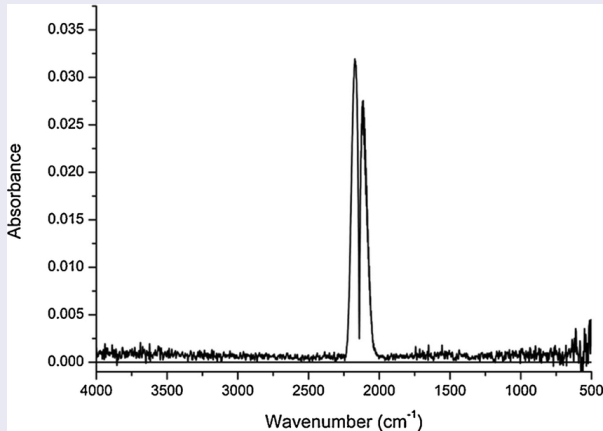


Figure: Espectro vibracional de monóxido de carbono

Exemplo didático

PROBLEMA: Demonstrar que o espectro vibracional de uma molécula diatómica é formado por uma única linha que vale: $\tilde{\nu}_{osc}$

Energia dos estados vibracionais (Aproximação anarmônica)

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^n}{n!} f^{(n)}(0) \quad (2)$$

Logo, desenvolvendo a equação harmônica, obtém-se:

$$f(\eta) \approx \frac{1}{0!} \left(\eta + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{1!} \left(\eta + \frac{1}{2} \right)^1 + \frac{1}{2!} \left(\eta + \frac{1}{3} \right)^2 \dots \quad (3)$$

Energia dos estados vibracionais (Aproximação anarmônica)

A expressão obtida por aproximação, nos leva a expressão da energia dos estados vibracionais não harmônicos:

$$E_{\eta} = \hbar\omega_e \left\{ \left(\eta + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(\eta + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (4)$$

Onde: ω_e é a frequência de oscilação e χ_e é o coeficiente de anharmonicidade.

Energia dos estados vibracionais anarmônicos

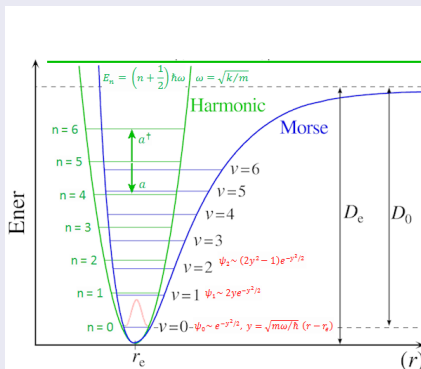


Figure: Estados vibracionais anarmônicos de energia

Energia dos estados vibracionais anarmônicos

$$D_e \cong \frac{\omega_e^2}{4\omega_e\chi_e} \quad (5)$$

$$D_0 \cong \frac{(1 - 2\chi_e)}{4\chi_e} \omega_e \quad (6)$$

Espectros vibracionais anarmônicos

Regras de seleção

Existe permissões às transições vibracionais, moléculas que são gasosas, líquidas até mesmo sólidas.

- O momento dipolar deve ser variável.
- As transições só são permitidas, se e somente se:

$$\Delta\eta = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Espectros vibracionais anarmônicos

	$\Delta\varepsilon$	<i>Sinal</i>	$\Delta\varepsilon(\chi_e = 0,01) \approx$
$0 \rightarrow 1$	$\Delta\varepsilon = \bar{\nu}_e(1 - 2\chi_e)$	Grande Intensidade	$\bar{\nu}_e$
$0 \rightarrow 2$	$\Delta\varepsilon = 2\bar{\nu}_e(1 - 3\chi_e)$	Pequena Intensidade	$2\bar{\nu}_e$
$0 \rightarrow 3$	$\Delta\varepsilon = 3\bar{\nu}_e(1 - 4\chi_e)$	Desprezável	$3\bar{\nu}_e$

Oscilação fundamental

Primeiro harmónico

Segundo harmónico

Figure: Espectros anarmônicos de energia

Energia dos estados para movimentos mistos

A energia total do sistema, será a soma dos termos das energias totais dos dois movimentos. Tal que;

$$F(J, \nu) = H(J) + G(\nu) \quad (7)$$

Energia dos estados para movimentos mistos

$$E_{J,\eta} = B_{\eta}J(J+1) + \hbar\omega_e\left(\eta + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

onde

$$B_{\eta} = B - \alpha\left(\eta + \frac{1}{2}\right) \quad (9)$$

visto que quanto maior for a energia vibracional, maior é a distância inter-atômica, isso nos remete que $I_{\eta} > I$; logo, $B_{\eta} < B$. Mas, para menores valores de J e η , pode-se considerar $B_{\eta} = B$.

Espectros roto-vibrônicos rígido-harmônico

Regras de seleção

Existe permissões às transições roto-vibrônicos, moléculas que são gasosas, líquidas até mesmo sólidas.

- O momento dipolar deve ser variável.
- As transições só são permitidas, se e somente se:

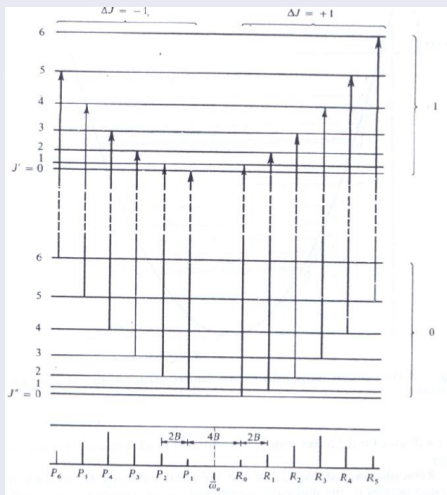
$$\Delta\nu = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$\Delta J = 0 \Rightarrow$ Regra particular para a molécula de óxido nítrico.

Espectroscopia roto-vibrônica de Moléculas Diatômicas

Espectros roto-vibrônicos rígido-harmônico



Energia dos estados para movimentos mistos

$$E_{J,K,\eta} = [BJ(J+1) + (A-B)K^2] + \hbar\omega_e \left\{ \left(\eta + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(\eta + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

Energia dos estados para movimentos mistos

Regras de seleção

Para vibrações paralelas

- $\Delta\nu = \pm 1$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta K = 0 \text{ onde } K \neq 0$$

$$\Delta\nu = \pm 1$$

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

$$\text{e } \Delta K = 0 \text{ onde } K = 0$$

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1$$

Energia dos estados para movimentos mistos

Regras de seleção

Para vibrações parpendiculares

- $\Delta\nu = \pm 1$

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

Para moléculas de geometria linear

$$\Delta K = \pm 1$$

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

Para moléculas de geometria não linear

Esquema de um espectrômetro IV

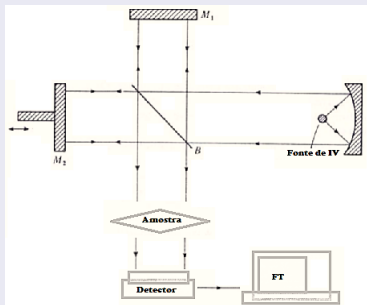


Figure: Espectrômetro do infravermelho de transformada de Fourier [3]

Esquema de um espectrômetro IV

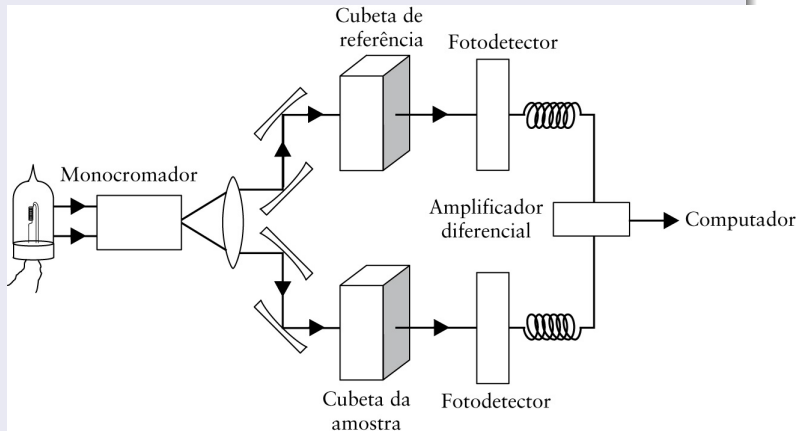


Figure: Espectrômetro do infravermelho de duplo feixe [3]

"O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, mas sim achar que já sabe tudo ou já sabe demais"