

# Espectroscopia Rotacional

Belarmino Matsinhe

September 19, 2023



# Conteúdo da aula

- 1 Conceitos gerais;
- 2 Classificação geométrica de moléculas;
- 3 Espectroscopia rotacional em moléculas diatómicas;
  - Energias dos estados rotacionais rígidas;
  - Regras de seleção para transições rotacionais;
  - Espectros rotacionais de moléculas diatómicas rígidas;
- 4 Espectroscopia rotacional em moléculas diatómicas n-rígidas;
- 5 Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas;
- 6 Espectrômetros do Microondas.



# O que é espectroscopia rotacional?

# Conceitos gerais

Técnica de análise dos efeitos resultantes de transições entre estados (níveis) de energia rotacionais de uma molécula.

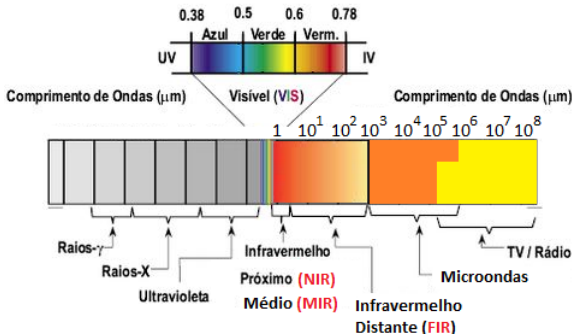


Figure: Espectro electromagnético

# Conceitos gerais

Técnica de análise dos efeitos resultantes de transições entre estados (níveis) de energia rotacionais de uma molécula.

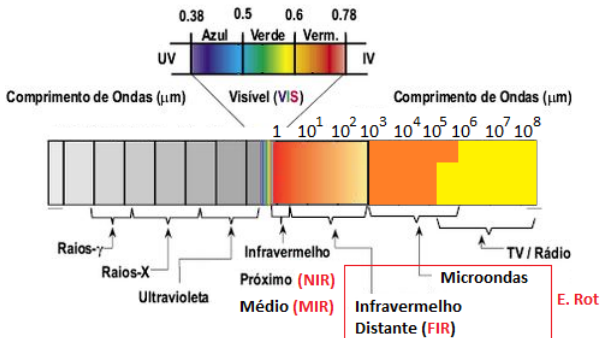


Figure: Banda de Espectros Rotacionais

## Conceitos gerais

Simulação da interação de microondas com as Moléculas:

Acesse aqui

`https://phet.colorado.edu/sims/cheerpj/  
microwaves/latest/microwaves.html?simulation=  
microwaves&locale=pt\_BR`

## Aplicações de Espectroscopia Rotacional

- Determinação de tamanhos de moléculas;
- Identificação de moléculas gasosas, a baixas pressões, no espaço interestelar como:  $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_2$ , e até  $C_2H_5OH$ .

## Aplicações de Espectroscopia Rotacional

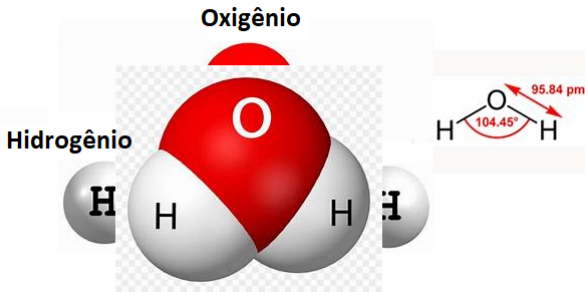


Figure: Molécula da água



# Conceitos gerais

## Grandezas de interesse

- Momento de Inércia;
- Momento angular total;
- Energia absorvida.

# Classificação geométrica de moléculas

a) Quanto à disposição dos seus átomos

## Lineares

(Exemplo: HCl, CO)

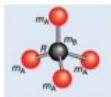


(Exemplo: OCS)



## Não Lineares

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



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

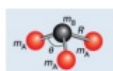


Figure: Classificação de moléculas

# Classificação geométrica de moléculas

b) Quanto à relação dos seus momentos de inércia

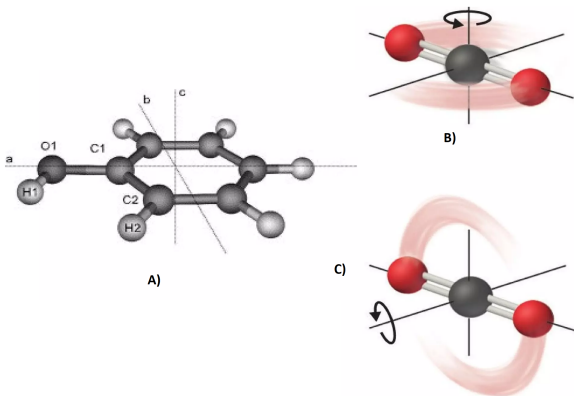


Figure: Rotação de moléculas

# Classificação geométrica de moléculas

## b) Quanto à relação dos seus momentos de inércia

- Moléculas poliatômicas Lineares :  $I_b = I_c$ ;  $I_a = 0$ ;
- Moléculas simetricamente polares:
  - Moléculas com polos achatados:  $I_c > I_a = I_b$  para estas,  $K^2 < 0$ ;
  - Moléculas com polos alongados:  $I_a < I_b = I_c$  para estas,  $K^2 > 0$ ;
- Moléculas quase-simétricas:  $I_a \approx I_b \neq I_c$ ;
- Moléculas em forma de pião assimétrico  $I_a \neq I_b \neq I_c$ ;
- Moléculas em forma de pião esférico:  $I_a = I_b = I_c$

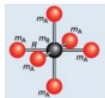
# Classificação geométrica de moléculas

## b) Quanto à relação dos seus momentos de inércia



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

(Exemplos:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ )



$$I = 4 m_A R^2$$

(Exemplo:  $\text{SF}_6$ )

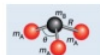


$$I_{\parallel} = 2 m_A (1 - \cos \theta) R^2$$

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

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

(Exemplos:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )



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

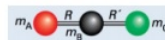
$$I_{\perp} = m_A (1 - \cos \theta) R^2 + \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (1 + 2 \cos \theta) R^2$$

(Exemplo:  $\text{NH}_3$ )



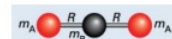
$$I = \mu R^2$$

(Exemplo:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ )



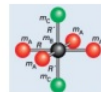
$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m_A + m_B}$$

(Exemplo:  $\text{OCS}$ )



$$I = 2 m_A R^2$$

(Exemplo:  $\text{CO}_2$ )



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

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

(Exemplo:  $\text{trans-SF}_4\text{Cl}_2$ )

Figure: Momentos de Inércia de moléculas

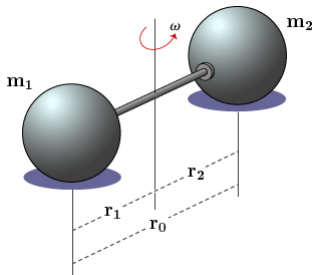
# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Aproximação rígida

- Cada átomo da molécula é uma partícula;
- Ocorre um único movimento no sistema - Rotação;
- Não há deformação molecular durante a rotação;
- Cada átomo possui uma velocidade angular representada por  $\omega$ ;
- A energia total do sistema é cinética;
- O momento angular do sistema, depende do eixo de rotação.

# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Energia dos estados rotacionais



- $E_k = \sum \left( \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right)$

- $E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$

- $E_J = BJ(J+1)$  em  $J$

- $\varepsilon_J = \tilde{B}J(J+1)$  em  $\text{cm}^{-1}$

# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Energia dos estados rotacionais

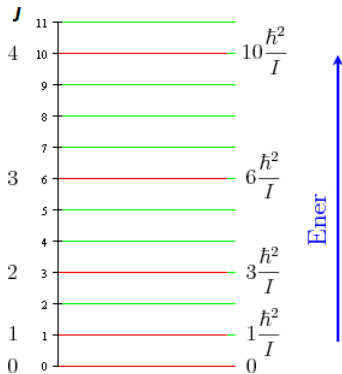


Figure: Estados rotacionais de energia



# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas rígidas

Existe uma restrição às transições rotacionais, mesmo para aquelas moléculas que são gasosas.

- 1 Presença de momentos dipolares permanentes ( $\mu \neq 0$ );
- 2  $\Delta J = \pm 1$

# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas rígidas

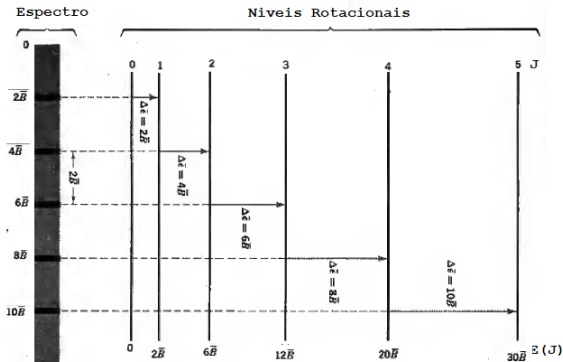


Figure: Linhas de absorção do Espectro rotacional

# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

Espectros rotacionais de moléculas diatómicas rígidas

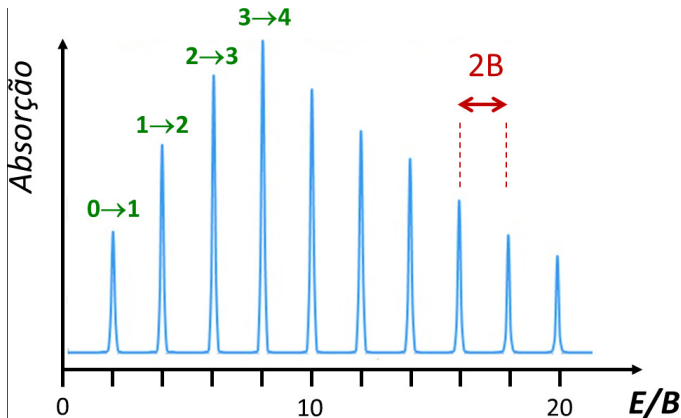


Figure: Espectro rotacional de um rotor rígido diatômico

# Espectroscopia Rotacional de Moléculas Diatómicas

## Exemplo didático

PROBLEMA: Demonstrar que o espectro rotacional de uma molécula diatómica é formado por linhas equidistantes cuja distância entre elas vale:

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}$$

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

Aproximação real

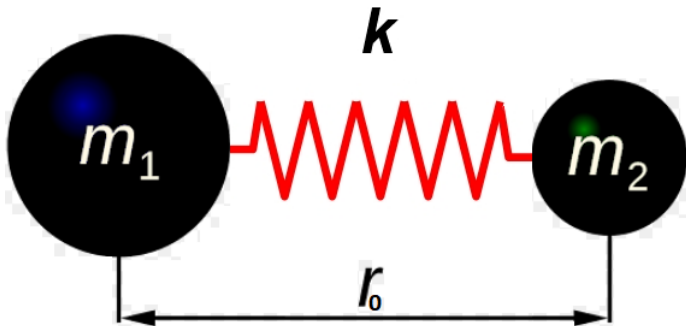


Figure: Aproximação real de molécula diatómica

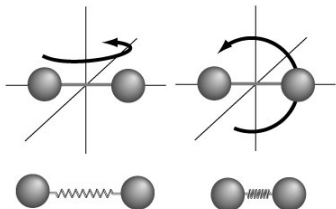
# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Aproximação real

- Cada átomo da molécula é uma partícula;
- Ocorre dois movimentos no sistema - Rotação e pequenas vibrações;
- Cada átomo possui uma velocidade angular própria representada por  $\omega$ ;
- A energia total do sistema é cinética e potencial;
- O momento angular do sistema, depende do eixo de rotação.

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Energia dos estados rotacionais



- $E_k = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2$

- $U_r = \frac{1}{2} \sum k(r - r_0)^2$

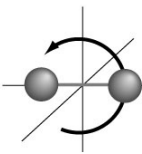
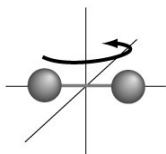
- $E_J = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2$

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

- $\tilde{D} = \frac{4\tilde{B}^2}{\tilde{\nu}}$

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Energia dos estados rotacionais



- $E_k = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2$

- $U_r = \frac{1}{2} \sum k(r - r_0)^2$

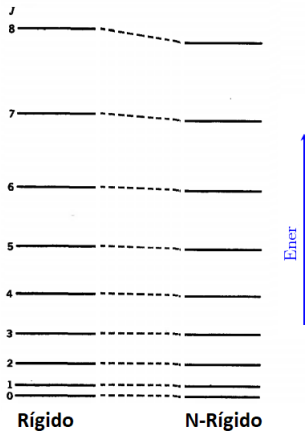
- $E_J = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2$

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



# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Energia dos estados rotacionais



# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas n-rígidas

Existe uma restrição às transições rotacionais, mesmo para aquelas moléculas que são gasosas.

- 1 Presença de momentos dipolares permanentes ( $\mu \neq 0$ );
- 2  $\Delta J = \pm 1$

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas n-rígidas

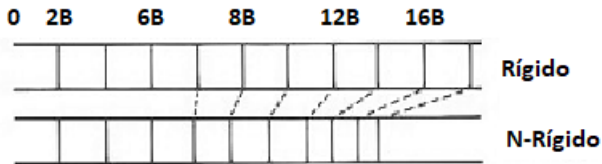


Figure: Linhas de absorção do Espectro rotacional

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas n-rígidas

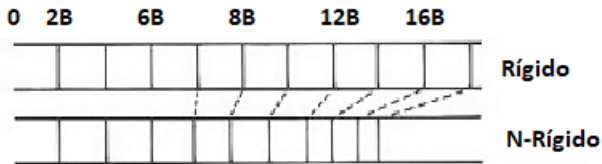


Figure: Linhas de absorção do Espectro rotacional

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas n-rígidas

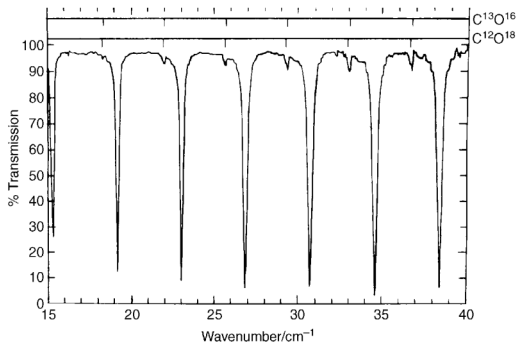


Figure: Espectro rotacional de CO

# Espectroscopia rotacional de moléculas diatómicas n-rígidas

## Espectros rotacionais de moléculas diatómicas n-rígidas

Tabela. Linhas de absorção do espectro rotacional de HCL

Transition $J \rightarrow J + 1$	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{\text{calc}} = 2\bar{B}(J + 1)$ (with $\bar{B} = 10.34 \text{ cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{\text{calc}} = 2\bar{B}(J + 1) - 4\bar{D}(J + 1)^2$ ( $\bar{B} = 10.395, \bar{D} = 0.0004 \text{ cm}^{-1}$ )
$3 \rightarrow 4$	83.03	82.72	83.06
$4 \rightarrow 5$	104.1	103.40	103.75
$5 \rightarrow 6$	124.30	124.08	124.39
$6 \rightarrow 7$	145.03	144.76	144.98
$7 \rightarrow 8$	165.51	165.44	165.50
$8 \rightarrow 9$	185.86	186.12	185.94
$9 \rightarrow 10$	206.38	206.80	206.30
$10 \rightarrow 11$	226.50	227.48	226.55

# Intensidade das linhas espectrais

Distribuição da população molecular

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

# Intensidade das linhas espectrais

## Distribuição da população molecular

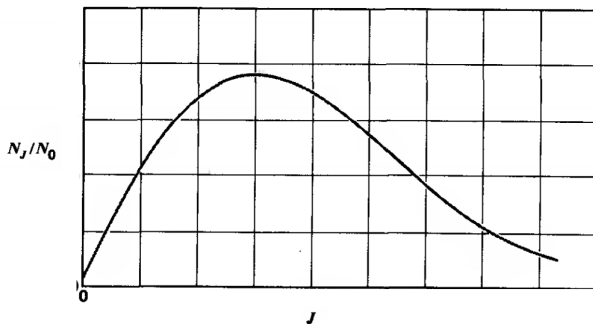


Figure: População relativa dos estados rotacionais



# Intensidade das linhas espectrais

## Intensidade das transições rotacionais

$$I_{\nu} = I_0 \exp\left[\frac{mc^2}{2kT} \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right] \quad (2)$$

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (3)$$

# Efeito Stark

## Degeneração dos estados rotacionais

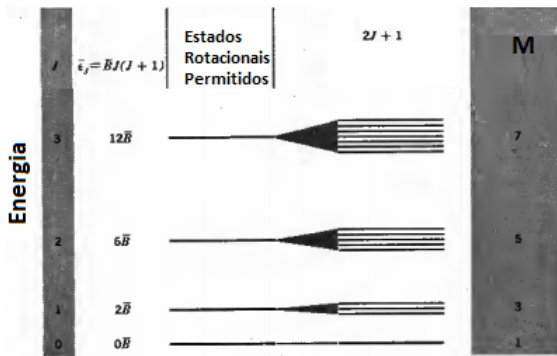


Figure: Efeito da interação com o campo eléctrico

## Degeneração dos estados rotacionais

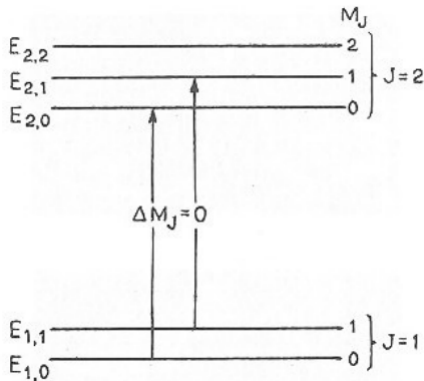


Figure: multiplicidade dos estados rotacionais

## Degeneração dos estados rotacionais

$$E_{J,M} = E_J + a_{J,M}E + \frac{1}{2}b_{J,M}E^2 \quad (4)$$

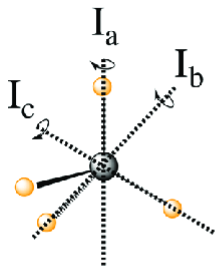
Onde;

$$a_{J,M} = \frac{J(J+1) - 3M^2}{E_J(2J-1)(2J+3)} \quad (5)$$

$$b_{J,M} \cong \frac{\mu^2}{hB} \quad (6)$$

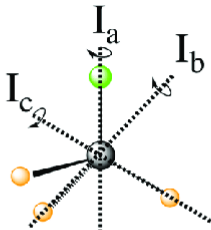
# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Classe de moléculas poliatómicas



$$I_a = I_b = I_c$$

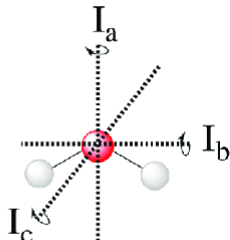
**Esféricas**



$$I_a > I_b = I_c$$

$$I_a = I_b > I_c$$

**Simétricas**



$$I_a > I_b > I_c$$

**Assimétricas**

# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Moléculas poliatómicas simétricas

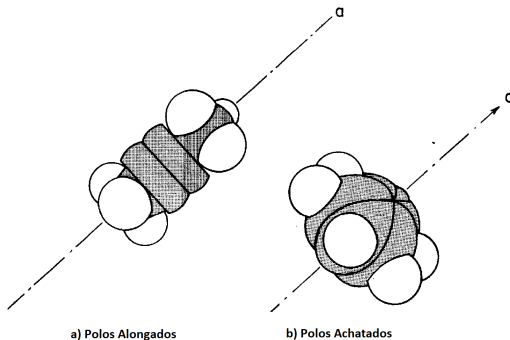


Figure: (a) Molécula de Benzeno; (b) Molécula de 2-Butine

# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Energia rotacional de Moléculas poliatómicas siméticas

$$E_k = \sum \left( \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) \quad (7)$$

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (8)$$

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (9)$$

# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Energia rotacional de Moléculas poliatómicas simétricas

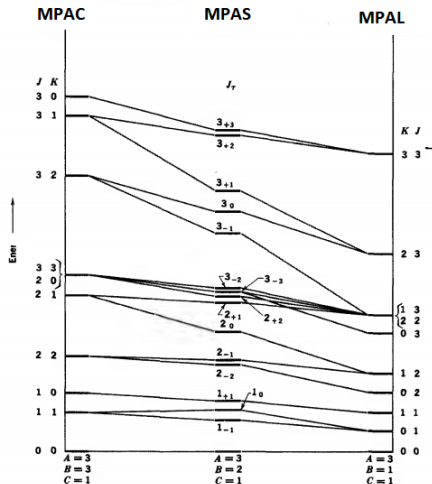
A energia dos estados rotacionais para moléculas de geometria simétrica de polos alongados com efeito estiramento, será:

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{J,K} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (10)$$



# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Níveis de energia rotacionais de moléculas poliatómicas



# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Espectros rotacionais de moléculas poliatómicas

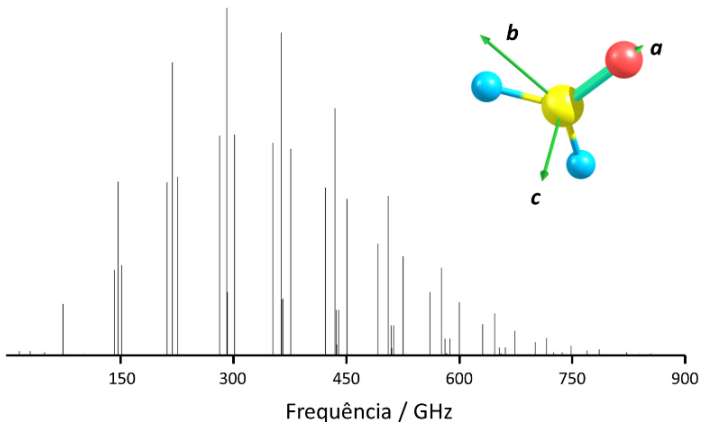
Existe restrição às transições rotacionais em moléculas poliatómicas, mesmo para aquelas moléculas que são gasosas.

Tabela: Regras de seleção

Para $K = 0$	Para $K \neq 0$
$\Delta J = \pm 1$ e $\Delta K = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$ e $\Delta K = 0$

# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatômicas

## Espectros rotacionais de moléculas poliatômicas



Espectro rotacional da molécula de formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), simulado com o programa PGOPHER<sup>1</sup>. Os três eixos principais de

Curso de Física

ção de Física Médica

# Espectroscopia rotacional em moléculas poliatómicas

## Exemplo didático

PROBLEMA: Demonstrar que a primeira linha do espectro rotacional de uma molécula Poliatómica de polos alongados é formado quando:

$$\Delta\varepsilon = 2\tilde{B}(J + 1)$$

# Efeito de substituição isotópica

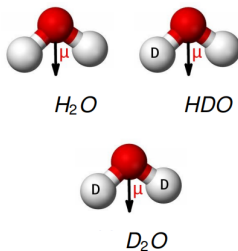
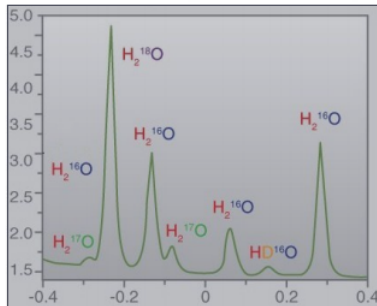
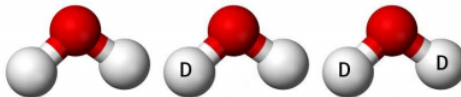


Figure: Isotopos da molécula da água

# Efeito de substituição isotópica

## Imprensão dos isótopos da água



# Efeito de substituição isotópica

## Exemplo Didático

Considere por exemplo, a primeira linha de absorção de monóxido de carbono ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) é marcada a  $3,84235\text{cm}^{-1}$ . Usando o seu isótopo ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ), onde surgiria a linha?

$$\frac{B}{B'} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu'}{\mu} \quad (11)$$

**Nota:** a distância inter-atômica é considerada imutável

# Espectrómetros do Microondas

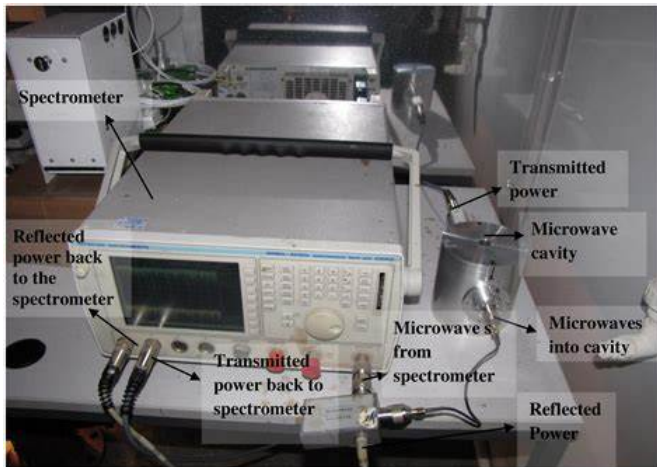


Figure: Espectrómetro real do microondas



# Espectrómetros do Microondas

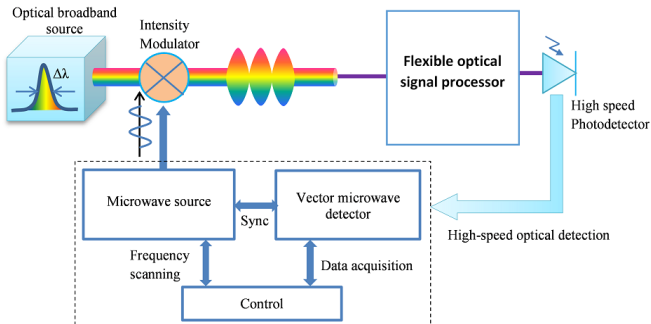


Figure: Esquema de espectrómetro do microondas

**“Na longa história da humanidade (e da espécie animal também), aqueles que aprenderam a colaborar e improvisar de forma mais eficaz prevaleceram.”**

As imagens foram retiradas em:

- 1 Imagem da molécula da água

[https://favpng.com/png\\_view/  
water-molecule-chemistry-water-matter-life-png/neqCZ5ZY](https://favpng.com/png_view/water-molecule-chemistry-water-matter-life-png/neqCZ5ZY)

- 2 Imagem de momentos de inércia e de rotação de moléculas

[https://www.coursehero.com/file/56090879/  
FETema-2-Espectroscopia-Rotacional-2pdf/](https://www.coursehero.com/file/56090879/FETema-2-Espectroscopia-Rotacional-2pdf/).

As imagens foram retiradas em:

- 1 Imagem de estados rotacionais

<http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-energia-rotacional.html>

- 2 Imagem de espectro rotacional hipotético

Barrow, G. M. (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy. Tokyo: Kogakusha Company, LDT

- 3 Imagem de espectro rotacional de CO

Hollas, J. M. (2004). Modern Spectroscopy. (4th ed.). Chichester: John Wiley/Sons.

As imagens foram retiradas em:

- 1 Imagem de estados rotacionais

<http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-energia-rotacional.html>

- 2 Imagem de espectro rotacional hipotético

Barrow, G. M. (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy.  
Tokyo: Kogakusha Company, LDT

- 3 Imagem de espectro rotacional de CO

Hollas, J. M. (2004). Modern Spectroscopy. (4th ed.). Chichester:  
John Wiley/Sons.

As imagens foram retiradas em:

- 1 Imagem de rotação não rígida de molécula diatómica

<https://www.integrated-mcat.com/>

[interdisciplinary-discussions/](#)

[Because-a-diatomic-gas-molecule-has-an-array-of-rotationa  
3/2](#)

- 2 Imagem de espectro rotacional de rotor rígido

<https://rce.casadasciencias.org/rceapp/static/docs/artigos/2018-005.pdf>

As imagens foram retiradas em:

- 1 Imagem de isotopos da água

[https://www.researchgate.net/publication/233917041\\_Efeitos\\_Isotopicos\\_em\\_Espectroscopia\\_Rotacional\\_Molecular\\_com\\_vistas\\_a\\_Aplicacoes\\_em\\_Radioastronomia](https://www.researchgate.net/publication/233917041_Efeitos_Isotopicos_em_Espectroscopia_Rotacional_Molecular_com_vistas_a_Aplicacoes_em_Radioastronomia)

- 2 Imagem de espectro rotacional de rotor rígido

<https://rce.casadasciencias.org/rceapp/static/docs/artigos/2018-005.pdf>