

Espectroscopia Rotacional

CITAÇÃO

Claro, P.R. (2018)
Espectroscopia Rotacional,
Rev. Ciência Elem., V6(01):005.
doi.org/10.24927/rce2018.005

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

EDITOR CONVIDADO

Luís Vítor Duarte,
Universidade de Coimbra

RECEBIDO EM

04 de janeiro de 2018

ACEITE EM

14 de fevereiro de 2018

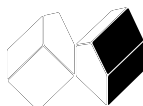
PUBLICADO EM

14 de março de 2018

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2018.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Paulo Ribeiro Claro

CICECO/ Universidade de Aveiro
prc@ua.pt

Designa-se por “espectroscopia rotacional” a técnica que mede a interação da radiação eletromagnética com os movimentos de rotação de um sistema molecular.

A observação de transições entre níveis quânticos rotacionais exige que o sistema em estudo tenha liberdade rotacional – tipicamente, moléculas, iões ou radicais em fase gasosa. Esta limitação não permite a aplicação generalizada da espectroscopia rotacional como técnica analítica, como no caso de outras técnicas espectroscópicas que admitem amostras em fase condensada (i.e., líquidos ou sólidos). No entanto, é uma técnica historicamente importante na determinação rigorosa de geometrias moleculares e tem ainda um contributo muito relevante em astroquímica: é através da espectroscopia rotacional que são identificadas diversas moléculas (e iões moleculares) no espaço, utilizando radiotelescópios de grande dimensão como o ALMA (Atacama Large Millimetre Array).

O modelo mais simples para descrever as rotações moleculares é o modelo do rotor rígido diatómico: dois átomos de massa m_1 e m_2 , separados por uma distância fixa R (FIGURA 1A).

Por resolução da equação de Schrödinger para este modelo, obtém-se a expressão da energia dos níveis rotacionais

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

Nesta expressão, J é o número quântico rotacional ($J \in \mathbb{N}_0$, ou seja, pode tomar os valores 0, 1, 2, 3, 4, ...) e I é o momento de inércia do rotor.

O momento de inércia é dado por

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (2)$$

onde r_1 e r_2 são as distâncias ao centro de massa ($r_1 + r_2 = R$). Esta expressão é equivalente a $I = \mu R^2$, sendo μ a massa reduzida do rotor, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

A equação (1) pode então escrever-se como

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu R^2} J(J+1) \quad (3)$$

Esta forma salienta os dois fatores que afetam os níveis energia do rotor e são característicos de cada rotor: a massa e a distância entre massas. É possível agrupar estes fatores numa constante B, que é característica do sistema considerado. Daqui resulta uma forma simplificada da equação (3) - notar que B tem unidades de energia:

$$E_J = BJ(J+1) \quad (4)$$

A equação (4) permite calcular facilmente os valores de energia de cada nível em função de J, assim como a separação energética entre os diferentes níveis, representada na FIGURA 1B.

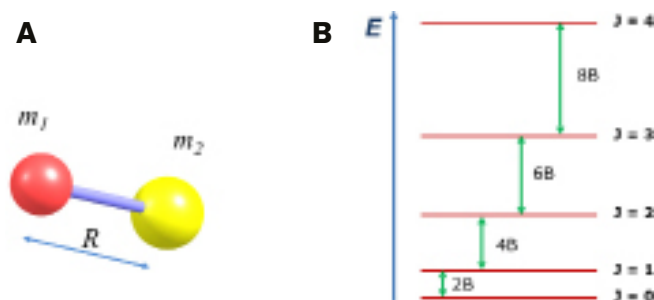


FIGURA 1. A- Rotor rígido diatômico, constituído por duas esferas de massa m_1 e m_2 separadas pela distância R. B- Esquema da distribuição dos níveis de energia rotacionais em função do número quântico J e valor da separação energética entre níveis consecutivos.

A regra de seleção para as transições rotacionais é $\Delta J = \pm 1$, ou seja, apenas são observáveis transições entre níveis consecutivos. Daqui resulta que as transições observadas correspondem a 2B, 4B, 6B,... e portanto aparecem no espectro rotacional de absorção a intervalos de valor constante, igual a 2B (FIGURA 2). Experimentalmente, a partir do valor de B, sendo conhecidas as massas dos átomos, é possível determinar com grande rigor o valor do comprimento de ligação, R.

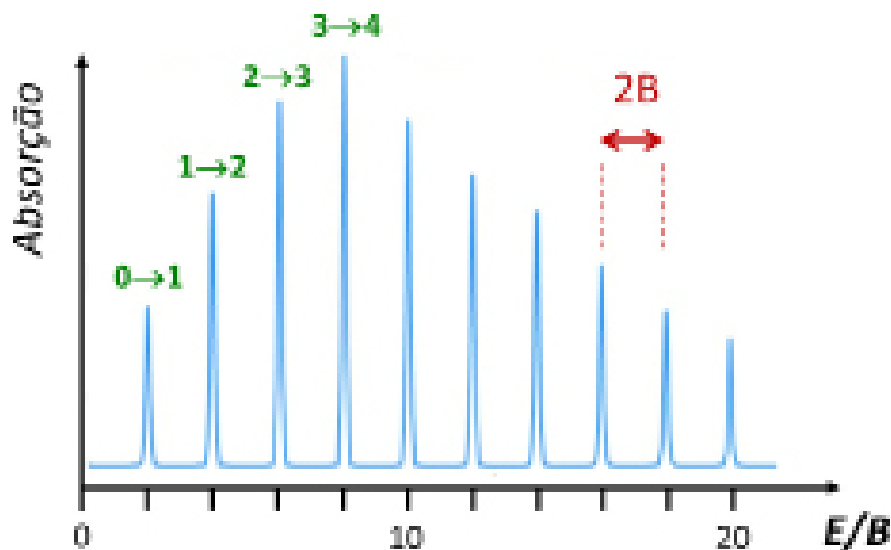


FIGURA 2. Espectro rotacional de um rotor rígido diatômico, evidenciando a separação constante (2B) entre as bandas de absorção.

O perfil de intensidades observado na figura, com o máximo de absorção observado para a transição $J=3$ para $J=4$, merece uma explicação adicional. A intensidade de absorção depende do número de moléculas da amostra (população) que se encontra no nível de partida – no caso da FIGURA 2, o nível $J=3$. Com exceção do nível $J=0$, todos os níveis rotacionais representados na FIGURA 1A são degenerados (há mais do que um nível com a mesma energia). O grau de degenerescência de cada nível J é dado por $2J+1$, o que significa que a linha inferior na FIGURA 1B representa um nível ($J=0$), mas a linha de $J=3$ representa sete níveis. Numa amostra gasosa, as moléculas distribuem-se pelos diversos níveis rotacionais disponíveis de acordo com a *distribuição de população de Boltzmann*, ou seja, a população é maior no nível inferior ($J=0$) e decresce exponencialmente com o aumento de J . No entanto, como os níveis apresentam degenerescência total crescente, numa situação em que a separação energética entre níveis é muito pequena, é possível que a totalidade da população nos sete níveis de $J=3$ seja superior à população do nível único $J=0$. A intensidade máxima de absorção corresponde ao valor de J para o qual o aumento do número de níveis degenerados ainda ultrapassa a diminuição de população nos níveis por aumento da energia.

Esta abordagem de “rotor rígido” permite interpretar os espectros rotacionais sem ter em consideração a constituição do sistema em termos de átomos e ligações químicas: na verdade, apenas interessam os momentos de inércia do sistema.

Na sua maioria, as moléculas não são lineares e possuem rotação em torno de três eixos. Estes eixos – em torno dos quais a molécula roda – são designados por eixos principais de inércia e para cada um é definido um momento de inércia, I , definido de forma análoga à da equação (2).

Os três momentos de inércia são designados por I_a , I_b , I_c , e os respetivos eixos a , b , c , sendo que, por convenção, o eixo a corresponde ao eixo de menor momento de inércia (I_a) e o eixo c corresponde ao eixo de maior momento de inércia (I_c). Assim, a ordem é sempre

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

As moléculas poliatómicas são então classificadas de acordo com os seus momentos de inércia, ao qual está associado um modelo de interpretação do respetivo espectro rotacional:

Rotor linear – com um momento de inércia nulo: $I_c = I_b$, $I_a = 0$.

Rotor esférico – três momentos de inércia iguais: $I_c = I_b = I_a$.

Rotor simétrico – dois momentos de inércia iguais: $I_c = I_b \neq I_a$.

Rotor simétrico – dois momentos de inércia iguais: $I_c = I_b \neq I_a$.

No caso do rotor simétrico, a forma da molécula pode ainda ser “ao alto” (no inglês, *prolate*) ou “ao baixo” (no inglês, *oblate*, sendo que neste caso $I_c \neq I_b = I_a$). Exemplos destes dois tipos de moléculas são o clorometano e o benzeno, respetivamente.

Os rotores reais não são rígidos, já que a ligação química é deformável. Uma das consequências deste facto é que o aumento da frequência de rotação provoca uma distorção no valor de R devido ao aumento da força centrífuga. Este efeito é contabilizado através da constante de distorção centrífuga, D, na definição da energia dos níveis rotacionais do rotor diatômico

$$E_J = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (5)$$

O valor de D é baixo para ligações pouco deformáveis e elevado para ligações muito deformáveis – o que permite obter experimentalmente informação acerca da rigidez de uma ligação química.

A descrição do espectro rotacional de moléculas poliatômicas não lineares tem de incluir não apenas os diferentes momentos de inércia mas também as diferentes constantes de distorção centrífuga associadas a cada eixo de inércia – o que aumenta significativamente a complexidade do problema, que será objeto de um texto mais específico (exemplo, FIGURA 3).

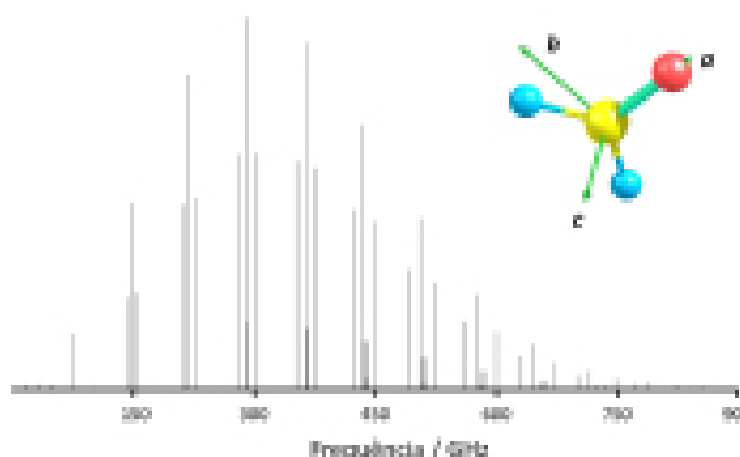


FIGURA 3. Espectro rotacional da molécula de formaldeído (H_2CO), simulado com o programa PGOPHER¹. Os três eixos principais de inércia estão indicados e os três momentos de inércia desta molécula são $I_a=1,77$, $I_b=13,08$ e $I_c=14,45$ uma.Å², pelo que pode ser considerada um rotor aproximadamente simétrico ($I_b \approx I_c$).

REFERÊNCIAS

- ¹ WESTERN, C. M., *PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 221-242, 2016.
- ² HOLLAS, J. M., *High Resolution Spectroscopy*, 2ª Edição, Wiley VCH, 1998, ISBN: 0471974218
- ³ ATKINS, P. e PAULA, J., *Physical Chemistry*, Eighth Edition, W. H. Freeman and Company, 2006, ISBN: 0-7167-8759-8