

# Espectroscopia Rotacional

## CITAÇÃO

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

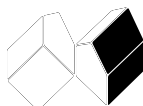
## PUBLICADO EM

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](http://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

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

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  $\mu$  a massa reduzida do rotor,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

A equação (1) pode então escrever-se como

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

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.

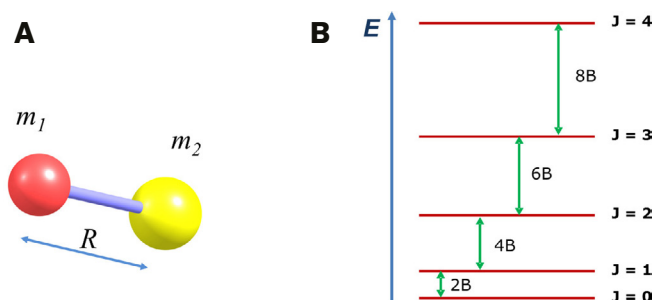


FIGURA 1. A- Rotor rígido diatômico, constituído por duas esferas de massa  $m_1$  e  $m_2$  separadas pela distância  $R$ . B- Esquema da distribuição dos níveis de energia rotacionais em função do número quântico  $J$  e valor da separação energética entre níveis consecutivos.

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,  $R$ .

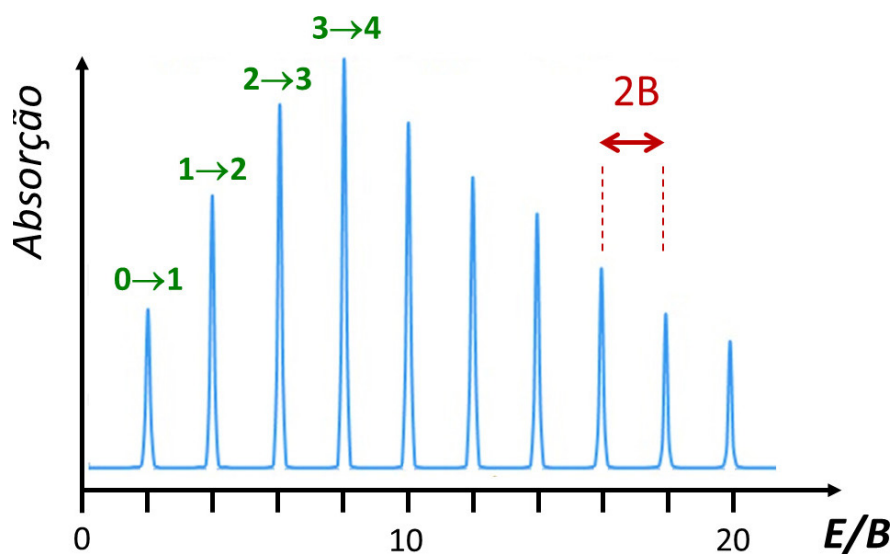


FIGURA 2. Espectro rotacional de um rotor rígido diatômico, evidenciando a separação constante ( $2B$ ) entre as bandas de absorção.

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 poliatômicas 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

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (5)$$

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).

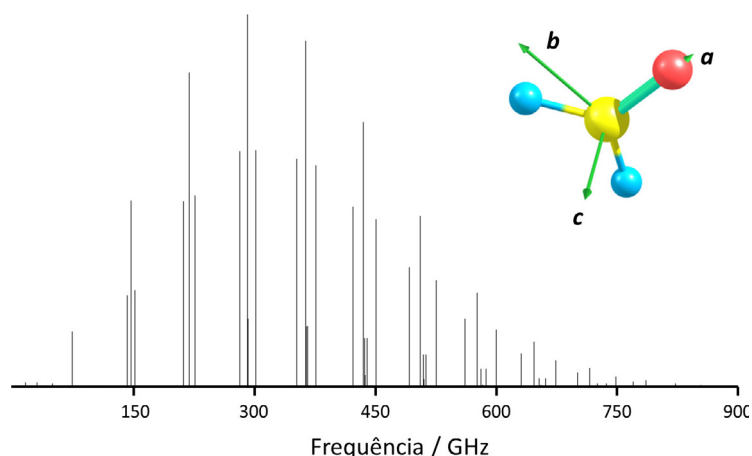


FIGURA 3. Espectro rotacional da molécula de formaldeído (H<sub>2</sub>CO), simulado com o programa PGOPHER<sup>1</sup>. Os três eixos principais de inércia estão indicados e os três momentos de inércia desta molécula são I<sub>a</sub>=1,77, I<sub>b</sub>=13,08 e I<sub>c</sub>=14,45 uma.Å<sup>2</sup>, pelo que pode ser considerada um rotor aproximadamente simétrico (I<sub>b</sub>≈I<sub>c</sub>).

## REFERÊNCIAS

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