

O EFEITO DE CORIOLIS: DE PÊNDULOS A MOLÉCULAS

Emílio Borges*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

João Pedro Braga

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 18/9/09; aceito em 18/2/10; publicado na web em 10/6/10

THE CORIOLIS EFFECT: FROM PENDULUMS TO MOLECULES. Coriolis force is an effect which arises in rotating reference frames such as the Earth. This force influences large oceanic motions, atmospheric inertial circles, horizontal and vertical deviations in moving bodies. The Foucault's pendulum is another special case about the Coriolis force influence on macroscopic processes. This pendulum is an example of how experimental sciences can be essential for philosophical and social changes, since it was crucial to prove the Earth's rotation. The Coriolis force has an important role also at microscopic level; it couples vibrational and rotational molecular motions and this fact has consequences in spectroscopic and energetic molecular processes. These points are discussed in this paper.

Keywords: Coriolis effect; Foucault pendulum; spectroscopic and energetic molecular processes.

INTRODUÇÃO

Em meados do século XVII a deflexão horizontal de objetos em queda livre era um dos principais debates científicos, sendo a análise correta desse problema motivada pela discussão milenar acerca da questão fundamental; a terra possuía ou não movimento de rotação em torno do próprio eixo?¹ Um dos pioneiros nessa investigação foi Galileu Galilei, que idealizara um experimento em que um objeto era lançado do alto de uma torre de maneira a sofrer queda livre. Segundo Galileu, se a terra realmente estivesse em rotação, tudo em sua superfície também estaria, incluindo a torre, que possuiria velocidade angular ligeiramente diferente em suas partes inferior e superior. Quantificando essas ideias Galileu previu que o objeto em queda desviaria-se para o leste mesmo que nenhuma força aparente, que não fosse a gravidade, atuasse sobre o mesmo.² Entretanto, comprovações sobre essa previsão dificilmente seriam observadas naquela época, devido a perturbações inerentes, tais como atrito com o ar e outros erros experimentais.

Três séculos após os experimentos mentais de Galileu, início do século XX, o húngaro Lorand Roland Eötvös, primeiro físico a verificar experimentalmente a equivalência entre massa inercial e massa gravitacional, quantificou a deflexão horizontal para objetos em movimentos retilíneos horizontais, fato observado em deslocamentos marítimos de embarcações, por pesquisadores do *Institute of Geodesy* em Potsdam, Alemanha.³

Sabe-se atualmente que os desvios, relatados aos movimentos verticais e horizontais de objetos na superfície da Terra, são casos particulares de um mesmo efeito devido à força de Coriolis, homenagem ao francês Gaspard Gustave Coriolis.⁴ Coriolis foi um cientista de família nobre que em 1816 ingressou na *École Polytechnique* em Paris, na qual desenvolveu seus mais importantes trabalhos. Com base em estudos da mecânica de operação de máquinas, Coriolis analisou movimentos relativos de engrenagens em diferentes sistemas de referências e, em 1831, publicou o trabalho *Sur le principe des forces vives dans les mouvements des Machines* no qual essas ideias foram formalizadas e quantificadas.⁵ Em 1835 lançou o estudo *Sur les équations du mouvement relatif des systèmes de corps* em que descreveu, sob o ponto de vista de um observador presente em um

referencial em rotação, as leis de Newton para um corpo em um sistema de referências fixo.⁶ Coriolis propôs que a força total que agiria sobre o corpo no referencial fixo quando medida pelo observador em rotação seria constituída por forças reais devidas à gravitação, atrito, dentre outras, e forças fictícias que não estariam presentes se o observador se encontrasse no mesmo referencial que o corpo em rotação. As forças fictícias seriam três: centrífuga, azimutal e a força que levou o seu nome, a de Coriolis. Pode-se, portanto, atribuir a origem dessas forças fictícias, em especial da força de Coriolis, à existência de pelo menos dois sistemas de referências, um dos quais deve estar necessariamente em rotação. Sendo a Terra um referencial em rotação seria natural que a força de Coriolis atuasse sobre todos os objetos em sua superfície e isso de fato acontece, embora nem sempre esses efeitos sejam perceptíveis. Contudo, a força de Coriolis é fundamental para a descrição de correntes de convecção em fluidos, que surgem em fenômenos meteorológicos, tais como circulação atmosférica de larga escala e circulação de brisas e correntes marítimas.^{7,8}

Surge então a questão: Teria a força de Coriolis alguma influência em processos moleculares ou sua importância seria exclusivamente macroscópica? Como uma resposta natural poder-se-ia afirmar com base nos trabalhos de Coriolis que em qualquer sistema, macro ou microscópico em que estejam presentes no mínimo dois referenciais, um inercial e outro não inercial, os efeitos dessa força estariam presentes. Apesar de essa força ser chamada fictícia seus efeitos são bem reais, inclusive em nível molecular, e consequências desse fato surgem, por exemplo, em espectroscopia vibracional e fenômenos de transferência de energia. No presente artigo, alguns aspectos acerca da relevância da força de Coriolis tanto no mundo macroscópico quanto no microscópico são discutidos.

O PÊNDULO DE FOUCAULT

O mais famoso experimento em que a força de Coriolis atua revelou-se uma prova conclusiva da rotação terrestre; o pêndulo, construído pelo francês Juan Bernardo León Foucault. A questão acerca da rotação ou não da Terra esteve no centro de alguns episódios científicos dramáticos antes do pêndulo de Foucault ser divulgado; no ano de 1600 o filósofo e teólogo italiano Giordano Bruno foi condenado à fogueira pela Inquisição da Igreja Católica por acreditar e divulgar a ideia da rotação da terra em torno do seu próprio eixo e em

*e-mail: emilio.borges@ufv.br

torno do Sol. Em 1633, Galileu Galilei só não teve o mesmo destino porque renunciou à mesma convicção considerada na época heresia.⁹

Grandes cientistas como Kepler, Descartes e Newton tentaram obter provas teóricas ou experimentais sobre a rotação terrestre, entre os séculos XVI a XVIII. Entretanto, nenhuma prova convincente havia sido obtida até que o pêndulo de Foucault oscilou pela primeira vez, segundo registros históricos, no dia 06/01/1851 no porão de sua casa em Paris.¹⁰ Foucault observou naquela ocasião que após algum tempo de movimento, uma mudança no plano de oscilação do pêndulo ocorria e o mesmo se afastava de sua posição original como se alguma força atuasse sobre sua esfera. O pêndulo fora construído de modo a possuir liberdade de oscilação em qualquer direção, não estando fixo em nenhum plano. Também não havia interferência de forças reais que pudessem explicar a mudança do plano de oscilação. Foucault interpretou esse resultado como um fenômeno causado pela existência de dois referenciais diferentes, um referencial fixo em que se encontraria o pêndulo e um referencial em rotação, a Terra.

Nesse contexto, a mudança no plano de oscilação do pêndulo só poderia ser detectada por um observador que se encontrasse em um referencial rotatório, o próprio Foucault no referencial Terra, em relação ao referencial fixo do pêndulo. Nessa ocasião, Foucault tinha 32 anos e não era um cientista diplomado, o que não facilitou a aceitação de seu experimento pela Academia de Ciências de Paris.¹⁰ A importância do experimento foi notada apenas quando o Príncipe-Presidente da República Francesa, Luis-Napoleão Bonaparte, sobrinho de Napoleão Imperador, se interessou pela história e ordenou que o pêndulo fosse fixado no *Phantéon* de Paris. Após muita discussão, polêmica com autoridades religiosas e contestações, o pêndulo de Foucault foi reconhecido como um dos mais brilhantes experimentos de toda a história da Ciência, participando efetivamente do fim da teoria geocentrista que sobrevivera por dezessete séculos. Efêmeras interpretações sobre a natureza da força que provocava a mudança do plano de oscilação no pêndulo surgiram nessa mesma época. Contudo, passou despercebido aos estudiosos contemporâneos de Foucault, uma possível explicação a partir do trabalho teórico de outro francês, desconhecido até então, Gaspard Gustave Coriolis, que morreu oito anos antes do experimento de Foucault.

A força de Coriolis que surge devido à rotação terrestre atua de maneira transversal ao plano de oscilação do pêndulo alterando-o. A variação no ângulo do plano de oscilação provocada pela força de Coriolis é dada por,

$$\Delta\phi = -(\Omega \text{sent} \theta) \tag{1}$$

em que Ω , θ e t correspondem, respectivamente, à velocidade angular da Terra, à latitude em que se encontra o pêndulo e ao período de oscilação do mesmo. Como $\theta > 0$ no hemisfério norte e $\theta < 0$ no hemisfério sul, a rotação do plano de oscilação do pêndulo terá sentido diferente em cada hemisfério.¹¹ Esse fato também influencia os sentidos de rotação de algumas correntes de convecção atmosféricas nos dois hemisférios. Como exemplo ilustrativo, na latitude do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (-20°45') o plano de oscilação do pêndulo de Foucault giraria aproximadamente 126° por dia no sentido anti-horário.

A FORÇA DE CORIOLIS EM MOLÉCULAS

Efeitos da força de Coriolis manifestam-se também em nível molecular, pois a mecânica molecular pode ser descrita por vários referenciais diferentes. Por exemplo, a força de Coriolis pode acoplar os movimentos relativos de vibração e rotação em uma molécula. Investigações sobre interações rotovibracionais em moléculas poliátômicas excitadas energeticamente indicam que o acoplamento

de Coriolis pode ser responsável em alguns casos por até 20% da correção anarmônica.¹² Em processos de relaxação molecular, o efeito de Coriolis perturba a flutuação de energia intramolecular, a qual não pode ser caracterizada como energia vibracional ou rotacional pura. Esses fatos têm sido reportados na literatura, tanto por estudos teóricos quanto experimentais.¹²⁻¹⁴ Uma compreensão quantitativa dos efeitos dessa força em moléculas pode ser obtida em um primeiro estágio através de uma análise baseada na teoria clássica de pequenas vibrações. Segundo essa teoria, a construção do Hamiltoniano clássico para uma molécula poliátômica pode ser feita em termos de coordenadas Cartesianas acopladas aos modos normais de vibração.¹⁵ Esse tratamento exige a utilização de dois sistemas de referências, um fixo ou inercial *A* e outro rotatório ou não inercial *B*, que seria o referencial móvel que acompanha a rotação molecular, estando os dois referenciais inicialmente centrados na mesma origem, como ilustrado na Figura 1.

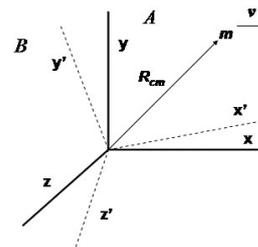


Figura 1. Sistemas de referência fixo A e rotatório B

Para um observador que se encontre no referencial A e observe uma determinada massa *m* no referencial B, a velocidade de *m* será descrita por, $\vec{v} = \vec{v}_m + \vec{\omega} \times \vec{R}_{cm}$, considerando-se que o referencial B não translate. Nessa relação, \vec{v} é a velocidade total relativa de *m*, \vec{v}_m representa a velocidade de *m* independente do referencial B, $\vec{\omega}$ é a velocidade angular do referencial B e \vec{R}_{cm} é o raio vetor que liga as origens dos dois referenciais a *m*. Assim, a velocidade \vec{v} de *m* em relação ao sistema fixo pode ser expressa em função da velocidade translacional de *m* e da velocidade angular de sua rotação. Se existirem *N* partículas no referencial B, cada partícula *i* terá velocidade igual a $\vec{v}_i = \vec{v}_{iT} + \vec{\omega} \times \vec{R}_{cm}$ em que \vec{v}_{iT} corresponde à energia translacional da partícula *i*. A energia cinética do sistema com *N* partículas será

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i (\vec{v}_{iT} + \vec{\omega} \times \vec{R}_{cm})^2 \tag{2}$$

de onde se obtém

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \left[\sum_i^N m_i \vec{v}_{iT}^2 + \sum_i^N m_i (\vec{\omega} \times \vec{R}_{cm})^2 + 2 \sum_i^N m_i \vec{v}_{iT} \vec{\omega} \times \vec{R}_{cm} \right] \tag{3}$$

A descrição do movimento para a massa *m* requer a introdução da coordenada

$$\vec{\rho} = \vec{R}_{cm} - \vec{a} = X\vec{j} + Y\vec{k} + Z\vec{l} - X_{eq}\vec{j} + Y_{eq}\vec{k} + Z_{eq}\vec{l} \tag{4}$$

em que \vec{R}_{cm} e \vec{a} são os vetores com as coordenadas Cartesianas e com os deslocamentos em relação ao equilíbrio (os subscritos *eq* referem-se ao equilíbrio).

Para uma molécula, as coordenadas $\vec{\rho}$ se referem a cada átomo *i* da mesma. A Equação 3 fica, então,

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \left[\sum_i^N m_i \vec{v}_{iT}^2 + \sum_i^N m_i (\vec{\omega} \times \vec{R}_{cm})^2 + 2 \vec{\omega} \sum_i^N m_i (\vec{\rho}_i \times \vec{v}_{iT}) \right] \tag{5}$$

Os dois primeiros termos do lado direito da Equação 5 repre-

sentam as energias vibracional e rotacional. O terceiro termo surge devido ao acoplamento da vibração com a rotação. A causa desse acoplamento é a mesma que modifica o plano de oscilação do plano de Foucault, a força de Coriolis. De acordo com a Equação 5 obtém-se para a energia vibracional

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i (\vec{p}_{ix}^2 + \vec{p}_{iy}^2 + \vec{p}_{iz}^2) \quad (6)$$

em que os p 's representam os momentos vibracionais para cada átomo da molécula. Após o desenvolvimento do produto vetorial, a energia rotacional será

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i [(\omega_x Z_i - \omega_z Y_i) \vec{j} + (\omega_z X_i - \omega_x Z_i) \vec{k} + (\omega_x Y_i - \omega_y X_i) \vec{l}]^2 \quad (7)$$

em que termos cruzados não aparecem na expressão anterior já que os vetores unitários \vec{j} , \vec{k} e \vec{l} são perpendiculares. Desenvolvendo-se essa equação encontra-se

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i^N (I_{yz} \omega_x^2 + I_{xz} \omega_y^2 + I_{xy} \omega_z^2 - 2T_{yz} \omega_x \omega_z - 2T_{xz} \omega_x \omega_z - 2T_{xy} \omega_x \omega_y) \quad (8)$$

em que os I 's são os momentos de inércia, enquanto os T 's são os produtos de inércia, grandezas que são funções das massas e das coordenadas:

$$\begin{aligned} I_{yz} &= m_i (Y_i^2 + Z_i^2) & T_{yz} &= m_i Y_i Z_i \\ I_{xz} &= m_i (X_i^2 + Z_i^2) & T_{xz} &= m_i X_i Z_i \\ I_{xy} &= m_i (X_i^2 + Y_i^2) & T_{yx} &= m_i Y_i X_i \end{aligned} \quad (9)$$

Para desenvolver a energia de Coriolis utiliza-se o vetor deslocamento $\vec{\rho}$ definido na Equação 4 para obter

$$E_{Coriolis} = \omega_x \sum_i^N m_i (\Delta Y_i \dot{Z}_i - \dot{Y}_i \Delta Z_i) + \omega_y \sum_i^N m_i (\Delta Z_i \dot{X}_i - \dot{Z}_i \Delta X_i) + \omega_z \sum_i^N m_i (\Delta X_i \dot{Y}_i - \dot{X}_i \Delta Y_i) \quad (10)$$

em que as velocidades \vec{v}_i foram substituídas pelas derivadas temporais das coordenadas. Pode-se observar pela Equação 10 que o acoplamento de Coriolis só existirá se as componentes $\vec{\omega}$ e as derivadas temporais das coordenadas forem diferentes de zero. As derivadas temporais nas coordenadas quantificam a velocidade de deslocamento dos núcleos atômicos na molécula. Como em nossa condição de análise a molécula está fixa (não translada) essas velocidades se devem ao movimento de vibração da molécula. Assim, o termo de Coriolis sempre existirá se movimentos de vibração e rotação estiverem presentes simultaneamente, como ocorre para qualquer molécula real.^{16,17} Um núcleo atômico em movimento vibracional em relação a um referencial rotatório (da própria molécula) sentirá o efeito da força de Coriolis da mesma maneira que um pêndulo (de Foucault) oscilante em relação a um referencial rotatório (a Terra).

O EFEITO DE CORIOLIS E OS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

Uma molécula triatômica com simetria $D_{\infty h}$ possui quatro modos normais de vibração; simétrico Q_1 , assimétrico Q_3 e duas componentes com a mesma frequência de vibração fora do plano Q_{2a} e Q_{2b} . A transformação entre os modos normais de vibração e as coordenadas Cartesianas moleculares é descrita em detalhes na ref. 15 e o resultado para moléculas triatômicas com simetria $D_{\infty h}$ é reproduzido aqui:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2m_1}} Q_1 - \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_3 + X_c \\ X_2 &= \sqrt{\frac{2m_1}{m_2(m_1+m_2)}} Q_3 \\ X_3 &= \frac{1}{\sqrt{2m_1}} Q_1 - \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_3 - X_c \\ Y_1 &= \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_{2a} \\ Y_2 &= \sqrt{\frac{2m_1}{m_2(m_1+m_2)}} Q_{2a} \\ Y_3 &= \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_{2a} \\ Z_1 &= \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_{2b} \\ Z_2 &= \sqrt{\frac{2m_1}{m_2(m_1+m_2)}} Q_{2b} \\ Z_3 &= \sqrt{\frac{m_2}{2m_1(m_1+m_2)}} Q_{2b} \end{aligned} \quad (11)$$

Os subscritos referem-se ao primeiro, segundo e terceiros átomos da molécula, sendo $m_1 = m_3$ para a simetria $D_{\infty h}$. O termo X_c corresponde à posição de equilíbrio da coordenada X . As outras posições de equilíbrio são nulas. A substituição das relações (11) na Equação 10 fornece

$$\begin{aligned} E_{Coriolis} &= \omega_x [m_1 (\Delta Y_1 \dot{Z}_1 - \dot{Y}_1 \Delta Z_1) + m_1 (\Delta Y_2 \dot{Z}_2 - \dot{Y}_2 \Delta Z_2) + m_1 (\Delta Y_3 \dot{Z}_3 - \dot{Y}_3 \Delta Z_3)] + \\ &\omega_y [m_2 (\Delta Z_1 \dot{X}_1 - \dot{Z}_1 \Delta X_1) + m_2 (\Delta Z_2 \dot{X}_2 - \dot{Z}_2 \Delta X_2) + m_2 (\Delta Z_3 \dot{X}_3 - \dot{Z}_3 \Delta X_3)] + \\ &\omega_z [m_1 (\Delta X_1 \dot{Y}_1 - \dot{X}_1 \Delta Y_1) + m_1 (\Delta X_2 \dot{Y}_2 - \dot{X}_2 \Delta Y_2) + m_1 (\Delta X_3 \dot{Y}_3 - \dot{X}_3 \Delta Y_3)] = \\ &\omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (Q_{2b} \dot{Q}_1 - \dot{Q}_{2b} Q_1) - \omega_y \frac{m_2}{m_r} (Q_{2b} \dot{Q}_3 - \dot{Q}_{2b} Q_3) \\ &- \omega_y \frac{2m_1}{m_r} (Q_{2b} \dot{Q}_3 - \dot{Q}_{2b} Q_3) + \omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (\dot{Q}_{2b} Q_1 - Q_{2b} \dot{Q}_1) \\ &+ \omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (Q_{2a} \dot{Q}_3) - \omega_x \frac{m_2}{2m_r} (Q_3 \dot{Q}_{2a}) - \omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (Q_{2a} \dot{Q}_1) \\ &+ \omega_x \frac{m_2}{2m_r} (Q_{2a} \dot{Q}_3) - \omega_x \frac{2m_1}{m_r} (Q_3 \dot{Q}_{2a}) + \omega_x \frac{2m_1}{m_r} (Q_{2a} \dot{Q}_3) \\ &- \omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (Q_{2a} \dot{Q}_3) - \omega_x \frac{m_2}{2m_r} (Q_3 \dot{Q}_{2a}) + \omega_x \sqrt{\frac{m_2}{4m_r}} (Q_{2a} \dot{Q}_1) \\ &+ \omega_x \frac{m_2}{2m_r} (Q_{2a} \dot{Q}_3) + \omega_z \frac{m_2}{m_r} (Q_{2a} \dot{Q}_{2b} - \dot{Q}_{2a} Q_{2b}) + \omega_z \frac{2m_1}{m_r} (Q_{2a} \dot{Q}_{2b} - \dot{Q}_{2a} Q_{2b}) \end{aligned}$$

em que $m_r = 2m_1 + m_2$. Após cancelar alguns termos e colocar em evidência termos semelhantes obtém-se

$$\begin{aligned} E_{Coriolis} &= 2\omega_x \left(\frac{2m_1 + m_2}{m_r} \right) (Q_{2a} \dot{Q}_3 - Q_3 \dot{Q}_{2a}) + 2\omega_y \left(\frac{2m_1 + m_2}{m_r} \right) (Q_3 \dot{Q}_{2b} - \\ &Q_{2b} \dot{Q}_3) + 2\omega_z \left(\frac{2m_1 + m_2}{m_r} \right) (Q_{2a} \dot{Q}_{2b} - Q_{2b} \dot{Q}_{2a}) \end{aligned}$$

Finalmente, a expressão para a energia de Coriolis em função dos modos normais de vibração será

$$E_{Coriolis} = 2\omega_x (Q_{2a} \dot{Q}_3 - Q_3 \dot{Q}_{2a}) + 2\omega_y (Q_3 \dot{Q}_{2b} - Q_{2b} \dot{Q}_3) + 2\omega_z (Q_{2a} \dot{Q}_{2b} - Q_{2b} \dot{Q}_{2a}) \quad (12)$$

Dessa última relação fica evidente a ação do efeito de Coriolis sobre os modos normais de vibração para a molécula isolada; esses modos são acoplados. Além disso, fica claro da Equação 12 que a energia de Coriolis só existirá se as velocidades angulares e os deslocamentos vibracionais ocorrerem simultaneamente. O acoplamento entre os modos normais devido ao efeito de Coriolis pode ser detectado experimentalmente através de desdobramentos observados em

espectros vibracionais Raman ou infravermelho, conhecidos como desdobramentos L .^{18,19}

Outro exemplo ilustrativo do acoplamento de Coriolis molecular pode ser visualizado para moléculas triatômicas com simetria C_{2v} . Para uma análise mais específica utilizar-se-á como protótipo desse grupo, a molécula de H_2O . A transformação entre os modos normais e as coordenadas Cartesianas para essa molécula é dada por¹³

$$\begin{aligned} X_1 &= -0.5519Q_1 - 0.4045Q_2 - 0.5378Q_3 + 0.7592 \\ X_2 &= 0.0678Q_3 \\ X_3 &= 0.5519Q_1 + 0.4045Q_2 - 0.5378Q_3 - 0.7592 \\ Y_1 &= -0.3931Q_1 + 0.5433Q_2 - 0.4127Q_3 + 0.5178 \\ Y_2 &= 0.0495Q_1 - 0.0684Q_2 - 0.0649 \\ Y_3 &= -0.3931Q_1 + 0.5433Q_2 + 0.4127 + 0.5178 \cdot Q_3 \end{aligned} \quad (13)$$

As amplitudes dos modos normais têm unidade $uma^{-1/2}$ e as coordenadas de equilíbrio estão em Å . É interessante salientar o caráter plano da geometria para essa molécula fixa, i.e, as componentes Z são todas nulas inicialmente. A substituição da Equação 13 em (10) fornece (após manipulação semelhante à realizada para a molécula anterior) para a energia de Coriolis:

$$E_{\text{Coriolis}} = 2\omega_z [0.4572Q_1\dot{Q}_3 + 0.9975Q_2\dot{Q}_3 - Q_3(0.0493\dot{Q}_1 + 0.9975\dot{Q}_2)] \quad (14)$$

Uma análise dos termos positivos na Equação 14 mostra que o modo Q_2 é mais importante para o aumento da energia de Coriolis do que o modo Q_1 , uma vez que a amplitude do produto $Q_2\dot{Q}_3$ é aproximadamente o dobro da amplitude do produto $Q_1\dot{Q}_3$. As Figuras 2 e 3 ilustram os deslocamentos devido ao acoplamento de Coriolis para moléculas triatômicas com simetria $D_{\infty h}$ e C_{2v} .

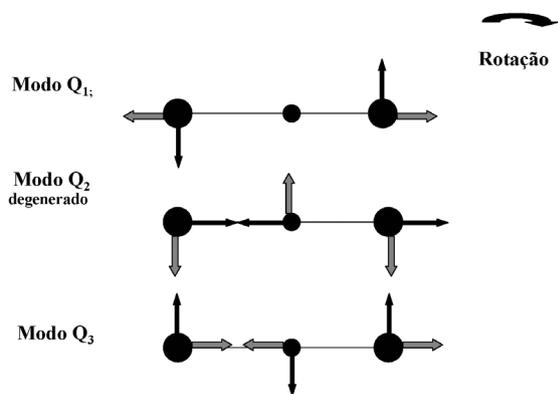


Figura 2. Modos vibracionais (setas cinzas) e componentes de Coriolis (setas pretas). Molécula triatômica $D_{\infty h}$

Para quantificar a importância relativa da energia de Coriolis na energia cinética total para moléculas triatômicas, tomam-se como protótipos as moléculas de CO_2 e H_2O para as quais efeitos de relaxação envolvendo as componentes da energia cinética têm sido investigados, por exemplo, na formação de complexos de van der Waals.^{20,21} Na Figura 4, a flutuação temporal das componentes vibracional, rotacional e de Coriolis para essas moléculas é apresentada. Para a obtenção desses gráficos, os modos normais vibracionais utilizados nas Equações 13 e 14 foram gerados a partir da equação

$$Q_i(t) = \left(\frac{2E_{v_i}}{\lambda_i}\right)^{1/2} \cos(\lambda_i^{1/2}t + \sigma_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (15)$$

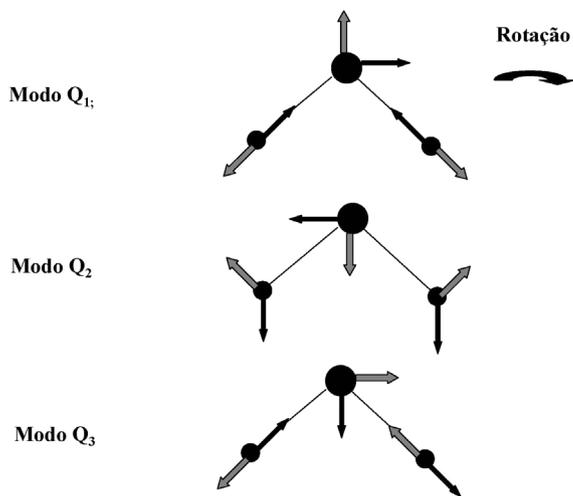


Figura 3. Modos vibracionais (setas cinzas) e componentes de Coriolis (setas pretas). Molécula triatômica C_{2v}

em que $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$, ν_i são as frequências vibracionais, σ_i são fatores de fase arbitrários e E_{v_i} são as energias espectroscópicas vibracionais.¹³ Foram utilizadas energias espectroscópicas vibracionais do estado fundamental, i.e, energia vibracional do ponto zero, e energias rotacionais correspondentes ao primeiro número quântico rotacional $j=1$ para gerar as velocidades angulares utilizadas nas Equações 12 e 14.

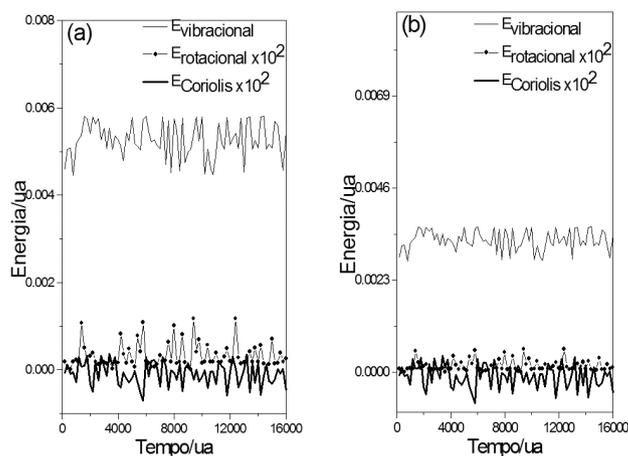


Figura 4. Energias vibracionais rotacionais e de Coriolis para moléculas triatômicas isoladas: (a) molécula de CO_2 ; (b) molécula de H_2O

Observa-se, de maneira geral, na Figura 4 que a magnitude da energia de Coriolis não é desprezível em relação às energias vibracionais e rotacionais. De fato, a energia devida ao acoplamento de Coriolis tem a mesma ordem de grandeza da energia rotacional para baixos estados espectroscópicos. Esses resultados sugerem que a força de Coriolis e seus efeitos na energia cinética de uma molécula poliatômica não podem ser desprezados em uma simulação energética quantitativa.

CONCLUSÕES

A força de Coriolis é discutida em contextos macro e microscópicos. Demonstra-se a característica necessária de existência de dois referenciais, um inercial e outro não inercial para o aparecimento dessa força fictícia e a importância de seus efeitos sobre o pêndulo de Foucault, experimento científico de notável importância histórica em que se comprovou fisicamente o movimento de rotação da Terra. Em

seguida, discute-se o surgimento da força de Coriolis em processos moleculares. Nesse contexto, a molécula pode ser descrita por um referencial devido às vibrações e outro devido às rotações. Evidencia-se como a força de Coriolis acopla os movimentos vibracionais e rotacionais moleculares, associando as energias dos modos normais de vibração, o que acarreta consequências para processos espectroscópicos e energéticos. Exemplos são ilustrados para moléculas triatômicas com simetria $D_{\infty h}$ e C_{2v} , e a importância da energia devida ao acoplamento entre os modos normais provocado pela força Coriolis é quantificada em relação às energias vibracionais e rotacionais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Crowe, M. J.; *Theories of the World from Antiquity to the Copernican Revolution*, Dover: London, 2001.
2. Ripa, P.; *Am. J. Phys.* **1989**, 58, 282.
3. Davis, W. M.; *Meteorol. Z.* **1923**, 40, 28.
4. Ripa, P.; *La increíble historia de la malentendida fuerza de Coriolis*, Fondo de Cultura Económica: México, D.F, 1994.
5. Coriolis, G. G.; *Académie des Sciences* **1831**, 268.
6. Coriolis, G. G.; *Académie des Sciences* **1835**, 142.
7. Ripa, P.; *J. Phys. Oceanogr.* **1997**, 27, 633.
8. Persson, A. O.; *Bull. Am. Meteor. Soc.* **1998**, 79, 1373.
9. Geymonat, L.; *Galileu Galilei*, Nova Fronteira: Rio de Janeiro, 1997.
10. Czel, A.D.; *O Pêndulo: Léon Foucault e o triunfo da ciência*, Ed. Campus: Rio de Janeiro, 2003.
11. Lemos, N. A.; *Mecânica Analítica*, Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2004.
12. Carbonniere, P.; Barone, V.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 392, 365.
13. Borges, E.; Ferreira, G. G.; Braga, J. P.; Belchior, J. C.; *Int. J. Quantum. Chem.* **2006**, 106, 2643.
14. Borges, E.; Braga, J. P.; *Can. J. Chem.* **2007**, 85, 983.
15. Borges, E.; Braga, J. P.; Belchior, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 497.
16. Boyd, D. R. J.; Longuet-Higgins, H. C.; *Coriolis Interaction between Vibration and Rotation in Symmetric Top Molecules*, Proc. Royal. Soc. (London) A213, 55 (1952).
17. Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C.; *Molecular Vibrations; The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1955.
18. Herzberg, G.; *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Company Inc.: New Jersey, 1964.
19. Sala, O.; *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, Ed. Unesp: São Paulo, 1996.
20. Böyükata, M.; Borges, E.; Braga, J. P.; Belchior, J. C.; *Can. J. Chem.* **2007**, 85, 47.
21. Borges, E.; Ferreira, G. G.; Braga, J. P.; *Int. J. Quantum. Chem.* **2008**, 108, 2623.