



TÉCNICO LISBOA

ESPECTROSCOPIA

M.N. Berberan e Santos

2017

ÍNDICE

1. Introdução.....	5
2. Átomos e moléculas	
2.1 Energia atómica e molecular.....	9
2.2 Distribuição de Boltzmann.....	10
2.3 Níveis rotacionais.....	12
2.4 Níveis vibracionais.....	13
2.5 Níveis electrónicos.....	17
2.6 Níveis nucleares.....	20
3. Radiação	
3.1 Ondas electromagnéticas.....	23
3.2 Espectro electromagnético.....	25
3.3 Radiação policromática.....	27
3.4 Fótons.....	28
4. Interação ressonante: absorção e emissão	
4.1 Absorção de radiação.....	30
4.2 Emissão de radiação.....	34
4.3 Laseres.....	38
5. Interação não ressonante: difusão elástica.....	40
6. Algumas espectroscopias	
6.1 Espectroscopia rotacional de absorção.....	45
6.2 Espectroscopia vibracional de absorção.....	47
6.3 Espectroscopia electrónica de absorção.....	50
6.4 Espectroscopia electrónica de emissão.....	54
6.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear...	57
Bibliografia.....	62
Alfabeto grego.....	63

1. Introdução

Quid est lux? Facies omnium rerum. (Que é a luz? A face de todas as coisas.)

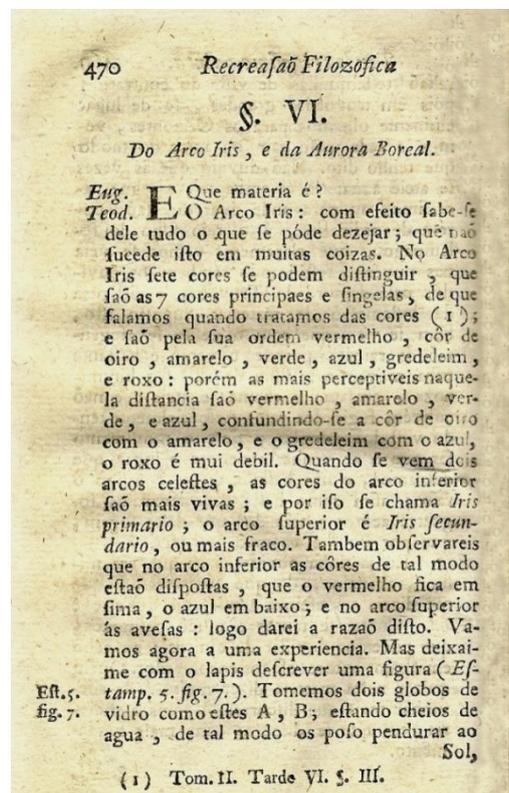
In *Diálogos do jovem príncipe Pepino com o seu preceptor Alcuíno* (finais do séc. VIII)



Espectroscopia é etimologicamente um híbrido de grego e latim, e significa o estudo dos espectros (L. *spectrum* + *skop*, do G. *skopein*, observar). Espectro, por sua vez, é definido num certo dicionário como uma «visão pavorosa e horrível, criada pela imaginação». De facto, os espectros estudados nos primórdios da Espectroscopia eram imagens sem substância própria, emanadas da matéria (Figura 1.1).

Fig. 1.1 Isaac Newton decompõe a luz solar com um prisma.
Gravura do séc. XIX, The Granger Collection, NY.

Na sua acepção científica, o termo «espectro» foi utilizado pela primeira vez por Newton em 1671, para descrever a imagem colorida produzida por um feixe de luz solar ao incidir num alvo, após ter atravessado um prisma de vidro (Fig. 1.1). Note-se, no entanto, que o espectro colorido resultante da dispersão da luz por um prisma já era conhecido muito antes de Newton, como este próprio afirma nas suas obras. A decomposição da luz do Sol por um vidro ou por uma gota de água é, com efeito, uma observação do quotidiano. O arco-íris tem precisamente esta origem (Figuras 1.2 e 1.3).



Figs. 1.2 (a) e 1.3 (b) Discussão do arco-íris e respectiva estampa na *Recreação Filosófica* do P^o Teodoro de Almeida (Lisboa, 1762).

No que diz respeito à experiência mencionada, o contributo principal de Newton foi, de facto, a utilização de um segundo prisma (que não se vê na Fig. 1.1), demonstrando que este já não decompunha mais cada uma das cores (Fig. 1.4). Este resultado levou-o a defender que a luz era constituída por corpúsculos de vários tamanhos (um para cada cor). Os corpúsculos não podiam ser

esféricos, pois a propriedade de polarização da luz implicava alguma dissimetria. Em Ciência, muitas vezes «o objectivo não é tanto ver o que ainda ninguém viu, mas sim pensar o que ninguém ainda pensou, sobre aquilo que todos vêem» (Schrödinger)!

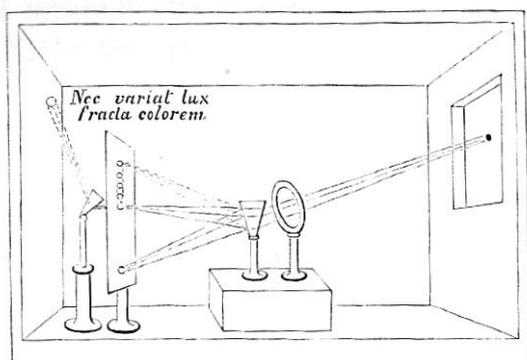


Fig. 1.4 Gravura feita a partir do desenho original de Newton sobre a sua experiência. *Nec variat lux fracta colorem*, ou seja, e mantendo a ordem das palavras - para acentuar a proximidade entre português e latim - *Não varia a luz fraccionada [refractada] na cor*. In A. Secchi, *Le Soleil*, 2ª ed., Paris, 1875.

O termo *Espectroscopia* começou a ser usado em finais do séc. XIX, depois de Bunsen e Kirchhoff terem verificado, em 1860, que os espectros de absorção e de emissão permitiam determinar a presença de certos elementos químicos numa amostra e de, por esta via (Análise Espectral), se terem descoberto vários elementos químicos, tais como o céσιο, o rubídio, o tálio e o índio, cujos nomes provêm das cores das respectivas emissões no visível (céσιο, de azul do céu; rubídio, de rubi, vermelho; tálio, de talo, rebento verde; índio de índigo, corante anil). Também o elemento hélio foi descoberto no Sol (*Helios*) em 1868, graças a uma risca amarela desconhecida presente no espectro da cromosfera solar (só mais tarde se encontrou e isolou hélio na Terra).

Os primeiros espectroscópios eram essencialmente constituídos por um prisma e por duas lentes, Fig. 1.5. Foi apenas em meados do séc. XX que se substituíram os prismas por redes de difracção, e se principiou a recorrer a outros métodos interferométricos.

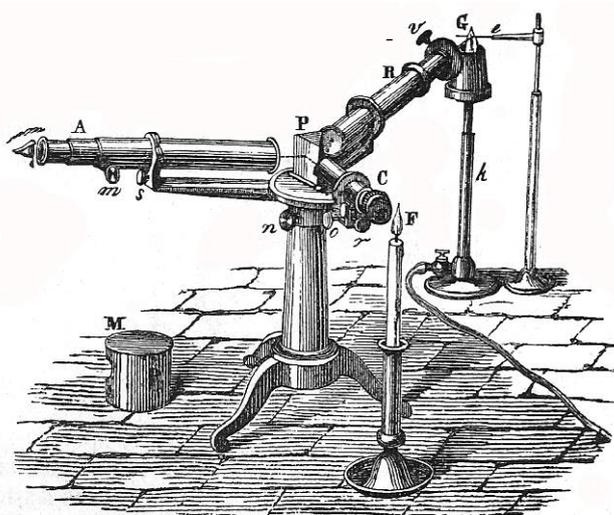


Fig. 1.5 Esquema de um espectroscópio. A amostra, colocada num fio de platina, *e*, é introduzida na chama, *G*, de um bico de Bunsen, *h*. A radiação emitida passa por uma luneta *B* e é refractada pelo prisma *P*, sendo observada através da luneta *A*. A luneta *C*, e respectiva fonte contínua *F* (vela), servem para iluminar uma escala que se sobrepõe ao espectro. In F. F. Benevides, *Noções de Physica Moderna*, 7ª ed., Lisboa, 1909. Fonseca Benevides (1835-1911) foi professor do Instituto Industrial de Lisboa, estabelecimento de ensino fundado em 1852 e que, em 1911, deu origem ao Instituto Superior Técnico.

O estudo dos espectros atômicos de riscas e da radiação do corpo negro foi de primeira importância para a elaboração da teoria quântica. A famosa fórmula de Balmer (1885), obtida de forma completamente empírica a partir dos comprimentos de onda de quatro riscas do hidrogênio, e depois generalizada e aplicada a outros elementos por Rydberg, só teve uma primeira interpretação com a teoria do átomo de Bohr (1913). Mas a racionalização adequada dos espectros atômicos e moleculares só se tornou possível após o estabelecimento da Mecânica Quântica, em 1925-26. Houve um número elevado de laureados com o Prémio Nobel pelos seus trabalhos ligados à Espectroscopia: a) por contributos para a teoria da interacção radiação-matéria, como Planck (1918), Einstein (1921), Bohr (1922), Dirac e Schroedinger (1933), Pauli (1945); b) por descobertas e estudos experimentais marcantes, como Zeeman (1902), Stark (1919), Raman (1930), Lamb (1955), Mulliken (1966), Herzberg (1971), Zewail (1999), Haroche e Wineland (2012); c) pelo desenvolvimento de técnicas experimentais, como Michelson (1907), Townes, Basov e Prokhorov (1964), Kastler (1966), Norrish e Porter (1967), Schawlow e Bloembergen (1981), Ernst (1991), Hall e Haensch (2005) e, mais recentemente, Betzig, Hell e Moerner (2014).

Actualmente, entende-se por espectro a *representação de uma dada grandeza referente a um objecto de estudo (átomo, molécula, partícula, sólido...) em função da frequência, energia ou comprimento de onda da radiação absorvida ou emitida.*

A Espectroscopia define-se por sua vez como o *estudo da interacção radiação-matéria.* É tema vastíssimo, pois a radiação vai das radiofrequências aos raios gama, e a matéria organiza-se numa grande variedade de formas. Para as ciências moleculares, os processos que envolvem fotões gama, de muito alta energia, embora interessantes (transições nucleares, materialização da energia) não são normalmente relevantes, embora haja excepções (espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de aniquilação de positrão). Com a invenção e desenvolvimento dos laseres, a partir de 1960, tornou-se também possível estudar processos que apenas ocorrem quando a radiação tem intensidade muito elevada, ditos processos não lineares.

A radiação e a matéria podem interactuar de várias formas: (i) Absorção, emissão e difusão de radiação; (ii) Vários processos não lineares, observáveis apenas para intensidades de radiação muito elevadas; (iii) Difracção e outros processos de interferência.

Em Espectroscopia, consideram-se sobretudo os processos associados à absorção e emissão de radiação (lineares e não lineares). Para um espectroscopista, o estudo da interacção radiação-matéria é a sua finalidade, e não carece de justificação. No entanto, há inúmeras aplicações da Espectroscopia, resumidas no seguinte quadro, e que demonstram a sua importância:

Quadro 1.1 Aplicações da Espectroscopia

Objecto de estudo	Informação obtida	Exemplos
Átomo, molécula, supermolécula, nanopartícula, sólido	Concentração Estrutura Dinâmica	- Distâncias e ângulos; grupos funcionais; forma Movimentos intra e intermoleculares
Meio (átomo, molécula, etc. usado como <u>sonda</u> ou como <u>rótulo</u>)	Parâmetros físicos e químicos, estrutura, localização	Temperatura, pressão, viscosidade, concentração de oxigénio, de água, acidez, ...

O conceito de resolução é central em Espectroscopia. Resolver significa, neste contexto, poder distinguir duas entidades ou processos, distintos mas muito próximos. Fala-se assim de resolução espacial, temporal e espectral consoante a proximidade é espacial, temporal ou energética. No primeiro caso, referimo-nos à menor distância no espaço para a qual ainda é possível observar estrutura numa imagem; No segundo, ao menor intervalo temporal para o qual ainda é possível registar uma variação de uma propriedade espectroscópica; No terceiro caso, à menor diferença em energia, frequência ou comprimento de onda para a qual ainda é possível notar a existência de dois processos distintos, por exemplo duas transições para estados adjacentes. Qualquer das três resoluções beneficia muito com a utilização de lasers, pois a intensa radiação destes pode ser concentrada em áreas muito pequenas por efeitos não lineares (resolução espacial), pode durar apenas alguns femtossegundos (resolução temporal), e pode apresentar uma pureza espectral muito elevada (resolução espectral).

Indicam-se no Quadro 1.2 algumas espectroscopias. Estas podem ser agrupadas de várias formas. Um dos processos de classificação consiste em considerar o tipo de interacção dominante na transição. Têm-se assim as espectroscopias magnéticas (NMR e EPR) e, por outro, as espectroscopias eléctricas (as restantes).

Quadro 1.2 Algumas das principais espectroscopias

espectroscopia	tipo de radiação	estados moleculares
Ressonância Magnética Nuclear (RMN, NMR)	radiofrequências (+ campo magnético estático)	spin nuclear
Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE, EPR)	micro-ondas (+ campo magnético estático)	spin electrónico
Rotacional	micro-ondas IV longínquo	rotacionais
Vibracional	IV médio e próximo	vibracionais
Electrónica (absorção e emissão)	visível e ultravioleta	electrónicos (electrões de valência)
Fotoelectrão	UV longínquo e raios X	electrónicos (electrões de cerne)
Mössbauer	raios γ	nucleares

Outro processo de classificação consiste em separar as espectroscopias ópticas das restantes. Aquelas dividem-se por sua vez em espectroscopias de absorção (IV, UV-visível) e em espectroscopias de emissão (fluorescência, fosforescência, luminescência). No primeiro caso compara-se a radiação transmitida com a radiação absorvida. No segundo caso, mede-se a radiação emitida. Obtêm-se assim, respectivamente, espectros de absorção e espectros de emissão. Os espectros das espectroscopias magnéticas podem na sua forma mais simples (unidimensional) ser classificados também como espectros de absorção, embora não sejam obtidos por comparação da radiação transmitida com a radiação absorvida. Os espectros classificam-se, consoante a sua estrutura, em espectros de riscas (algumas ressonâncias estreitas e isoladas), de bandas (ressonâncias mais largas e com alguma sobreposição) e em espectros contínuos (contínuo de ressonâncias, quase sem estrutura).

2. ÁTOMOS E MOLÉCULAS

2.1 Energia atômica e molecular

A energia de uma molécula, E , pode, com boa aproximação, ser escrita como uma soma de termos:

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}} , \quad (2.1)$$

em que E_{trans} é a energia translacional, E_{rot} é a energia rotacional, E_{vib} é a energia vibracional, E_{el} é a energia electrónica, e E_{nuc} é a energia nuclear. No caso atômico, as parcelas rotacional e vibracional obviamente não existem.

As translações e rotações são muito sensíveis ao estado físico (gasoso, líquido, sólido), por serem movimentos de grande amplitude. Já as vibrações e os movimentos electrónicos são pouco dependentes do estado físico. Finalmente, o estado interno dos núcleos é insensível ao estado físico (sólido, líquido ou gasoso).

Em fase gasosa, todas as energias estão quantificadas, isto é, só podem tomar determinados valores. O espectro translacional é contudo quase contínuo. A energia (cinética) translacional de uma partícula de massa m e velocidade v é classicamente dada por

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2 . \quad (2.2)$$

As energias translacionais atômicas e moleculares obedecem à distribuição de Maxwell-Boltzmann,

$$f(E_{\text{trans}}) = \frac{2}{\sqrt{\pi} k_B T} \sqrt{\frac{E_{\text{trans}}}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_{\text{trans}}}{k_B T}\right) , \quad (2.3)$$

em que T é a temperatura termodinâmica e k_B é a constante de Boltzmann, sendo $f(E_{\text{trans}})$ a fracção de moléculas com energia translacional entre E_{trans} e $E_{\text{trans}} + dE_{\text{trans}}$. O valor médio de E_{trans} (energia cinética média molecular) é $\bar{E}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T$.

A energia interna das moléculas corresponde aos restantes termos da eq. 2.1. Como se disse, esta energia está quantificada. Os níveis de energia de uma molécula típica, na ausência de campos eléctricos ou magnéticos exteriores, estão esboçados na Fig. 2.1. O espaçamento energético entre os níveis nucleares (não representado) é o maior de todos. Segue-se o espaçamento entre níveis electrónicos, depois entre níveis vibracionais, e finalmente, o espaçamento entre níveis rotacionais.

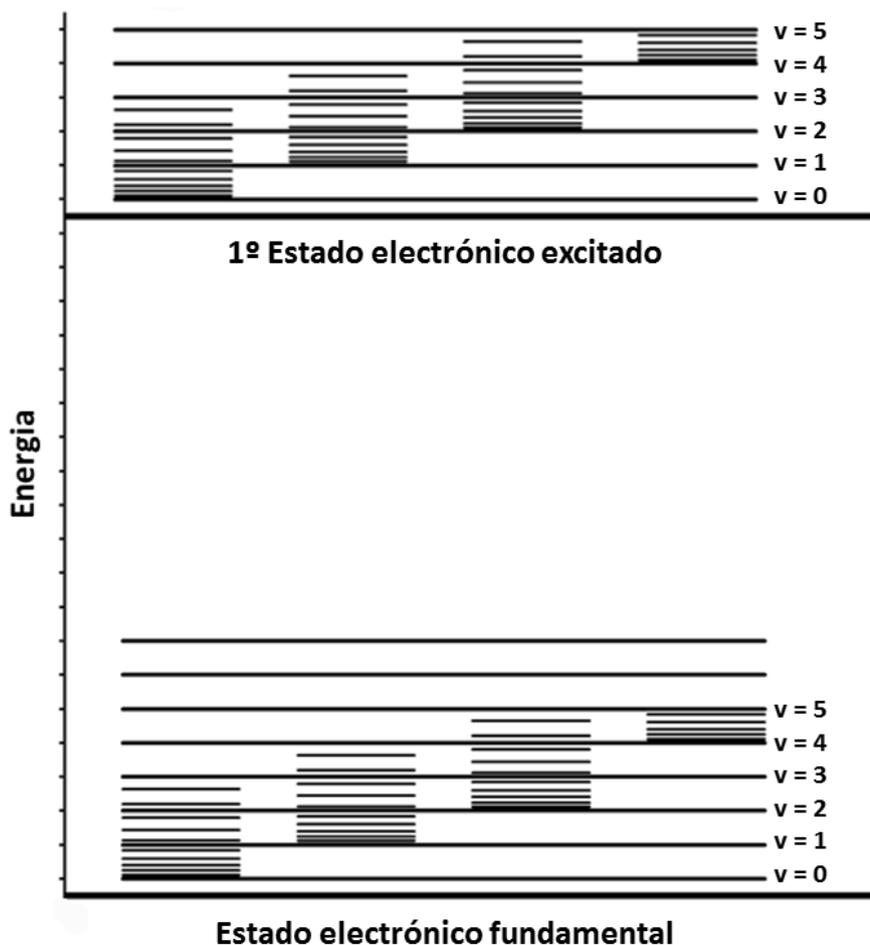


Fig. 2.1 Níveis de energia internos (rotacionais, vibracionais e electrónicos) de uma molécula diatómica. Note-se a energia vibracional de ponto zero. O espaçamento energético entre os níveis electrónicos é o maior de todos (mostram-se apenas o estado fundamental e o primeiro estado excitado). Segue-se o espaçamento entre níveis vibracionais, e finalmente, o espaçamento entre níveis rotacionais. Os espaçamentos energéticos típicos, em termos de $k_B T$, para a temperatura ambiente ($k_B T \cong 210 \text{ cm}^{-1}$), são $100 k_B T$ para os níveis electrónicos, $5 k_B T$ para os vibracionais, e $0,1 k_B T$ (ou menos) para os rotacionais.

2.2 Distribuição de Boltzmann

Como se viu, a uma certa temperatura existe uma distribuição de energias translacionais, isto é, as moléculas repartem-se por um grande número de estados translacionais distintos. Da mesma maneira, as moléculas não estão, em geral, todas nos mesmos estados rotacionais, vibracionais, etc. E assim como a distribuição de Maxwell depende da temperatura, também a distribuição das moléculas pelos estados internos depende de T . A distribuição de equilíbrio é dada pela seguinte relação

$$f_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z}, \quad (2.4)$$

dita distribuição de Boltzmann, e em que f_i é a fracção de moléculas que se encontra no i -ésimo nível de energia, E_i é a energia desse nível, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, g_i é a degenerescência do i -ésimo nível de energia (número de estados correspondentes a esse nível) e Z é a função de (re)partição. Pode demonstrar-se que a eq. 2.3 é um caso particular da distribuição de Boltzmann.

Procuremos perceber a forma desta distribuição, considerando, por simplicidade, que os níveis de energia são contínuos e não degenerados. Nesse caso, e a uma certa temperatura, a representação de f_i (eq. 2.4) em função de i define uma função exponencial negativa, isto é, f_i tem um decréscimo monotónico com i . Por outras palavras, quanto mais elevado o nível, menor a respectiva população. Para compreender a origem deste andamento é, antes de mais, necessário ter presente que a distribuição é calculada para uma certa temperatura. Mas temperatura significa energia média. E para uma certa população (um certo número de moléculas), fixar a energia média significa fixar a energia total. A distribuição de Boltzmann é precisamente a distribuição mais provável, para uma energia total dada. Sendo a energia total fixa, temos de considerar as várias maneiras de a distribuir pelos níveis de energia. Um caso extremo seria o de distribuir igualmente a energia por todas as moléculas. É uma situação pouco provável, pois admite uma só concretização (só há uma maneira de o fazer). O outro caso limite seria o de atribuir toda a energia a uma só molécula, colocando-a num nível de energia igual à energia total, e deixando todas as outras moléculas no estado fundamental: haveria agora tantas maneiras de o fazer quantas as moléculas, o que até pode ser um número elevado. Ora acontece que há outras distribuições de energia que admitem um número de concretizações superior *em muitas ordens de grandeza* ao número de moléculas. São as situações em que a maior parte das moléculas têm muito pouca energia, e em que uma minoria possui alguma energia. Destas, *a mais provável é a distribuição de Boltzmann*, eq. 2.4. Demonstra-se que com um número muito grande de moléculas (da ordem de N_A), essa distribuição é muitíssimo mais provável do que qualquer outra, ainda que quase igual. É pois sempre obedecida.

Da aplicação da eq. 2.4 a moléculas típicas e à temperatura ambiente, verifica-se que:

- todas as moléculas estão no estado nuclear fundamental
- todas as moléculas estão no estado electrónico fundamental
- praticamente todas as moléculas estão no estado vibracional fundamental
- todas as moléculas ocupam estados rotacionais excitados

O efeito de um aumento de temperatura é o de popular cada vez mais estados excitados. Atendendo à forma da eq. 2.4, essa população só é contudo apreciável desde que $E_i - E_0 \leq k_B T$, sendo E_i a energia do estado excitado em questão e E_0 a energia do estado fundamental.

As mesmas conclusões são válidas, *mutatis mutandis*, para os átomos em fase gasosa.

2.3 Níveis rotacionais

Segundo o modelo do rotor rígido, em que se supõe que os ângulos e distâncias internucleares não são afectados pelo movimento rotacional (o que é uma boa aproximação para energias rotacionais não muito elevadas), a energia rotacional de uma molécula linear é dada por

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = BJ(J+1), \quad (2.5)$$

em que I é o momento de inércia da molécula, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e B é a constante rotacional (com dimensões de energia; usa-se também a constante $\bar{B} = B/hc$, normalmente expressa em cm^{-1}). O número quântico rotacional J toma valores inteiros (0, 1, 2, ...). Para $J = 0$ não há rotação.

O momento de inércia de moléculas diatómicas é dado por

$$I = \mu R^2, \quad (2.6)$$

em que R é a distância internuclear e μ é a massa reduzida,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.7)$$

sendo m_1 e m_2 as massas dos dois núcleos. Os níveis de energia rotacional encontram-se esboçados na Fig. 2.2.

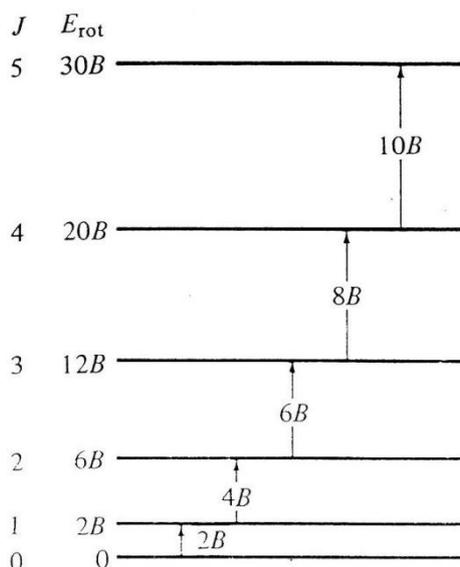


Fig. 2.2 Níveis energéticos rotacionais de uma molécula linear.

Observa-se que a diferença energética entre níveis consecutivos é crescente com J . Como essa diferença é inversamente proporcional ao momento de inércia, a separação energética é maior para moléculas leves (isto é, de pequena massa, e.g. H_2) do que para moléculas pesadas (isto é, de massa elevada, e.g. I_2). A degenerescência de cada nível é dada por $g_J = 2J+1$, aumentando portanto com J o número de estados degenerados por nível energético. Isto significa que a distribuição de moléculas pelos níveis energéticos rotacionais, f_J , calculada com a equação de Boltzmann, vai apresentar um máximo para um certo valor de J não nulo. Com efeito, embora os factores exponenciais diminuam com J , dá-se o contrário com g_J , havendo portanto um certo valor de J de compromisso entre estas duas tendências opostas. Esse valor pode ser obtido a partir de $df_J/dJ=0$. A distribuição f_J está esboçada na Fig. 2.3.

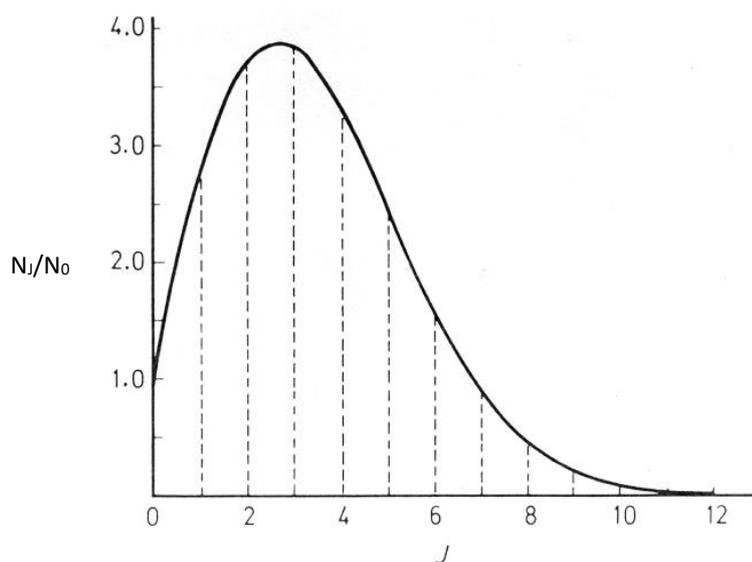


Fig. 2.3 População relativa (N_J/N_0) dos níveis rotacionais do HCl gasoso (para o qual $\bar{B} = B/hc = 10,44\text{ cm}^{-1}$) a 300 K. Embora se represente uma linha contínua, só têm significado os valores para os números inteiros ($J = 0, 1, \dots$).

Os níveis de energia rotacional de moléculas não lineares são em geral muito mais complexos do que os das lineares, pelo que o seu tratamento matemático não será aqui discutido.

2.4 Níveis vibracionais

Às oscilações caóticas dos núcleos de uma molécula em torno das respectivas posições de equilíbrio dá-se o nome de movimento vibracional. Normalmente, são movimentos de pequena amplitude, sendo as variações de distância internuclear muito inferiores às respectivas distâncias. O modelo físico mais simples que traduz o movimento vibracional é o modelo do oscilador harmónico, em que se supõe que a força que se opõe ao desvio à posição de equilíbrio é proporcional ao valor desse desvio (sendo portanto nula para a posição de equilíbrio). O movimento vibracional dos núcleos, aparentemente desordenado e aperiódico, pode contudo ser descrito matematicamente como uma sobreposição de movimentos periódicos, cada um com a sua

frequência de oscilação, ditos modos normais de vibração. Cada modo normal envolve em princípio todos os núcleos, mas sucede com frequência que só certos núcleos contribuem de forma significativa para o modo normal, podendo supor-se que os outros não oscilam sequer. Fala-se assim em vibrações de grupo ou de ligação. Numa molécula linear com N núcleos, existem $3N-5$ modos normais de vibração, ao passo que numa molécula não linear com N núcleos, existem $3N-6$ modos normais de vibração. Em primeira aproximação, cada um desses modos normais comporta-se como um oscilador harmónico independente dos restantes.

A energia de um oscilador harmónico é dada por

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (2.8)$$

em que h é a constante de Planck, $\hbar = h / (2\pi)$, ν é a frequência do modo normal, e $\omega = 2\pi\nu$. O número quântico vibracional v toma valores inteiros (0, 1, 2, ...) e a degenerescência é unitária para todos os valores de v . Note-se que o espaçamento entre níveis energéticos é constante, e que existe uma energia não nula, dita de ponto zero, para $v = 0$ (v. Fig. 2.1).

A aplicação da distribuição de Boltzmann a este modelo conduz a uma distribuição decrescente da população dos níveis com v , Fig. 2.4. Como se referiu, à temperatura ambiente, apenas o estado fundamental tem uma população significativa (com a excepção dos modos de baixa frequência, como o da figura).

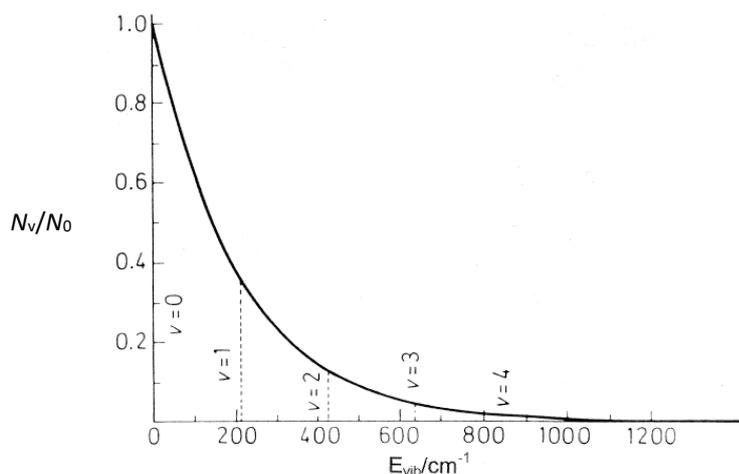


Fig. 2.4 População relativa (N_v/N_0) dos níveis energéticos de um oscilador harmónico a 300 K. Os níveis vibracionais marcados correspondem à molécula de I_2 .

O valor da frequência do oscilador admite uma interpretação física satisfatória baseada no oscilador harmónico clássico. Segundo este, a frequência é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.9)$$

em que k é a constante de força ou de restituição (constante de proporcionalidade entre a força e o desvio à posição de equilíbrio) e μ é a massa reduzida. A frequência é assim tanto mais elevada quanto mais forte for a ligação. Desta forma, modos normais que correspondam à oscilação de núcleos pesados ou a movimentos “fáceis” (deformações angulares, ou distensão-compressão de ligações fracas) têm frequências relativamente baixas, enquanto que modos envolvendo núcleos leves ou movimentos “difíceis” (distensão-compressão de ligações fortes) têm frequências relativamente elevadas. No Quadro 2.1 apresentam-se as frequências de vibração de algumas moléculas diatómicas, e respectivas constantes de força. Verifica-se a existência de uma correlação entre as constantes de força e a força das ligações correspondentes.

Quadro 2.1 Frequências de vibração* e constantes de força de algumas moléculas diatómicas

molécula	$\bar{\nu}_e / \text{cm}^{-1}$	$k / (10^2 \text{ N m}^{-1})$
H ₂	4401	5,8
D ₂	3116	5,8
HF	4138	9,6
HCl	2991	5,2
HBr	2649	4,1
HI	2309	3,1
F ₂	917	4,5
Cl ₂	560	3,2
Br ₂	325	2,4
I ₂	215	1,7
O ₂	1580	11,8
N ₂	2359	22,9

*Em espectroscopia vibracional de moléculas diatómicas, usa-se também a notação ω_e , com o mesmo significado de $\bar{\nu}_e$ (e não de $2\pi\nu_e$).

Uma molécula diatómica tem um único modo normal, de distensão (e compressão alternadas) da ligação. Em moléculas poliatómicas são possíveis muitos tipos de modos normais (contudo, em todos eles, e por se tratar de vibrações, nem o centro de massa se move, nem há rotação global). Nas Figs. 2.5 e 2.6 apresentam-se os modos normais de vibração de moléculas triatómicas. De acordo com o que se disse atrás, observa-se que as frequências dos modos de flexão são significativamente menores do que as dos modos de distensão.

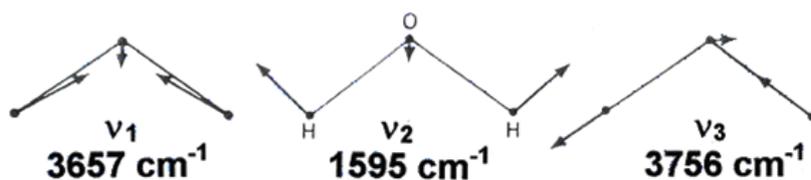


Fig. 2.5 Os três modos normais da água. Da esquerda para a direita: distensão simétrica, flexão (no plano do papel) e distensão anti-simétrica.

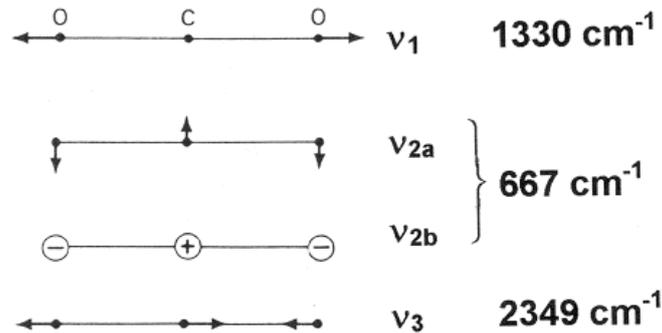


Fig. 2.6 Os quatro modos normais do CO₂. De cima para baixo: distensão simétrica, flexão (no plano do papel), flexão (perpendicular ao plano do papel) e distensão anti-simétrica. Os modos de flexão, idênticos, têm a mesma frequência.

Numa molécula poliatômica, a energia vibracional total é dada pela soma das energias de todos os modos normais (osciladores). Especifica-se o estado vibracional molecular indicando os números quânticos de todos os modos normais. Assim, para a molécula de água, o estado vibracional fundamental será (000), e um certo estado excitado será (101). Na Fig. 2.7 mostram-se os primeiros níveis vibracionais da molécula H₂O. Dado o grande número de osciladores que uma molécula poliatômica pode ter, a energia armazenada sob a forma vibracional pode ser muito significativa. Note-se ainda o aumento da densidade de estados (número de estados por unidade de energia) com a energia vibracional total.

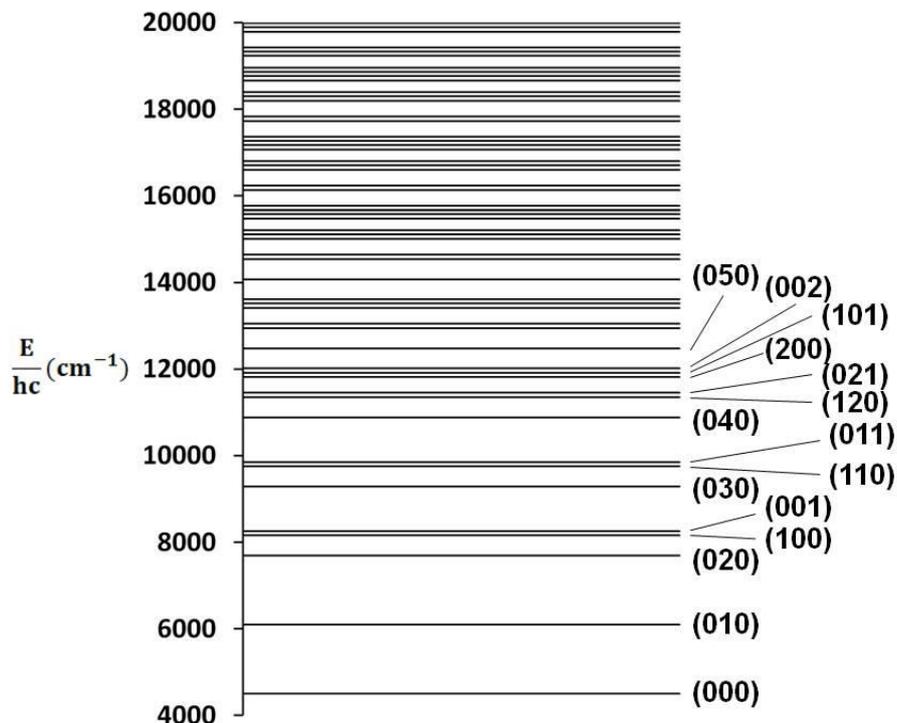


Fig. 2.7 Níveis de energia vibracional da molécula de água, calculados pelo modelo do oscilador harmônico.

2.5 Níveis electrónicos

Em dois dos movimentos descritos anteriormente (translação, rotação), os electrões quase não são afectados, por o mesmo suceder às distâncias internucleares. Já no movimento vibracional é necessário admitir que a nuvem electrónica em torno dos núcleos se reajusta quase instantaneamente, em função das posições ocupadas pelos núcleos ao executarem as vibrações. Esta aproximação (aproximação de Born-Oppenheimer) é justificável pela muito menor massa dos electrões, e constitui a base do tratamento quantitativo das energias electrónicas.

Contrariamente ao que acontece com os problemas rotacional e vibracional, não existe nenhum modelo, simples mas realístico e geral, para os níveis de energia electrónicos. A resolução da respectiva equação de Schrödinger fornece em cada caso uma sequência de níveis cujos espaçamentos irregulares são específicos apenas da molécula em questão. Regra geral, contudo, a diferença energética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é muito superior às restantes diferenças energéticas. Sendo o espaçamento energético entre o estado electrónico fundamental e o primeiro estado electrónico excitado muito superior a $k_B T$ (com T igual à temperatura ambiente) em praticamente todas as moléculas, segue-se que apenas o estado fundamental electrónico está populado.

O estado electrónico fundamental da maioria das *moléculas* é um estado singuleto, S_0 (electrões emparelhados). Já os estados electrónicos excitados podem ser singuletos, S_n , ou tripletos, T_n (dois electrões desemparelhados). Excepções a esta regra são as moléculas de O_2 , de NO e de NO_2 . No primeiro caso o estado fundamental é um tripleto, e no segundo e terceiro casos um duplete. São no entanto espécies relativamente estáveis, do ponto de vista químico.

Em Química Orgânica, usa-se muitas vezes o termo radical livre ou radical como sinónimo de *espécie reactiva de spin não nulo* (sendo portanto um duplete, ou um tripleto, etc.), como por exemplo O, CH_3 ou Cl. Originalmente, o termo radical era usado para designar os grupos de átomos distintos em que uma molécula se pode dividir conceptualmente, grupos esses frequentemente inalterados no decurso das reacções (hoje designam-se por grupos funcionais e por substituintes).

A convenção seguida em Química Orgânica não é contudo conveniente fora do seu âmbito restrito, pois existem espécies de spin não nulo quimicamente estáveis, quer dupletos e tripletos neutros (e.g. NO_2 , O_2) quer iões metálicos com várias multiplicidades de spin (e.g. Fe^{3+} , Eu^{3+}), do duplete ao octeto. Há, além disso, espécies transitórias de spin nulo, como o C_2 (um singuleto). Assim, em Espectroscopia, e em Química-Física, o termo radical (livre), é mais usado na acepção de *espécie estável do ponto de vista físico mas muito instável do ponto de vista químico (espécie reactiva)*. Assim, quer o OH (duplete), quer o C_2 (singuleto), quer vários átomos no estado electrónico fundamental, quer sejam dupletos (e.g. H, Br), quer tenham outras multiplicidades de spin (e.g. O, um tripleto), são sempre ditos radicais.

A cada estado electrónico corresponde uma certa distribuição electrónica. Como é esta que confere grande parte das propriedades físicas e químicas a uma molécula, cada estado excitado é, de certa forma, uma molécula distinta, não sendo invulgar que as propriedades físicas (e.g. momento dipolar, geometria, comprimentos de ligação) e químicas (acidez, reactividade) variem muito quando se passa do estado fundamental para o primeiro estado electrónico excitado.

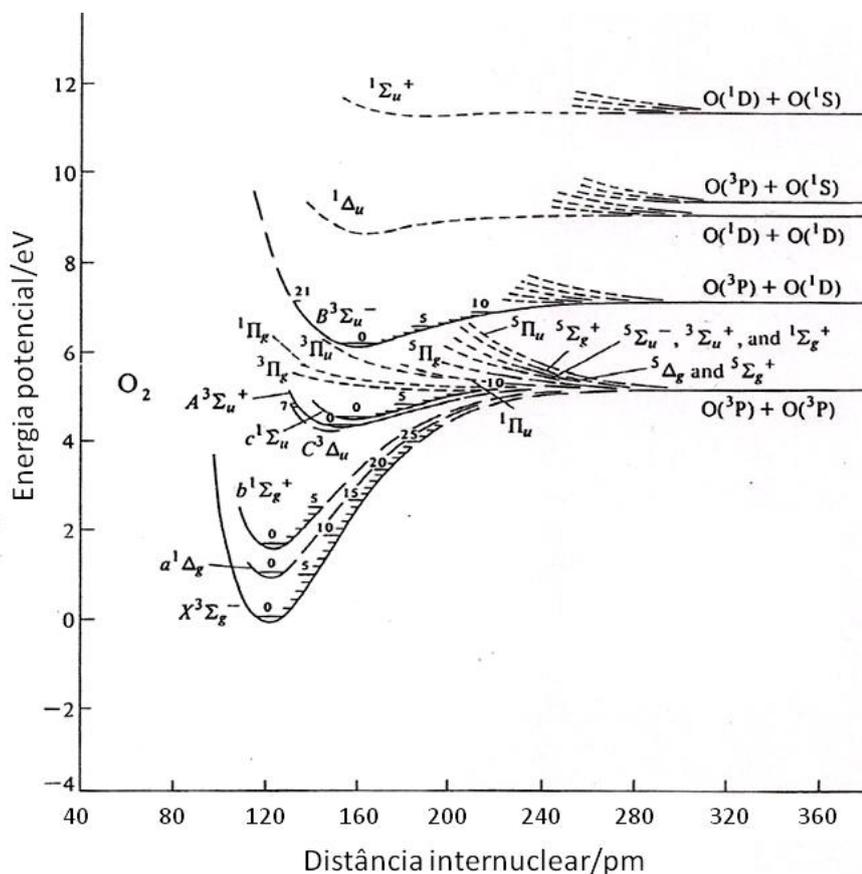


Fig. 2.8 Curvas de energia potencial do estado fundamental e dos primeiros estados excitados do O_2 . Note-se a marcação dos níveis vibracionais em alguns dos estados eletrônicos (compare-se com a Fig. 2.1). Em moléculas diatômicas, o estado fundamental é sempre designado pela letra X , o primeiro estado excitado com o mesmo spin por A , o segundo por B , etc., o primeiro estado com outro spin por a , o segundo por b , etc. (a notação à direita indica a simetria do estado e a multiplicidade de spin, esta em expoente).

Na Fig. 2.8 apresenta-se o diagrama de estados eletrônicos da molécula de O_2 (cujo estado fundamental é, recorde-se, um tripleto). Neste diagrama, a energia potencial de cada estado eletrônico é função da distância internuclear. As curvas de energia potencial de cada estado são parabólicas (oscilador harmónico) apenas junto do mínimo. Os desvios ao comportamento de oscilador harmónico (anarmonicidade) são tanto maiores quanto maior é a energia vibracional, até que por fim se dá a quebra da ligação (dissociação). Os dois átomos resultantes são indicados à direita (grandes distâncias internucleares), nos respectivos estados atômicos eletrônicos.

As curvas de energia potencial do oscilador anarmónico são traduzidas, em primeira aproximação, pelo modelo do oscilador de Morse,

$$E(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2, \quad (2.10)$$

em que D_e é a energia de dissociação espectroscópica, R_e é a distância internuclear de equilíbrio, e o parâmetro a é dado por

$$a = \left(\frac{k}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\mu}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_e, \quad (2.11)$$

sendo μ a massa reduzida e $\omega_e = 2\pi\nu_e$ a frequência angular do oscilador harmónico. A energia do oscilador de Morse é dada por

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e x_e, \quad (2.12)$$

Sendo x_e a constante de anarmonicidade,

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e}, \quad (2.13)$$

e tomando o número quântico vibracional os valores $v = 0, 1, \dots, v_{\max}$, sendo v_{\max} dado por

$$v_{\max} \sim \frac{1}{2x_e}. \quad (2.14)$$

Para compreender a origem e ordenação dos estados electrónicos do oxigénio molecular, considere-se o seu diagrama de orbitais moleculares, Fig. 2.9. A configuração em que os dois electrões de maior energia se situam nas orbitais π^* dá também origem a dois estados excitados singuleto, em que os electrões estão agora emparelhados, quer na mesma orbital (${}^1\Delta$), quer em orbitais diferentes (${}^1\Sigma$). A ordem de ligação mantém-se igual a 2, pelo que a distância internuclear de equilíbrio é semelhante à do estado fundamental. Já a promoção de um electrão de uma orbital π para uma das orbitais semi-preenchidas π^* conduz a estados excitados (Σ) de energia superior, e ordem de ligação 1, que poderão ser singuletos ou tripletos.

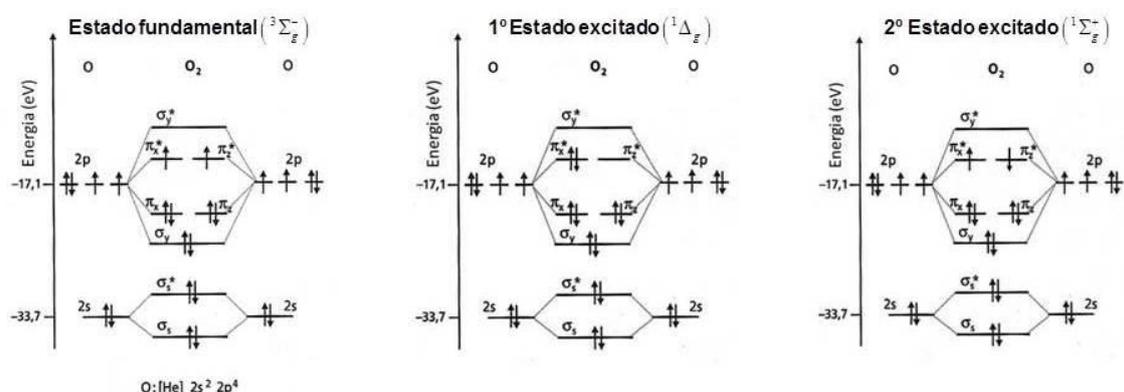


Fig. 2.9 Diagrama de orbitais moleculares e preenchimento das mesmas para o estado fundamental e para os dois primeiros estados excitados do O₂. Notem-se os dois electrões desemparelhados no estado fundamental (estado tripleto) e o emparelhamento nos estados excitados (singuleto) e a ordem de ligação 2 para os três estados.

Em moléculas poliatômicas, em que há várias coordenadas (distâncias internucleares e ângulos), representa-se normalmente a energia dos estados apenas para a geometria molecular de equilíbrio. Na Fig. 2.10, apresenta-se como exemplo a molécula de naftaleno.

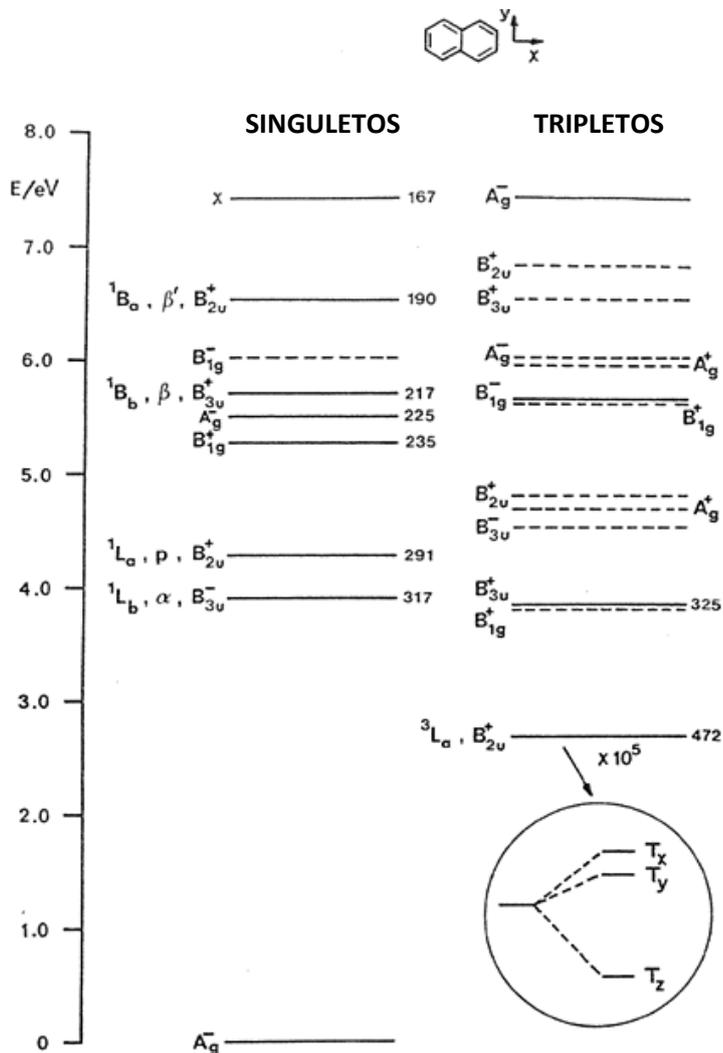


Fig. 2.10 Diagrama de estados de mais baixa energia (electrões π) da molécula de naftaleno. Indicam-se para vários estados os comprimentos de onda (em nm) correspondentes às transições de absorção a partir de S_0 . Mostram-se também os três subníveis do tripleto de menor energia (ao contrário do caso atômico, nas moléculas estes subníveis não são, em geral, degenerados, mesmo na ausência de um campo magnético exterior, mas a separação energética é muito pequena).

2.6 Níveis nucleares

Os núcleos atômicos mantêm-se essencialmente inalterados quando se integram em moléculas, pois a nuvem electrónica tem um efeito desprezável sobre a estrutura nuclear. Sendo o espaçamento energético entre o estado nuclear fundamental e o primeiro estado nuclear excitado sempre muito superior a $k_B T$, segue-se que apenas o estado fundamental nuclear está populado. No entanto, os estados fundamentais nucleares são degenerados no caso de certos núcleos (prótio, deutério, carbono-13), devido à existência de um spin nuclear, Quadro 2.2.

Quadro 2.2 Propriedades de alguns núcleos comuns. Os mais usados em RMN têm fundo cinza.

núcleo	abundância natural (%)	spin	degenerescência	$\Delta E/\text{MHz}^*$
^1H	99,98	1/2	2	400
^2H	0,02	1	3	61
^{12}C	98,90	0	1	-
^{13}C	1,10	1/2	2	101
^{14}N	99,63	1	3	29
^{15}N	0,37	1/2	2	41
^{16}O	99,96	0	1	-
^{17}O	0,04	5/2	6	54
^{19}F	100	1/2	2	376
^{31}P	100	1/2	2	162

*Para um campo magnético de 9,4 T.

A aplicação de um campo magnético externo levanta essa degenerescência, criando dois (ou mais) estados energeticamente muito próximos, Fig. 2.11. No Quadro 2.2 indicam-se os desdobramentos correspondentes, em MHz, para um campo magnético intenso (ca. de 10^5 vezes o campo magnético terrestre), da ordem de grandeza do usado em espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ou, em inglês, NMR).

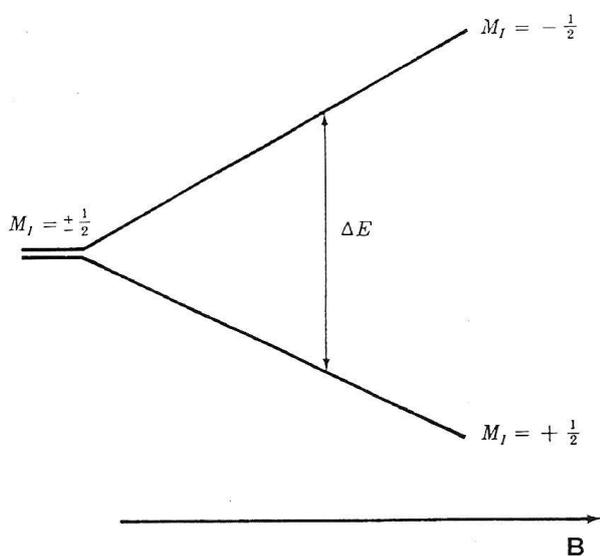


Fig. 2.11 Desdobramento do estado nuclear fundamental duplamente degenerado de um núcleo de carbono-13 ou de prótio por acção de um campo magnético exterior. O estado de spin anti-paralelo ao campo tem energia superior ao estado de spin paralelo ao campo.

O valor do desdobramento energético depende de cada núcleo e do campo efectivo junto ao núcleo. É, em geral, muito pequeno (muito menor do que $k_B T$, com $T = 298 \text{ K}$). Por aplicação da distribuição de Boltzmann conclui-se que ambos os estados resultantes, fundamental e excitado, têm populações apreciáveis e quase idênticas.

O campo efectivo junto ao núcleo é diferente do campo externo aplicado, devido à acção da nuvem electrónica que envolve os núcleos. Sendo numa molécula a densidade electrónica variável de núcleo para núcleo do mesmo elemento, consoante a sua posição na estrutura, o valor do desdobramento observável passa a ser uma indicação da posição do respectivo núcleo, e pode ser usado para a elucidação estrutural. Também o acoplamento entre núcleos, mediado pela nuvem electrónica, e certos aspectos dinâmicos, tornam a espectroscopia dos núcleos de grande importância em todas as ciências moleculares, como se discutirá adiante (Secção 6.6).

3. RADIAÇÃO

3.1 Ondas Electromagnéticas

As micro-ondas, os infravermelhos, a luz (visível), os raios X e os raios γ são formas de radiação electromagnética. Esta é constituída por campos eléctricos e magnéticos oscilantes, perpendiculares entre si e, no caso mais simples, também perpendiculares à direcção de propagação, Fig. 3.1,

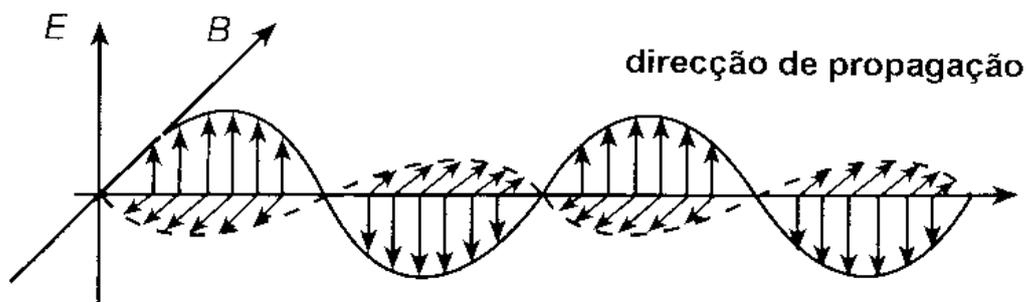


Fig. 3.1 Uma onda electromagnética consiste num campo eléctrico E e num campo magnético B oscilantes, perpendiculares entre si e perpendiculares à direcção de propagação.

O caso mais simples de onda electromagnética é a onda plana monocromática. Esta é infinita, e os campos eléctrico e magnético variam de forma sinusoidal, quer de ponto para ponto, num certo instante, Figs. 3.1 e 3.2, quer em função do tempo, para um ponto fixo do espaço, Fig. 3.2. A distância entre dois máximos (ou mínimos, etc.) consecutivos da curva $E = E(x)$ (Fig. 3.2a) corresponde ao comprimento de onda, λ . O intervalo de tempo entre dois máximos (ou mínimos, etc.) consecutivos da curva $E = E(t)$ (Fig. 3.2b) corresponde ao período de oscilação, T .

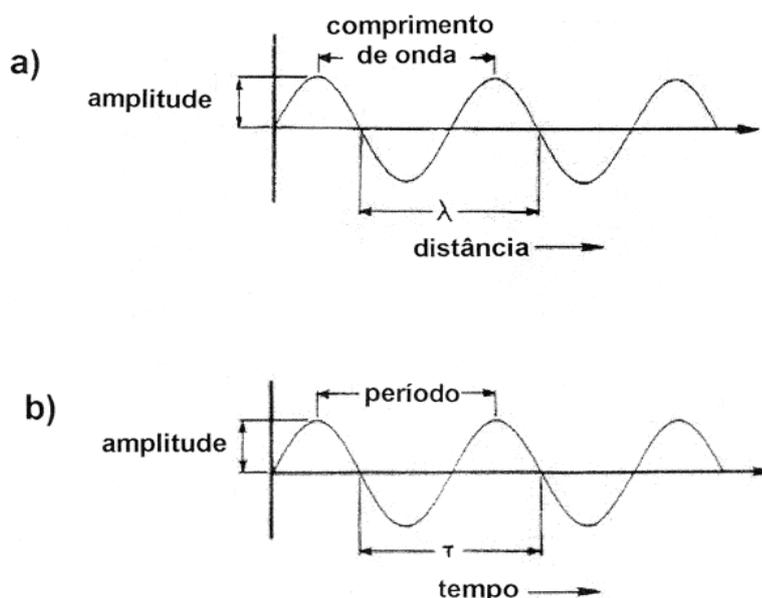


Fig. 3.2 (a) Módulo do vector campo eléctrico, segundo a direcção de propagação, para um instante fixo; (b) Módulo do vector campo eléctrico, num certo ponto, em função do tempo.

Pode demonstrar-se que o campo eléctrico de uma onda plana monocromática é dado por

$$E(x,t) = E_0 \sin \left[2\pi \nu \left(\frac{x}{v} - t \right) \right], \quad (3.1)$$

sendo E_0 o valor máximo (ou amplitude), ν a frequência da onda (número de oscilações ou ciclos por unidade de tempo, num certo ponto do espaço), e v a velocidade de propagação. O período relaciona-se com a frequência por

$$T = \frac{1}{\nu}, \quad (3.2)$$

e com o comprimento de onda por

$$\lambda = \nu T = v/\nu. \quad (3.3)$$

Define-se também o número de ondas (ou número de onda) $\bar{\nu}$,

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{v} = \frac{1}{\lambda}, \quad (3.4)$$

que indica o número de ondas (ou ciclos) por unidade de comprimento.

A quantidade de energia associada a uma onda electromagnética é determinada pelo valor de E_0 (ou de $B_0 = E_0/c$). A energia que atravessa uma superfície perpendicular à direcção de propagação, por unidade de área e de tempo, dita intensidade ou densidade de fluxo de energia, é dada por

$$I = \frac{1}{2} v \varepsilon E_0^2, \quad (3.5)$$

sendo ε a permitividade eléctrica do meio em que a onda se está a propagar. A intensidade tem por unidades no SI o W m^{-2} .

Para definir completamente uma onda plana monocromática deve ainda especificar-se a sua polarização, isto é, a forma como o vector campo eléctrico evolui no plano perpendicular à direcção de propagação. Com efeito, a uma variação sinusoidal do módulo podem corresponder várias evoluções do vector, nomeadamente oscilação segundo uma única direcção (polarização linear) ou por rotação completa (num de dois sentidos possíveis, polarizações circulares levógira e dextrógira).

A velocidade de propagação da radiação electromagnética no vácuo é de 299 792 458 m/s (sendo no SI, por definição, um valor exacto), e representa-se por c . Em meios materiais (sólidos,

líquidos, gases), a velocidade efectiva é menor, sendo dada por

$$v = \frac{c}{n}, \quad (3.6)$$

em que n é o índice de refração do meio (para a frequência da onda em questão). Para frequências na região visível do espectro electromagnético, têm-se os seguintes valores de n : ar, 1,0003; água, 1,33; vidro, 1,52; diamante, 2,43.

Não existem ondas perfeitamente monocromáticas, mas sim aproximações muito boas destas, por exemplo recorrendo a lasers contínuos quase monocromáticos, sendo a pureza espectral do feixe emitido definida por $\Delta\lambda/\lambda$, sendo $\Delta\lambda$ uma medida da largura espectral (por exemplo a largura a meia-altura da representação da intensidade em função do comprimento de onda) e λ o comprimento de onda do máximo de intensidade.

3.2 Espectro Electromagnético

A frequência (ou o comprimento de onda, relacionados pela eq. 3.3) é uma propriedade essencial da radiação electromagnética, pois é ela que dita o tipo e importância da sua interacção com a matéria. Define-se assim o espectro electromagnético, com sete regiões principais: radiofrequências, micro-ondas, infravermelho, visível, ultravioleta, radiação X, e radiação gama, Quadro 3.1.

Quadro 3.1 Demarcação das regiões convencionais do espectro electromagnético.

região do espectro electromagnético	intervalo (em comprimentos de onda)	intervalo (em energias*)
radiofrequências	> 1 m	< 300 MHz
micro-ondas**	1m – 1 mm	300 MHz – 300 GHz; 0,01 cm ⁻¹ – 10 cm ⁻¹
infravermelho	1 mm – 770 nm	10 cm ⁻¹ – 13000 cm ⁻¹
visível	770 nm – 390 nm	1,6 eV – 3,2 eV
ultravioleta	390 nm – 10 nm	3,2 eV – 124 eV
raios X	10 nm – 0,1 nm	124 eV – 12400 eV
raios γ	< 100 pm	> 12,4 keV

*ou em unidades proporcionais à energia (número de ondas, frequência)

**consideram-se por vezes as micro-ondas como uma subdivisão das radiofrequências.

A região das radiofrequências, que se estende indefinidamente para as baixas energias, corresponde pois aos maiores comprimentos de onda ($\lambda > 1$ m; o valor máximo medido até hoje foi de 10^{10} m). A região das micro-ondas corresponde a comprimentos de onda já menores. Segue-se a região do infravermelho. A região visível, que ocupa uma estreita faixa do espectro electromagnético ($770 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$), merece uma individualização dada a sua especial importância para o ser humano. Seguem-se as regiões ultravioleta, X e, finalmente, gama (γ), que se

prolonga para as altas energias (comprimentos de onda curtos) sem limite superior bem definido (possivelmente o chamado comprimento de Planck, 1.6×10^{-35} m). Os valores mais elevados medidos até hoje foram de 10^{30} eV, isto é, de aproximadamente 10^{-28} m. O espectro electromagnético acessível vai assim de 10^{-16} eV (limite inferior observado nas radiofrequências) até 10^{30} eV (limite superior observado para os raios gama), isto é, cobre, em energia, 46 ordens de grandeza!

As unidades vulgarmente usadas para caracterizar a radiação variam de região para região. Assim, nas radiofrequências e nas micro-ondas, usam-se sobretudo o MHz e o cm^{-1} ; no IV, o cm^{-1} ; no visível e UV, o nm, o Å, e o eV; e nas regiões X e gama, o eV e os seus múltiplos (keV, MeV, GeV). Ao conjunto das frequências infravermelha, visível e ultravioleta do espectro electromagnético, dá-se o nome de frequências ópticas. Estas encontram-se por sua vez subdivididas em intervalos, Quadro 3.2,

Quadro 3.2 Divisão da região óptica do espectro electromagnético.

região	sub-regiões	intervalo (em comprimentos de onda)	intervalo (em números de ondas)	
Infravermelho (IV)	IV longínquo	1 mm – 25 μm	10 cm^{-1} – 400 cm^{-1}	
	IV médio	25 μm – 2500 nm	400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}	
	IV próximo	2500 nm – 770 nm	4000 cm^{-1} – 13000 cm^{-1}	
Visível	vermelho	770 nm – 622 nm	-	
	laranja	622 nm – 597 nm	-	
	amarelo	597 nm – 577 nm	-	
	verde	577 nm – 492 nm	-	
	azul	492 nm – 455 nm	-	
	violeta	455 nm – 390 nm	-	
ultravioleta (UV)	UV próximo	UV A	390 nm – 320 nm	-
		UV B	320 nm – 290 nm	-
		UV C	290 nm – 200 nm	-
	UV longínquo ou de vácuo	200 nm – 10 nm	-	

Os limites da região efectivamente visível variam um pouco de pessoa para pessoa. Também as cores indicadas são convencionais, não tendo atributos próprios particulares. A divisão da região visível do espectro em seis sub-regiões, com os limites indicados, ditas cores, é convencional. Na divisão tradicional do arco-íris, por exemplo, consideram-se sete cores, por se dividir a sub-região violeta em duas: roxo (ou violeta escuro) e anil (ou índigo). Mas Aristóteles, numa das primeiras discussões do arco-íris, apenas o divide em três cores (escarlate, verde e púrpura). Várias culturas, e as correspondentes línguas, encaram a região visível de outra forma. Para certos aborígenes da Nova Guiné e Austrália, nem sequer existem termos para as seis cores “básicas”. Em termos puramente fisiológicos, é claro que somos capazes de distinguir um muito maior número de comprimentos de onda do que seis ou sete. Em Espectroscopia, as cores puras (ondas monocromáticas) são perfeitamente definidas pela indicação do seu comprimento de onda. O saber-se se dois comprimentos de onda vizinhos são ou não distinguíveis pelo ser humano é objecto de outras ciências (Colorimetria, Fisiologia, etc.). Note-se ainda que há muitas cores a que não correspondem comprimentos de onda precisos, e se obtêm por combinação de cores puras (v.

adiante a discussão em 3.3).

A região infravermelha (IV) é assim designada por se situar imediatamente abaixo do vermelho, em frequência (curiosamente, em alemão usa-se o termo *ultrarot*, simétrico de ultravioleta). À parte mais próxima do visível dá-se o nome de IV próximo e, à mais afastada, o de IV longínquo. Entre as duas fica, sem surpresas, o IV médio.

A região ultravioleta (UV) é assim designada por se situar imediatamente acima do violeta, em frequência. Em Fotobiologia distinguem-se as regiões A, B e C, de acordo com os seus efeitos sobre os seres vivos. Abaixo dos 200 nm, começa o ultravioleta de vácuo. Esta designação tem a sua origem no facto de o oxigénio atmosférico absorver fortemente abaixo de 200 nm, sendo pois necessário trabalhar na sua ausência (na prática, em vácuo).

3.3 Radiação Policromática

A radiação policromática, em que coexistem várias frequências, pode ser sempre encarada como uma sobreposição de várias ondas monocromáticas. Caracteriza-se assim pela densidade de fluxo espectral $I(\nu)$ (ou $I(\lambda) = \nu^2 I(\nu)/c$), que indica a intensidade a cada frequência. Na Figura 3.3 apresenta-se a distribuição espectral de uma fonte de radiação importante: o Sol. A distribuição é aproximadamente a de um corpo negro a 5800 K (ver 4.2), à excepção da estrutura fina (riscas de Fraunhofer). Esta é devida à absorção de radiação por átomos e moléculas presentes nas camadas exteriores do Sol. A radiação total proveniente do Sol que atinge a Terra é quase constante, e tem o valor médio de 1.37 kW m^{-2} , a chamada constante solar. Esta energia tem a seguinte repartição espectral: 7% no UV, 47 % no visível, e 46% no infravermelho.

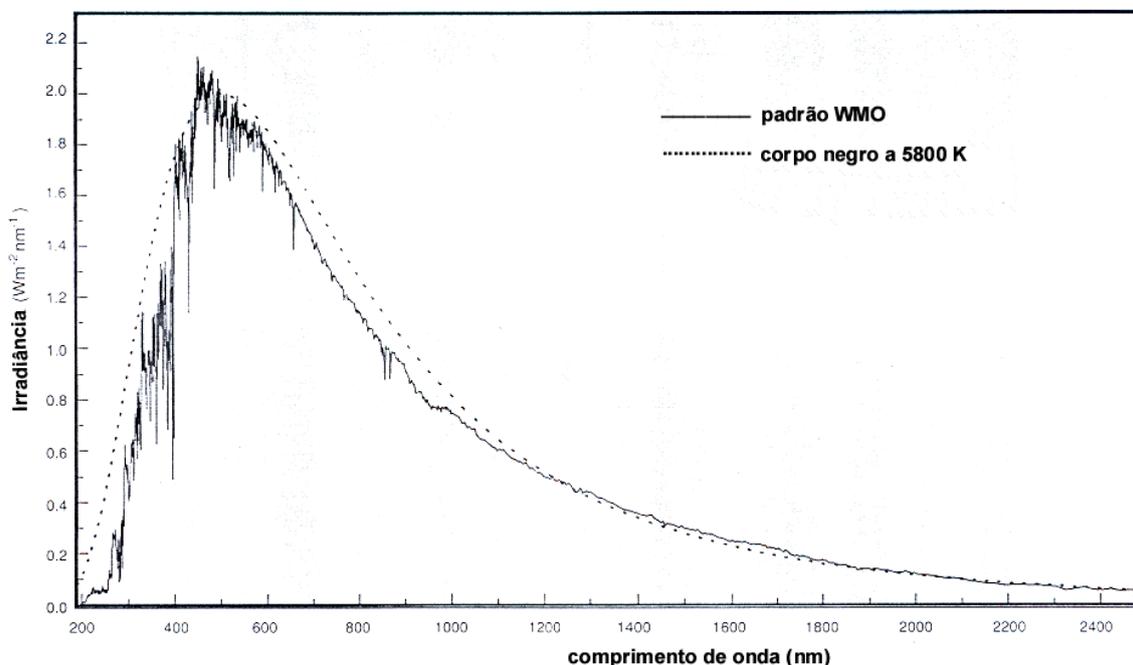


Fig. 3.3 Distribuição espectral do Sol (fora da atmosfera terrestre). Compara-se o espectro padrão (WMO) com o de um corpo negro a 5800 K.

A cada distribuição espectral no visível está associada uma cor. No entanto, e devido à fisiologia humana, duas distribuições espectrais, mesmo muito diferentes, podem em certos casos produzir a mesma sensação de cor. Dois exemplos: 1) o amarelo tanto pode corresponder a radiação monocromática com 580 nm (“verdadeiro” amarelo), como a uma mistura de radiação verde (540 nm) e vermelha (620 nm), com iguais intensidades; 2) O branco tanto pode corresponder a uma distribuição uniforme de intensidades cobrindo todo o visível, como a uma mistura de radiação azul (480 nm) e amarela (580 nm), com iguais intensidades. Isto resulta do sistema fisiológico humano de percepção da cor, baseado em apenas três tipos de receptores distintos (localizados na retina), cada um deles com um máximo de sensibilidade a um comprimento de onda diferente (receptores “vermelho”, “verde” e “azul”). Deste modo, é possível produzir a sensação de praticamente qualquer cor (monocromática ou não) por mistura de apenas três cores monocromáticas, “enganando-se” assim o olho humano. É o que sucede nos ecrãs de computadores, telemóveis, etc.

De recordar que um objecto, quando iluminado com luz branca, apresenta a cor correspondente à distribuição espectral da luz que reflecte (luz que não absorve). Se não absorver a nenhum comprimento de onda visível de forma significativa, será branco. Se só absorver radiação vermelha, será azul, e vice-versa. Se absorver a todos os comprimentos de onda visíveis, será cinzento (ou mesmo negro, se absorver praticamente toda a luz incidente).

3.4 Fotões

Até aqui, tratou-se a radiação como uma onda electromagnética clássica. O Electromagnetismo Clássico não permite contudo dar conta de todos os fenómenos que envolvem a radiação. Para tanto, é necessária uma teoria mais geral, a Electrodinâmica Quântica. Segundo esta, a intensidade de uma radiação monocromática de frequência ν só pode ser igual a múltiplos inteiros de um valor mínimo $h\nu$, sendo h a constante de Planck. Esse valor mínimo corresponde ao quantum de radiação ou fotão, cuja energia é $h\nu$. Assim, a intensidade num dado ponto e direcção é

$$I(\nu) = n(\nu)h\nu, \quad (3.7)$$

sendo $n(\nu)$ a densidade de fluxo de fotões, ou seja, o número de fotões de frequência ν que, por unidade de área e de tempo, atravessam o plano perpendicular à direcção de propagação.

A radiação policromática é igualmente composta por osciladores harmónicos (cada um com a sua frequência ν) que absorvem e emitem energia em parcelas indivisíveis (quanta de radiação ou fotões) de energia $h\nu$. A este facto associa-se o comportamento corpuscular manifestado pela radiação em certas condições. Isso não quer no entanto dizer que os fotões sejam partículas idênticas às partículas materiais (electrão, etc.), pois apesar de possuírem como estas momento linear, têm massa em repouso nula.

O estado de mais baixa energia (ou fundamental) da radiação, também chamado vácuo, corresponde a uma situação em que todos os seus osciladores apenas possuem uma energia residual, dita de ponto zero. Os estados excitados da radiação a uma certa frequência correspondem a ter-se um ou mais fótons dessa frequência.

Em rigor, os fótons não têm existência real, até se manifestarem numa dada interacção radiação-radiação ou radiação-matéria. Tudo o que se pode dizer sobre a radiação antes da interacção é que a energia correspondente está armazenada no campo de radiação, que se encontra pois num estado excitado. No entanto, podemos com frequência encarar a radiação como um conjunto de fótons reais com várias frequências, sem que daí resulte nenhuma incorrecção.

Apresenta-se no Quadro 3.3 a densidade de fluxo de fótons integrada (isto é, somada para todos os comprimentos de onda da região visível) de algumas fontes de radiação comuns. Verifica-se em todos os casos que o número de fótons é muito elevado, não sendo pois patente a “granularidade” da radiação. Refira-se que o olho humano tem a sua sensibilidade máxima na região do verde (560 nm para a visão diurna e 510 nm para a visão nocturna). Um impulso curto (menos de 100 ms de duração) contendo cerca de 100 fótons “verdes” constitui o mínimo necessário para produzir a sensação de visão. Dos 100 fótons que chegam à pupila, apenas cerca de 10 atingem a retina e são realmente efectivos.

Quadro 3.3 Valores típicos da densidade de fluxo fotónica

fonte de radiação	densidade de fluxo (fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
céu estrelado sem luar	10^6
lunar	10^8
crepúsculo	10^{10}
iluminação artificial de interior	10^{12}
dia ensolarado	10^{14}
laser de Hélio-Néon*	10^{22}
laser de Titânio-safira**	10^{33}

*10 mW contínuos a 633 nm, focado num círculo de 20 μm de diâmetro (3 kW/cm²).

**800 nm; impulso ultra-curto (100 fs) e ultra-intenso (10^{15} W/cm²).

4. INTERACÇÃO RESSONANTE: ABSORÇÃO E EMISSÃO

4.1 Absorção de radiação

Uma molécula pode passar de um certo estado de energia para outro mais elevado por absorção de um fóton. Diz-se que se tem uma transição espectroscópica, neste caso de absorção. Para que essa transição ocorra, devem verificar-se duas condições:

- **Ressonância:** a energia do fóton deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados. Esta condição resulta do princípio da conservação da energia e da quantificação da energia. Sendo a energia do fóton dada por $h\nu$, obtém-se a bem conhecida relação de Bohr,

$$\Delta E = h\nu. \quad (4.1)$$

- **Probabilidade de transição não nula:** A transição só pode ocorrer entre determinados pares de estados (transição permitida). Para outros, ela não se dá, ou dá-se com uma probabilidade muito pequena (transição proibida). Assim, por exemplo, nem todos os estados são acessíveis a partir do estado fundamental por absorção de radiação. Existem determinadas regras que permitem classificar as transições em permitidas ou proibidas, consoante o tipo de transição e os estados envolvidos. São as chamadas regras de selecção, que se podem deduzir a partir de cálculos quânticos. Estas regras obtêm-se a partir de uma única condição geral: momento dipolar da transição não nulo. O campo oscilante da radiação deve poder induzir um dipolo oscilante na molécula, tal que este conduza a uma transição entre dois estados. Na maior parte das espectroscopias, este dipolo é eléctrico, e está associado ao *campo eléctrico* da radiação (Fig. 3.1). Nas espectroscopias magnéticas (RMN, RPE) a condição anterior refere-se ao momento dipolar magnético, associado ao *campo magnético* da radiação (Fig. 3.1).

Consideremos uma amostra (uma solução ou um gás, por exemplo) colocada numa célula de paredes transparentes na região espectral em estudo. Se fizermos atravessar essa célula por um feixe de radiação monocromática, de intensidade inicial I_0 , e se houver absorção de radiação pela amostra, então a intensidade do feixe emergente, I , será inferior à intensidade inicial. Pelo contrário, se não houver absorção de radiação pela amostra, então a intensidade do feixe emergente, I , será igual à intensidade inicial (desprezando perdas residuais por reflexão nas paredes, etc.). Define-se a grandeza transmitância, T , pela relação,

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (4.2)$$

A transmitância toma pois valores entre 0 e 1, sendo 0 para um meio totalmente absorvente e 1 para um meio completamente transparente. Usa-se também a percentagem de transmitância, $\%T$, igual a $100 T$.

Usando um feixe de radiação policromático, podemos obter a transmitância a todos os comprimentos de onda contidos no feixe. À representação de T (ou de $\%T$) em função do comprimento de onda (ou da frequência) dá-se o nome de espectro de transmissão da amostra. Estes espectros são usados quando queremos caracterizar a transparência de um certo meio à radiação, por exemplo um solvente ou um filtro óptico, Figs. 4.1 e 4.2,

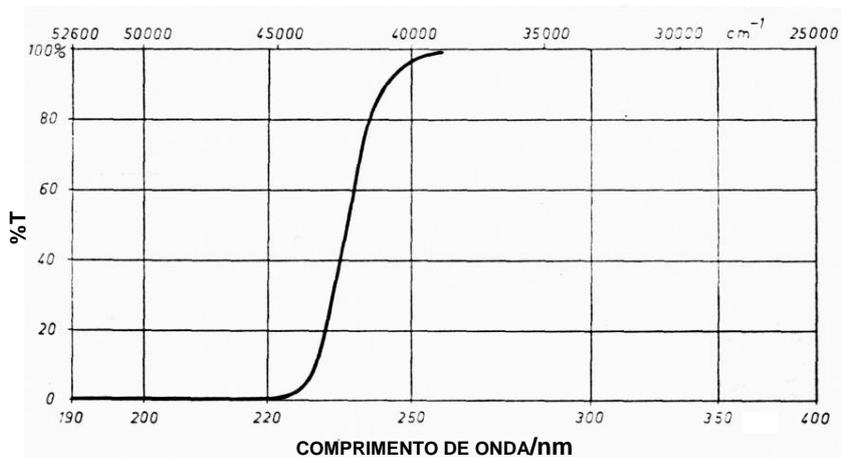


Fig. 4.1 Espectro de transmissão do diclorometano líquido (1 cm de espessura).

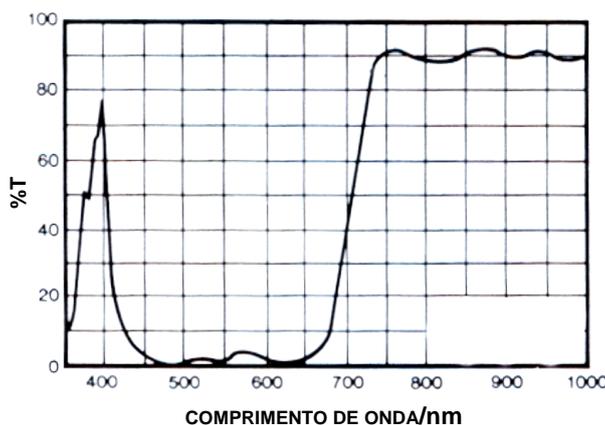


Fig. 4.2 Espectro de transmissão de um filtro de radiação visível ("filtro transmissor de calor").

Como se disse, a transmitância é inferior à unidade sempre que há absorção. A um comprimento de onda fixo, verifica-se que T é tanto menor quanto maior o trajecto da radiação no interior da amostra, i.e., quanto maior é o percurso óptico. Essa dependência é dada pela lei de Lambert,

$$T(\lambda) = e^{-b(\lambda)l} \quad , \quad (4.3)$$

sendo l o percurso óptico (normalmente em cm) e $b(\lambda)$ o coeficiente de absorção linear (normalmente em cm^{-1} , v. Fig. 6.2). Ao produto $bl = \tau$, adimensional, dá-se o nome de espessura

óptica do meio.

No caso de soluções ou de gases, o coeficiente de absorção linear pode ser escrito como

$$b(\lambda) = \alpha(\lambda) C, \quad (4.4)$$

sendo $\alpha(\lambda)$ o coeficiente neperiano de absorção molar (em $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), também dito opacidade do meio, e C a concentração (M). Substituindo 4.4 em 4.3 obtém-se a lei de Beer-Lambert,

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)Cl}. \quad (4.5)$$

Por razões históricas, é muito mais frequente o uso desta lei na base 10,

$$T(\lambda) = 10^{-\varepsilon(\lambda)Cl}, \quad (4.6)$$

sendo $\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda)/\ln 10$. Dá-se a $\varepsilon(\lambda)$ o nome de coeficiente de absorção molar (normalmente expresso em $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Este coeficiente (tal como α) é função do comprimento de onda, traduzindo a maior ou menor probabilidade de absorção (transição molecular) a cada comprimento de onda. Atinge valores máximos de $10^5 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em transições moleculares permitidas no UV-Vis.

Para moléculas em fase gasosa, usa-se também a forma

$$T(\lambda) = e^{-\sigma(\lambda)Nl}, \quad (4.7)$$

em que $\sigma(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molecular (em cm^2) e N a densidade numérica (número de moléculas por unidade de volume). Tem-se a relação

$$\sigma/\text{cm}^2 = 3.8 \times 10^{-21} (\varepsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}). \quad (4.8)$$

Define-se a absorvência, A , de um meio, por

$$A = -\log T, \quad (4.9)$$

grandeza que é igualmente função do comprimento de onda. Assim, $T = 10^{-A}$. Como T varia entre 0 e 1, A varia entre 0 e ∞ . Na prática, um meio com absorvência igual ou superior a 4 a um certo comprimento de onda, é um meio opaco a esse comprimento de onda, uma vez que a % T correspondente é inferior ou igual a 0,01 %. Para um meio transparente, tem-se $A = 0$.

A partir das eqs. 4.6 e 4.9 vê-se que

$$A = \varepsilon C l, \quad (4.10)$$

a que se dá também o nome de lei de Beer-Lambert.

A absorvência é uma propriedade aditiva, isto é, a absorvência, a um certo comprimento de onda, de uma mistura de moléculas (que não reajam entre si) é a soma das absorvências individuais a esse comprimento de onda.

A absorção de soluções ou gases é normalmente traduzida em representações de absorvência em função do comprimento de onda, os chamados espectros de absorção, e não em espectros de transmissão. Com efeito, a absorvência é proporcional à concentração e ao coeficiente de absorção molar, pelo que é a grandeza mais conveniente. Para caracterizar as propriedades de absorção de uma dada molécula, representa-se o respectivo coeficiente de absorção em função do comprimento de onda (Fig. 4.3):

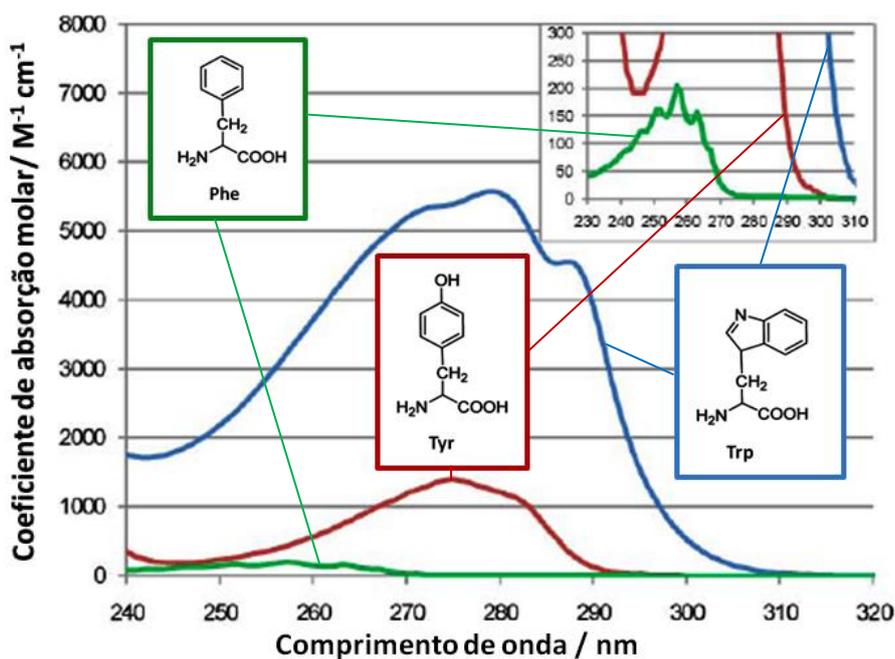


Fig. 4.3 Espectros de absorção dos três aminoácidos aromáticos.

Os espectros de absorção são normalmente medidos com feixes de baixa intensidade. Para além de outras razões, a baixa intensidade usada e o facto de as moléculas excitadas voltarem ao estado fundamental ao fim de pouco tempo (v. adiante), fazem com que, num dado instante, as moléculas excitadas sejam uma fracção ínfima do número total de moléculas.

Em certos casos especiais, isso não sucede, contudo, e a transmitância do meio é função da intensidade e até da duração do feixe incidente.

Quando o meio absorvente não é homogêneo, a eq. (4.7) deve ser substituída por

$$T(\lambda) = e^{-\sigma(\lambda) \int_0^l N(x) dx} \quad , \quad (4.11)$$

em que a coordenada de integração corresponde à direcção definida pelo feixe e o limite superior

de integração é o percurso óptico total. A espessura óptica é agora $\tau = \sigma(\lambda) \int_0^l N(x) dx$ e é pois uma absorvência (em base e) generalizada. A equação (4.11) reduz-se à eq. (4.7) quando a densidade numérica é independente da coordenada espacial, Fig. 4.4:

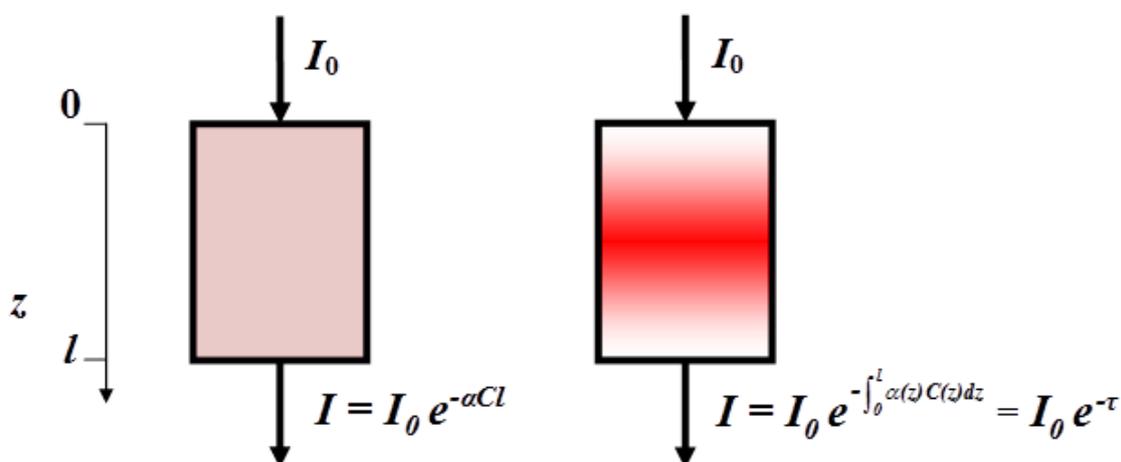


Fig. 4.4 Generalização da lei de Beer-Lambert para um meio heterogéneo. No tratamento mais geral, considera-se a possibilidade de α poder ser função da coordenada espacial (por exemplo devido a uma variação da temperatura com essa coordenada).

4.2 Emissão de radiação

A passagem para um estado molecular de mais baixa energia (dita relaxação) implica a libertação da diferença de energia correspondente. Quando essa libertação se faz por meio de um fóton, tem-se uma transição radiativa, com emissão de radiação. À distribuição espectral da radiação emitida dá-se o nome de espectro de emissão. Essa distribuição tanto pode ser expressa em quanta por unidade de comprimento de onda, como em quanta por unidade de frequência, como em energia por unidade de comprimento de onda, como em energia por unidade de frequência. São quatro funções diferentes, embora se possam relacionar facilmente entre si.

Para além do processo descrito, e que é essencialmente o simétrico da absorção, a energia de excitação pode ser perdida por outras vias (redistribuição intramolecular, colisões com outras moléculas, etc.), tendo-se, nesses casos, uma transição não radiativa.

A emissão de radiação pode ocorrer por dois processos diferentes: emissão espontânea e emissão estimulada (Fig. 4.5).

O primeiro dá-se mesmo na ausência de radiação, e tem uma probabilidade por unidade de tempo, A , que aumenta com a frequência (para um dipolo oscilante, a dependência é quadrática), sendo por essa razão mais significativo a frequências elevadas (visível, UV, etc.), em que os estados excitados têm durações médias típicas entre alguns nanossegundos e alguns milissegundos. No entanto, mesmo uma molécula apenas excitada vibracionalmente ou rotacionalmente, e na ausência de outros mecanismos de dissipação de energia, como sejam colisões, acabará por emitir a energia sob a forma de um fóton, embora seja necessário esperar, em média, um tempo

considerável (da ordem dos segundos).

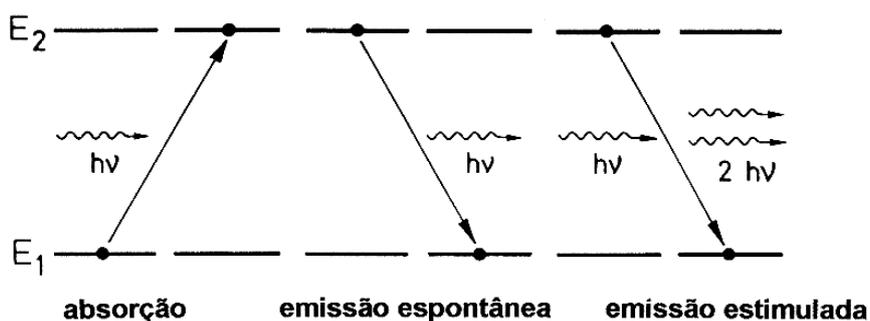


Fig. 4.5 Representação esquemática dos processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada.

Se um certo número N_0 de moléculas estiver inicialmente num estado excitado (com $\Delta E \gg k_B T$), esse número decrescerá com o tempo segundo uma lei exponencial,

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.12)$$

sendo τ o tempo de vida ou tempo de relaxação do estado excitado, dado por

$$\frac{1}{\tau} = A + A', \quad (4.13)$$

em que A é a constante de emissão espontânea (coeficiente de Einstein para a emissão espontânea) e A' é a constante de decaimento não radiativo.

O processo de emissão estimulada depende da interação com um fóton em ressonância, e é pois proporcional à intensidade de radiação, só sendo eficaz quando esta é elevada. Normalmente é desprezável, mas desempenha um papel fundamental nos lasers.

Consideremos agora um sólido oco, mantido a uma certa temperatura T , e cujas paredes tenham um contínuo de níveis de energia (Fig. 4.6). Numa situação de equilíbrio térmico, ter-se-á necessariamente uma certa quantidade de fótons no interior da cavidade.

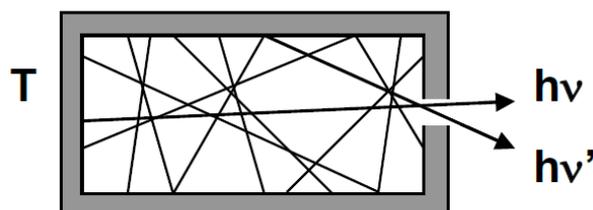


Fig. 4.6 Idealização de um corpo negro. As paredes da cavidade são mantidas a uma temperatura T . A radiação é detectada através de uma pequena abertura.

Para perceber porquê, imaginemos o seguinte: Suponhamos que as paredes estavam inicialmente a 0 K. Nessa situação não haverá fotões na cavidade. Aquecemos então rapidamente o sistema até uma temperatura T_0 , isolando a partir de agora as paredes do exterior. Atendendo à distribuição de Boltzmann, teremos alguns estados excitados das paredes da cavidade com população apreciável. Esses estados excitados das paredes, por efeito da emissão espontânea, terão tendência a passar para estados de menor energia, emitindo fotões para a cavidade. Estes fotões, por sua vez, poderão estimular novos processos de desexcitação (emissão estimulada), ou poderão ser absorvidos, gerando novos estados excitados. Ao fim de algum tempo, ter-se-á atingido uma situação de equilíbrio dinâmico para uma certa temperatura T das paredes (com $T < T_0$, pois parte da energia inicialmente concentrada nas paredes passou a ser radiação), a que corresponde um certo número total de fotões e uma certa distribuição espectral da radiação da cavidade. Chama-se a essa distribuição lei de Planck, e à cavidade corpo negro. Considerando a forma da distribuição de Boltzmann, é fácil concluir que à medida que a temperatura das paredes aumenta, aumenta o número total de fotões por unidade de volume, e aumenta também a importância dos fotões com energias elevadas. Assim, a distribuição espectral desvia-se para as maiores energias com um aumento da temperatura, havendo ao mesmo tempo um grande aumento da densidade de radiação. A distribuição de Planck normalizada (i.e., tal que o seu integral entre zero e infinito é igual a 1) é dada por

$$f(\lambda) = \frac{15}{\pi^4} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^4 \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}, \quad (4.14)$$

sendo $f(\lambda)$ a fracção de energia emitida entre λ e $\lambda+d\lambda$. O máximo desta distribuição é dado por

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4,96 k_B T}, \quad (4.15)$$

a que se dá o nome de lei de Wien. A emissão desloca-se assim para menores comprimentos de onda com um aumento de temperatura (Fig. 4.7). A energia total emitida por um corpo negro, por unidade de tempo e de área do corpo, ou densidade de fluxo de energia radiante, P , é dada pela lei de Stefan,

$$P = \sigma T^4, \quad (4.16)$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann,

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}. \quad (4.17)$$

Decorre destas leis que um corpo à temperatura ambiente emite pouco e essencialmente no infravermelho. Aumentando-se a sua temperatura até algumas centenas de kelvin, ele passa a emitir bastante mais, e com uma fracção significativa no visível, Quadro 4.1 e Fig. 4.7. Torna-se pois brilhante (incandescente), de cor rubra ou mesmo azulada, consoante a temperatura. Também a cor das estrelas reflecte a sua temperatura superficial, sendo as vermelhas (e.g. Betelgeuse) as menos quentes e as azuis (e.g. Sirius) as mais quentes. O Sol (branco-amarelado) ocupa uma posição intermédia. Note-se que mesmo a temperaturas de alguns milhares de kelvin, a emissão do corpo negro é essencialmente devida à emissão espontânea.

Quadro 4.1. Exemplos de corpos (aproximadamente) negros

Fonte de radiação	temperatura/K	λ_{\max} ou $\bar{\nu}_{\max}$
Universo (radiação de fundo)	2,7	6 cm ⁻¹ (micro-ondas)
corpo humano	310	1100 cm ⁻¹ (IV médio)
lâmpada de tungsténio	2600	1100 nm (IV próximo)
lâmpada de tungsténio-halogénio	3000	970 nm (IV próximo)
Sol (superfície)	5800	500 nm (Vis.)

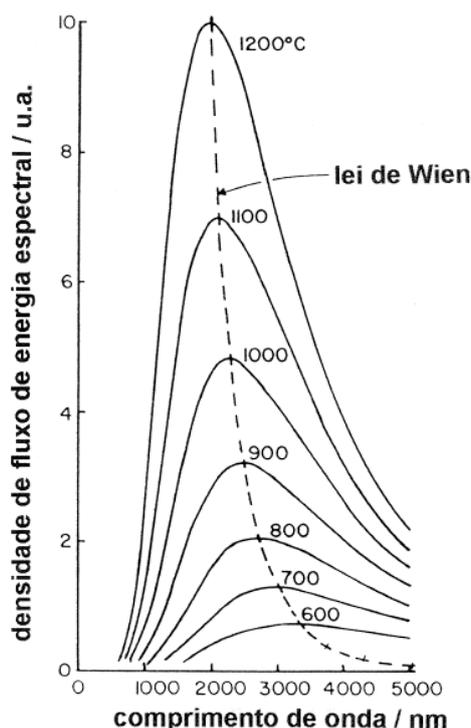


Fig. 4.7 Emissão do corpo negro, em função da temperatura.

O nome “corpo negro” provém de se admitir que este objecto ideal absorve radiação a todos os comprimentos de onda. A baixa temperatura, as paredes deverão assim ser negras. Contudo, como também emitem radiação a todos os comprimentos de onda, a temperaturas elevadas adquirem cor por emissão de radiação térmica. É o que sucede com um pedaço de carvão,

negro à temperatura ambiente e rubro quando em brasa.

A emissão de radiação nem sempre se dá com a substância emissora em equilíbrio térmico, caso do corpo negro. Suponhamos um corpo (sólido, líquido ou gasoso) constituído por moléculas e à temperatura ambiente. A sua emissão térmica no visível é desprezável. Contudo, é possível popular estados excitados desse corpo a que correspondam frequências visíveis, fazendo-o absorver radiação ressonante (relação de Bohr). Cria-se assim uma distribuição de não equilíbrio, com algumas moléculas grandemente excitadas, mas permanecendo a maioria no estado fundamental. O retorno das moléculas excitadas ao estado fundamental pode fazer-se por processos radiativos e por processos não radiativos. Havendo emissão de radiação, tem-se um espectro próprio de cada molécula, e distinto do espectro universal do corpo negro. À emissão de radiação nestas circunstâncias dá-se o nome de luminescência. A luminescência pode ser produzida de diversas formas: fotoluminescência (excitação por absorção de luz), electroluminescência (excitação por passagem de corrente eléctrica), triboluminescência (excitação por atrito), quimioluminescência (geração de moléculas excitadas por reacção química), etc. A luminescência divide-se em dois tipos, consoante a natureza quântica dos estados excitado e fundamental envolvidos: fluorescência, a que corresponde um tempo de vida (eq. 4.13) curto (ps a ns); e fosforescência, a que corresponde um tempo de vida (eq. 4.13) longo (μ s a min).

4.3 Laseres

Seja uma molécula com apenas dois níveis de energia não degenerados, fundamental e excitado. A qualquer temperatura, o nível fundamental tem a maior população. Assim, a passagem de radiação monocromática ressonante com a transição, terá sempre como consequência a absorção de fotões. A temperaturas elevadas, quando a população do nível superior for significativa, haverá simultaneamente emissão estimulada, compensando-se em parte a absorção. Pode demonstrar-se que por essa razão, a absorvência do meio será proporcional à diferença de populações entre os estados fundamental e excitado. A muito altas temperaturas (admitindo que a molécula não se decompôs), a absorvência tenderá para zero (porquê?), chamando-se a este fenómeno saturação.

Quando as moléculas têm maior população no estado excitado do que no estado fundamental (inversão de população), a absorvência resultante é negativa, isto é, o meio transmite mais radiação do que a inicial! É precisamente o que sucede num laser, acrónimo de *light amplification by stimulated emission of radiation* (amplificação de luz por emissão estimulada). A inversão de população não pode ser atingida por aquecimento, como se disse, sendo necessários outros processos (sistemas de três e quatro níveis, etc.).

Um laser (Fig. 4.8) consiste numa cavidade, onde se encontra o meio activo ou amplificador (um gás, uma solução líquida ou um sólido), cuja população está invertida, e em pelo menos dois espelhos, um totalmente reflector e outro parcialmente reflector (com uma reflectância de 95%, por exemplo), sendo através deste último que é emitida para o exterior a radiação laser. Para criar (e manter) a inversão de população, há uma fonte de excitação exterior, que bombeia moléculas (ou átomos) para o estado excitado.



Fig. 4.8 Representação esquemática de um laser.

Os lasers são fontes de radiação excelentes, muito mais versáteis do que as fontes convencionais (lâmpadas, etc.). A radiação de um laser, pelo facto de resultar de emissão estimulada produzida numa cavidade, tem características que a distinguem da radiação usual, proveniente de processos de emissão espontânea. São estas: elevada potência por unidade de área (intensidade ou irradiância), pureza espectral elevada (monocromaticidade), grande colimação (pequena divergência do feixe) e elevada coerência espacial e temporal. É esta última propriedade a que mais distingue a radiação laser da radiação usual. São contudo as três outras propriedades, muito mais difíceis de obter em conjunto com fontes convencionais, que justificam a grande importância dos lasers.

Os lasers podem ser contínuos ou descontínuos. Neste último caso, podem gerar-se impulsos com durações extremamente curtas (inferiores a 10 fs), o que permite estudar fenómenos moleculares ultra-rápidos e produzir efeitos específicos. Actualmente cobrem toda a região óptica do espectro electromagnético. No Quadro 4.2 indicam-se alguns lasers comuns.

Quadro 4.2. Alguns lasers vulgares

nome	comprimento de onda	meio activo	duração dos impulsos
excímero ArF KrF XeF	193 nm 248 nm 351 nm	mistura de gás raro e F ₂	1-30 ns
corante	300-1000 nm (seleccionável)	solução de corante orgânico fluorescente	Contínuo ou pulsado (1-10 ps)
ião gasoso Ar ⁺ Kr ⁺	488 nm e 515 nm* 647 nm*	Ar ou Kr em tubo selado	contínuo e pulsado (100 ps)
Hélio-Néon	633 nm	He e Ne em tubo selado	contínuo ou pulsado (600 ps)
Titânio-safira	790-910 nm*	Ti ³⁺ em Al ₂ O ₃	contínuo ou pulsado (50 fs)
semicondutor GaAlAs	750-905 nm (seleccionável)	junção p-n GaAlAs sólido	contínuo
CO ₂	10,6 μm (908-993 cm ⁻¹)	CO ₂ e N ₂ gasosos	Contínuo ou pulsado (20 ns)

* Os comprimentos de onda indicados podem ser reduzidos a metade (duplicação de frequência) ou a um terço (triplicação de frequência) por passagem do feixe laser através de um cristal apropriado.

5. INTERACÇÃO NÃO RESSONANTE: DIFUSÃO ELÁSTICA

Quando a radiação se propaga num meio material em que não há absorção, tem-se ainda assim uma interacção com o meio. Esta interacção é dita não ressonante. O campo eléctrico da onda induz oscilações nas moléculas ou átomos do meio. Como não há absorção de energia, os dipolos induzidos radiam por sua vez essa energia, sob a forma de ondas esféricas, centradas em cada um dos dipolos. Assim, a onda que se propaga no meio é o resultado da sobreposição da onda primária, de velocidade c , com ondas da mesma frequência e velocidade, geradas pelos dipolos oscilantes induzidos nas moléculas do meio. A onda resultante tem também frequência ν , mas como resulta da interferência das ondas secundárias e da onda primária, tem um comprimento de onda diferente de $\lambda_0 = c/\nu$, e por isso outra velocidade, c/n , em que n é o índice de refração do meio para a frequência ν . Ora a amplitude das ondas secundárias é função da frequência (uma vez que a polarização induzida depende desta), e assim o índice de refração varia com a frequência.

Para além de a velocidade efectiva de propagação ser alterada pelo meio, uma parte da radiação incidente é também reemitida noutras direcções, em resultado das ondas secundárias, e isto desde que o meio seja desordenado. É o fenómeno de difusão (também chamado dispersão e espalhamento). Desta forma, a radiação incidente é atenuada à medida que penetra no meio, não por ser absorvida, mas por ser reemitida noutras direcções. Designa-se por difusão elástica o fenómeno em que não há diferença significativa de comprimento de onda entre a radiação incidente e a radiação dispersa. Debruçar-nos-emos exclusivamente sobre este mecanismo de difusão. Existem também processos de difusão inelástica, como a difusão Raman, em que há ganho ou perda de energia dos fotões dispersos por interacção com os graus de liberdade internos das moléculas (electrónicos, vibracionais e rotacionais), mas são em geral muito pouco intensos (a espectroscopia Raman tem, não obstante, aplicações importantes).

A difusão pode ser devida às moléculas do líquido ou do gás, mas também a partículas em suspensão. Muitas vezes o efeito destas é dominante, e como mostra a experiência de todos os dias, um fumo ou uma névoa são muito melhores dispersores de radiação do que o ar, tendo por essa razão uma aparência azulada ou esbranquiçada, enquanto este parece ser absolutamente transparente. Na verdade, assim não é. O azul do céu, e o vermelho do crepúsculo e da aurora são ambos devidos à difusão da radiação solar pelas moléculas atmosféricas, pelo que o ar, mesmo quando totalmente desprovido de partículas em suspensão, não é completamente transparente à radiação visível.

A difusão de radiação conduz a uma atenuação da intensidade de um feixe, dada para meios diluídos homogéneos por uma relação análoga à lei de Lambert,

$$I = I_0 \exp(-b l), \quad (5.1)$$

em que l é o percurso óptico e b o coeficiente de dispersão do meio. Ao produto bl , adimensional, que se representa por τ , dá-se de novo o nome de espessura óptica do meio.

Segundo a teoria electromagnética clássica, a secção eficaz de difusão de uma esfera de raio $r \ll \lambda$ e índice de refração n_p , colocada no vácuo, é dada por:

$$\sigma = \frac{128 \pi^5}{3 \lambda^4} r^6 \left(\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right)^2. \quad (5.2)$$

Vemos assim que esta tem uma dependência quadrática com o volume da partícula, e inversa com a quarta potência do comprimento de onda (resultados devidos a Rayleigh).

Para moléculas, a secção eficaz de difusão é dada por uma expressão análoga,

$$\sigma = \frac{8 \pi^3 \alpha^2}{3 \epsilon_0 \lambda^4}, \quad (5.3)$$

em que α é a polarizabilidade (uma medida da deformabilidade da nuvem electrónica, e que é proporcional ao volume molecular).

Existindo N partículas esféricas por unidade de volume, o coeficiente de dispersão é dado por

$$b = N \sigma. \quad (5.4)$$

Para um gás, a Eq. (5.4) pode reescrever-se

$$b = \frac{32 \pi^3}{3 N \lambda^4} (n-1)^2, \quad (5.5)$$

em que agora o índice de refração se refere ao gás. A dependência com o comprimento de onda já notada anteriormente permite compreender, em linhas gerais, a cor azul do céu e a cor vermelha do poente: sendo a radiação solar policromática, são os comprimentos de onda curtos (violetas e azuis) os que sofrem maior difusão, e os longos (vermelho) os que sofrem menor difusão. Por exemplo, a radiação azul de 450 nm, sofre 4.4 vezes mais difusão do que a vermelha de 650 nm, pois $(650 / 450)^4 = 4.4$. Assim, a radiação solar difusa que atinge o solo é apercebida como azul (o violeta solar é menos intenso, sendo também o olho humano menos sensível nessa zona espectral). Pela mesma razão, as montanhas e serras, quando não estão cobertas de neve, têm uma cor azulada se vistas a grande distância. Por outro lado, a radiação solar transmitida através da atmosfera, quando o percurso da radiação é máximo, é avermelhada.

O índice de refração do ar no visível, em condições de pressão e temperatura ambientes, é 1.00028. Nessas mesmas condições, $N = 3 \times 10^{25}$ moléculas/m³, pelo que, usando a eq. (5.5), vem, para 500 nm, $b = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ (sendo a concentração das moléculas de ar de 0.05 M, este coeficiente corresponde a um coeficiente de absorção molar $\epsilon = 2 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que dá bem ideia da pequenez relativa do efeito). Como a atenuação só é significativa para percursos ópticos iguais ou superiores a $1/b$, tem-se que só para percursos de 50 km, ou superiores, essa atenuação é sensível.

Quando o Sol está próximo do zénite, o percurso óptico equivalente para uma densidade homogénea e igual à de altitude zero é de aproximadamente 8 km, isto é, $\tau = 0.16$, pelo que a atenuação a 500 nm é de 14%, enquanto que a 700 nm é de 5% (em média, 13% da radiação solar é dispersa pelo ar; desta, aproximadamente metade acaba por atingir a superfície como radiação difusa, sendo a outra metade reenviada para o espaço). Contudo, próximo do despontar ou do ocaso solares, o percurso rasante através da baixa atmosfera é muito maior, da ordem de algumas centenas de km, e a radiação de comprimentos de onda curtos é efectivamente suprimida.

Refira-se que o limite de visibilidade horizontal na atmosfera é dado pela equação semi-empírica de Koschmieder,

$$x_v = \frac{3.9}{b}, \quad (5.6)$$

em que x_v é o alcance visual e b é o coeficiente de extinção efectivo a 520 nm. Para a atmosfera mais límpida possível, isto é, sem partículas e gotas em suspensão, nem gases absorventes (NO_2), o coeficiente de extinção é o do ar seco calculado atrás, pelo que o alcance visual é de aproximadamente 200 km. Na prática, este é com frequência muito inferior, devido aos aerossóis sólidos e líquidos presentes na atmosfera. Em regiões costeiras, por exemplo, raramente ultrapassa os 50 km, e em zonas urbanas pode ser de apenas alguns quilómetros, isto para não falar em situações de nevoeiro cerrado ou em tempestades de areia.

O coeficiente de dispersão de partículas de dimensões iguais ou superiores ao comprimento de onda da radiação é dado por expressões mais complexas do que a de Rayleigh. A solução geral para esferas de qualquer raio, devida a Mie, tem a forma de uma série infinita, dando-se dois exemplos gráficos na Fig. 5.1.

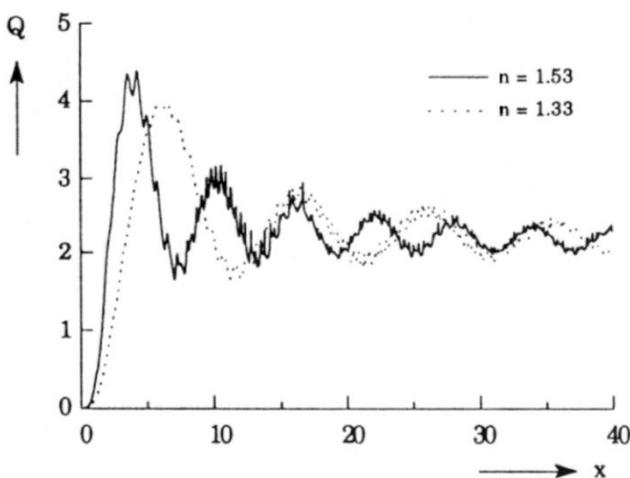


Fig. 5.1 Coeficiente de difusão adimensional $Q = \sigma/\pi^2$ em função do parâmetro $x = 2\pi r/\lambda$. Para $r \ll \lambda$, tem-se a difusão de Rayleigh. Para $r > \lambda$, o coeficiente tende para um valor constante, $2\pi^2$. A estrutura fina (serrilhado) não é contemplada na solução aproximada, eq. (5.7).

Tem-se, no entanto, a relação aproximada, devida a van de Hulst,

$$\sigma = 2\pi r^2 \left[1 - \frac{2}{y} \sin y + \frac{2}{y^2} (1 - \cos y) \right], \quad (5.7)$$

em que $y = 4\pi r(n_p - 1)/\lambda$. A eq. (5.7) não é válida para o regime de Rayleigh, cuja solução já foi apresentada, mas é adequada para partículas com dimensões pelo menos da ordem do comprimento de onda, sempre que a estrutura fina da solução exacta possa ser ignorada, como é o caso das partículas atmosféricas, que têm sempre uma distribuição de tamanhos e até de formas. Da eq. (5.7) (e da solução geral) resulta que para partículas de raio muito maior do que λ ($y > 20$) se tem $\sigma = 2\pi r^2$, isto é, o dobro da secção recta geométrica. Nesta situação, a eficiência da difusão é pois independente do comprimento de onda da radiação, e a radiação solar dispersa é agora branca. Para gotas de água ($n = 1.33$), e $\lambda = 500$ nm, este limite é atingido para um raio de aproximadamente $3 \mu\text{m}$, isto é, inferior ao da maioria das gotículas presentes nas nuvens.

A distribuição angular da radiação dispersa por partículas grandes, Fig. 5.2, permite compreender a razão de a secção eficaz poder ser dupla da geométrica.

Com efeito, ela pode ser decomposta em duas parcelas iguais. Uma, calculável pela óptica geométrica, segundo as leis da reflexão e da refacção; e outra, fortemente anisotrópica, concentrando-se na direcção e sentido da incidência, e devida ao fenómeno da difracção. Esta última componente pode contudo estar de tal modo concentrada num cone muito estreito cujo eixo é a direcção do feixe incidente, que essa radiação difractada seja para todos os efeitos radiação não dispersa. Nessas condições, a secção recta de difusão efectiva será $\sigma = \pi r^2$. É o que sucede quando se observa o Sol através de uma nuvem ou névoa. Há uma auréola em torno da sua imagem que corresponde à difracção pelas gotículas de água. Essa radiação, sendo pouco desviada pela difusão, continua a ser observada.

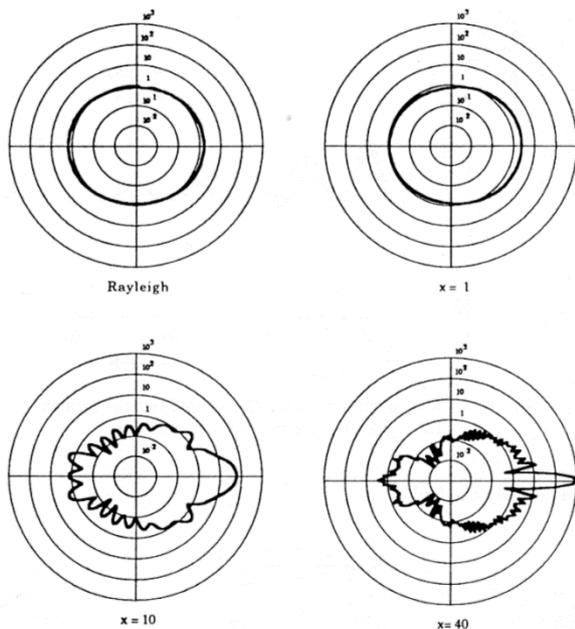


Fig. 5.2 Distribuição angular da radiação dispersa em função do parâmetro $x = 2\pi r / \lambda$. Note-se a escala logarítmica das intensidades. Para $x \ll 1$ (Rayleigh) há quase isotropia. Para $x \gg 1$, a radiação é menos dispersa angularmente, e concentra-se em torno da direcção e sentido de propagação do feixe inicial. Note-se a distribuição angular da radiação retrodispersa para $x \gg 1$: a difusão dá-se sobretudo para certos ângulos discretos. Com gotas de água grandes (chuva), a retrodifusão concentra-se no ângulo de 42° (em relação à direcção de propagação), e corresponde ao familiar arco-íris. As cores deste devem-se à variação do índice de refacção da água com o comprimento de onda, pelo que o ângulo de retrodifusão varia ligeiramente com o comprimento de onda. O arco-íris (primário) tem assim uma amplitude angular de 1.8° , sendo a ordem das cores, de cima para baixo (isto é, de fora para dentro) vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil (ou índigo), violeta.

Quando o percurso óptico de um feixe é elevado, ou o número de partículas por unidade de volume muito grande, a probabilidade de um fóton sofrer mais do que um processo elementar de difusão é elevada. Fala-se nesse caso de difusão múltipla, que consiste numa sucessão de processos de difusão simples (Fig. 5.3). Quando a difusão múltipla é significativa, a atenuação não é dada pela eq. (5.1). O cálculo da transmissão e reflexão da luz solar pelas nuvens, por exemplo, implica a consideração da difusão múltipla. Outro exemplo comum é a visão através de uma névoa, que torna os objectos indistintos.

A propagação da luz em tecidos biológicos também se dá por difusão múltipla. A luz que ilumina quase uniformemente a unha de um dedo colocado sobre um botão luminoso não o atravessou em linha recta, pois não se vê a sombra do osso: contorna-o através dos tecidos moles, por difusão múltipla (transiluminação). A difusão múltipla reduz ainda, em geral, o aspecto cromático dos fenómenos de difusão. As gotículas de gordura do leite, por exemplo, dispersam mais a radiação azul do que a vermelha, como se pode constatar deitando algumas gotas de leite num copo com água, e observando o líquido em transmissão (cor avermelhada) e a 90° (cor azulada) em relação a uma fonte de luz visível (o efeito é menor com leite “magro”). No entanto, o leite puro é branco, devido à difusão múltipla.

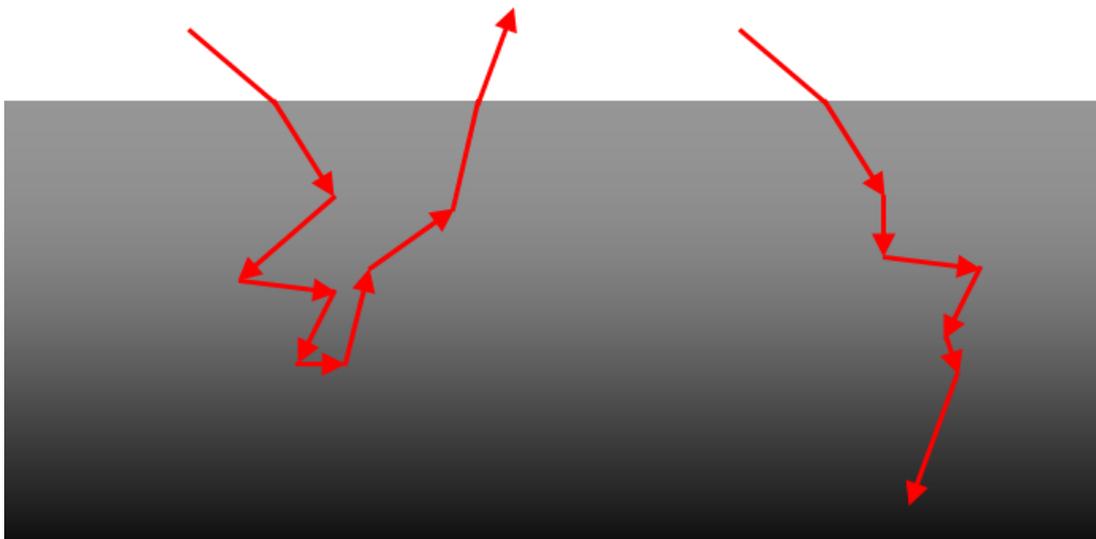


Fig. 5.3 Representação esquemática da difusão múltipla. A radiação incidente tanto pode sofrer retrodifusão, ao fim de vários processos elementares de difusão, com eventual progressão lateral, como penetrar no meio difusor até à extinção, se o meio for absorvente, ou até o atravessar completamente (transiluminação).

6. ESPECTROSCOPIAS

6.1 Espectroscopia rotacional de absorção

As frequências das micro-ondas e IV longínquo correspondem às diferenças de energia entre os níveis rotacionais das moléculas gasosas. Referindo-nos à Fig. 2.2, e atendendo à população dos vários níveis rotacionais, são de esperar um grande número de transições possíveis, quer por absorção de radiação, quer por emissão induzida. A regra de selecção quântica geral (momento dipolar de transição não nulo) quando aplicada às transições rotacionais, resulta nas seguintes regras particulares:

- só têm espectro de absorção rotacional as moléculas polares.
- só são permitidas as transições com $\Delta J = \pm 1$ (sendo J o número quântico rotacional).

Assim, das moléculas diatómicas só as heteronucleares têm espectro rotacional puro, que consiste numa sucessão de riscas (ressonâncias) igualmente espaçadas em energia, sendo esse espaçamento de $2B$ (para compreender porquê, veja-se a Fig. 2.2 e recorra-se à regra de selecção $\Delta J = \pm 1$), Fig. 6.1,

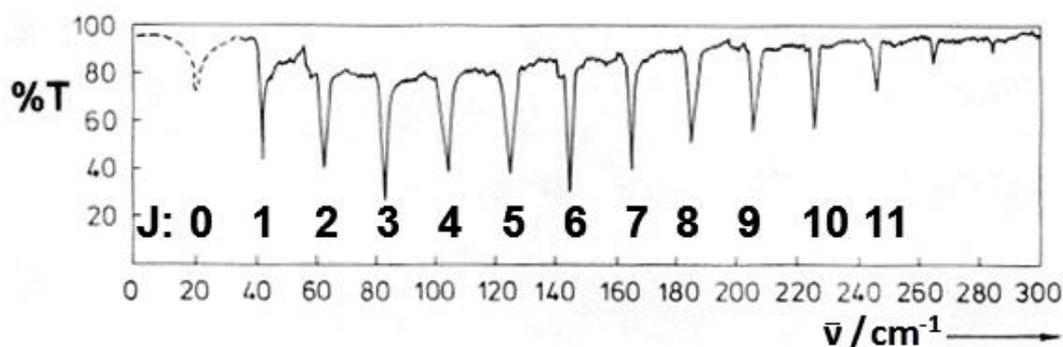


Fig. 6.1 Espectro de absorção rotacional do H³⁵Cl. O número quântico rotacional J indicado é o do estado inicial.

Para cada frequência, ocorrem absorção e emissão induzida, e a intensidade das riscas é proporcional à diferença de populações dos níveis rotacionais inicial e final. A absorção é sempre dominante. Para níveis iniciais muito elevados, ambas as populações são desprezáveis, e o factor tende para zero, não havendo absorção global significativa. O mesmo sucede com níveis muito baixos. O espectro rotacional tem portanto uma distribuição de intensidades com forma próxima da distribuição das populações dos estados, e os máximos das duas curvas têm quase o mesmo J .

A partir dos espectros rotacionais é possível obter distâncias internucleares (como?) com grande precisão. Para o HF, HCl, HBr e HI, por exemplo, obtêm-se distâncias internucleares de equilíbrio de, respectivamente, 91,7 pm, 127,5 pm, 141,4 pm e 160,4 pm.

Os espectros rotacionais em fase gasosa são espectros de riscas, cuja posição é sensível à massa dos núcleos. Assim, os vários isótopos produzem diferentes espectros. Por exemplo, os espectros do ¹H³⁵Cl e do ¹H³⁷Cl não coincidem em frequências. Os espectros rotacionais são

“assinaturas” moleculares inconfundíveis, não existindo duas moléculas com o mesmo espectro, ainda que apenas diferindo na constituição isotópica.

Graças à espectroscopia rotacional, têm sido descobertas e identificadas no espaço interestelar (mais concretamente, em nebulosas da Via Láctea) várias dezenas de moléculas.

A absorção em fase condensada (líquido) na região das micro-ondas é completamente distinta. A rotação molecular no estado líquido não é quantificada, e o espectro de absorção é contínuo. Na Fig. 6.2 apresenta-se o espectro de absorção da água líquida.

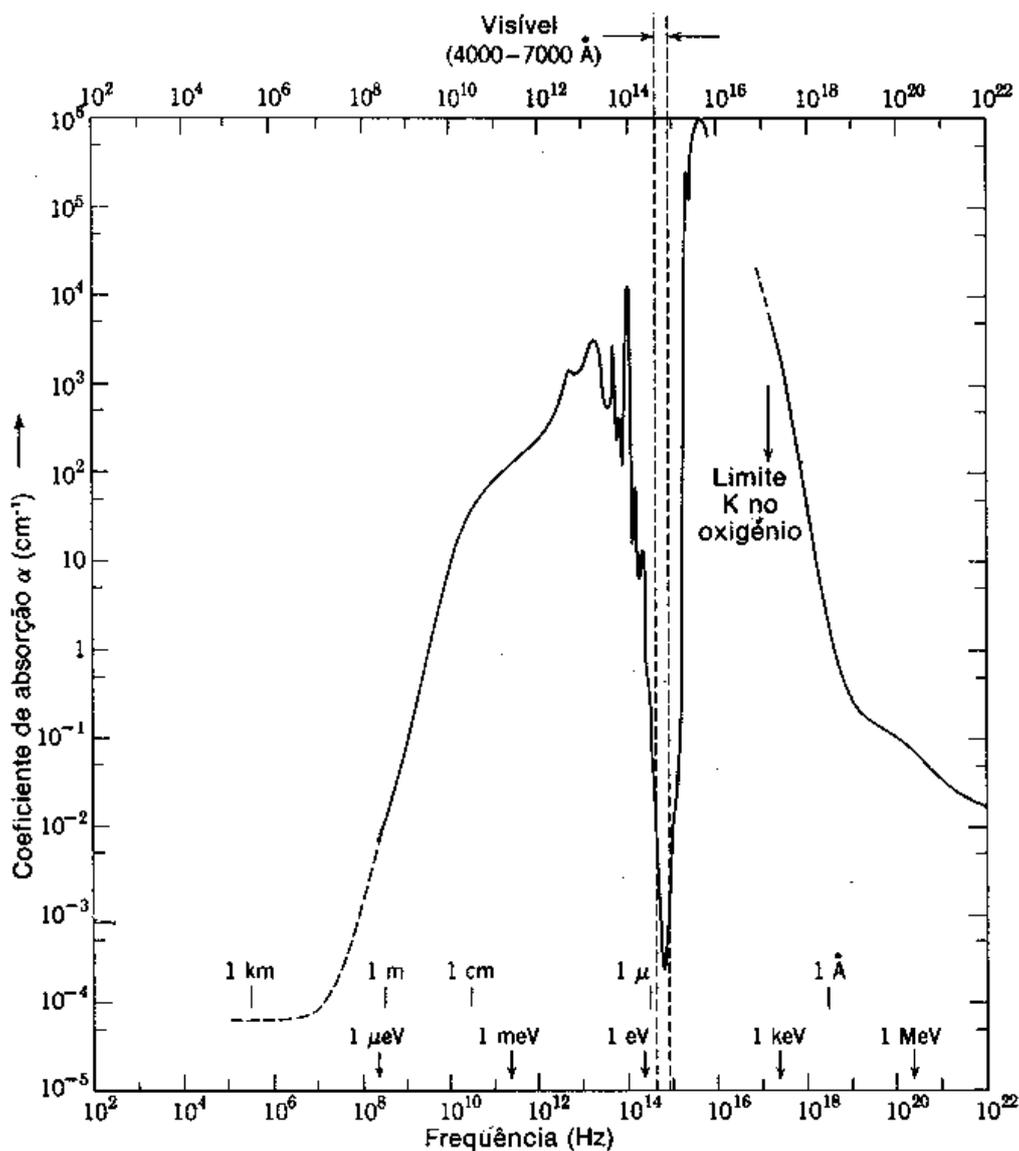


Fig. 6.2 Espectro de absorção da água líquida. Notem-se as unidades do coeficiente de absorção.

Os fornos de micro-ondas operam à frequência de 2450 MHz (12,2 cm). O seu funcionamento baseia-se na absorção de radiação pelas moléculas de água presentes nos alimentos. A energia absorvida é dissipada por atrito, sob a forma de calor. O comprimento de onda escolhido pelos fabricantes tem um coeficiente de absorção tal que a radiação penetra profundamente nos alimentos (v. Fig. 6.2), aquecendo-os (ou cozendo-os) rápida e quase

uniformemente. O mesmo sucederia ao ser humano, e daí as especiais precauções a ter com o isolamento do forno.

As actuais redes de telefones móveis operam também na região das micro-ondas (900 MHz-1800 MHz) e, conseqüentemente, a radiação emitida pelas antenas é absorvida pelo ser humano. Verifica-se que, na actual configuração dos telefones, cerca de metade dessa radiação é absorvida pela cabeça do utilizador, penetrando até ao interior do cérebro. As potências envolvidas são contudo reduzidas (menos de 0.6 W, intensidades inferiores a 100 W m^{-2}), e os efeitos térmicos (aquecimento dos tecidos) parecem ser desprezáveis (aquecimentos inferiores a $1 \text{ }^\circ\text{C}$). Pouco se sabe contudo sobre os efeitos não térmicos (e.g. correntes iónicas). Embora não haja riscos para a saúde identificados, várias entidades, incluindo a Organização Mundial de Saúde, têm estudado o assunto.

6.2 Espectroscopia vibracional de absorção

Os fotões infravermelhos têm energia suficiente para promover transições entre níveis vibracionais. O estado vibracional inicial é quase sempre o estado fundamental, em cada modo normal. Seriam pois, em princípio, possíveis transições do nível $v = 0$ para os níveis $v = 1$, $v = 2$, etc. Ora as regras de selecção quânticas são as seguintes, para as transições vibracionais:

- O momento dipolar da molécula deve variar durante a oscilação. Temos assim modos normais activos (transições permitidas) e modos normais inactivos (transições proibidas). Os três modos normais da molécula H_2O (Fig. 2.5) são activos, pois o momento dipolar varia em todos. Já no caso do CO_2 (Fig. 2.6), não há variação do momento dipolar para o modo de distensão simétrica, e esse modo é inactivo no IV. Das moléculas diatómicas, só as heteronucleares têm espectro de absorção vibracional.
- Só são permitidas as transições com $\Delta v_i = 1$ e $\Delta v_j = 0$ ($j \neq i$), sendo v_i o número quântico vibracional de um dos modos normais activos.

Decorre desta última regra de selecção que uma molécula apresentará no máximo uma ressonância por cada modo normal activo (porquê?). Assim, o espectro da água consiste em três ressonâncias, e o do dióxido de carbono em duas. Numa molécula não linear com N átomos, poderemos ter $3N-6$ ressonâncias (ou bandas) vibracionais. Em moléculas de simetria elevada verifica-se, no entanto, que parte dos modos normais são inactivos, e que ocorrem também situações de degenerescência (i. e., vários modos normais com a mesma frequência, veja-se o caso do CO_2 em 2.4). No benzeno, por exemplo, onde se poderiam esperar 30 frequências distintas, observam-se apenas 4 transições intensas (v. Fig. 6.4).

Às bandas intensas que resultam da 2ª regra de selecção, baseada no modelo do oscilador harmónico, dá-se o nome de bandas fundamentais. Como as moléculas só em primeira aproximação são osciladores harmónicos, observam-se alguns desvios à 2ª regra, como o aparecimento de bandas menos intensas, a que se dá o nome de sobretons ou harmónicos ($\Delta v_i = 2$,

3,... e $\Delta v_j = 0$ ($j \neq i$)), e combinações ($\Delta v_i = 1, 2, \dots$ e $\Delta v_j = 1, 2, \dots$ ($j \neq i$)). Se juntarmos a este facto a estrutura fina rotacional (pode haver simultaneamente transições rotacionais, sendo os espectros, em rigor, rotovibracionais) e a possibilidade de bandas térmicas (transições a partir de níveis vibracionais superiores ao fundamental) não será difícil aceitar que a análise pormenorizada de um espectro de absorção no infravermelho em fase gasosa não é tarefa simples.

Em fase condensada, a estrutura fina rotacional desaparece, e as ressonâncias tornam-se mais largas (devido à envolvente rotacional), designando-se por bandas. Como se disse em 2.4, alguns dos modos normais correspondem a oscilações relativamente localizadas, isto é, em que apenas alguns núcleos da molécula vibram de forma significativa. A estes modos correspondem frequências características, e relativamente independentes da molécula. Designam-se assim por modos característicos de grupo. Retomando o exemplo do benzeno, existem modos com frequências características das ligações C-H e C=C (aromática). A presença destas bandas no espectro de absorção no IV de uma molécula desconhecida é sinal da existência de tais ligações. A espectroscopia IV é por isso usada na identificação de tipos de ligação e de grupos funcionais (Fig. 6.3).

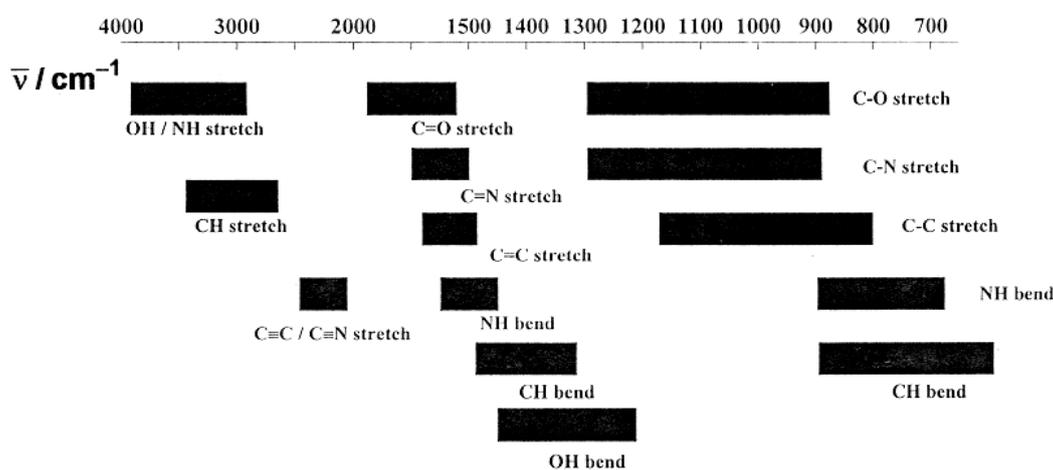


Figura 6.3 Algumas frequências de grupo (*stretching* = distensão, *bending* = flexão).

Para além dos modos normais mencionados, existem também outros que envolvem todos ou quase todos os núcleos da molécula, reflectindo assim a sua estrutura global. Estes modos designam-se por modos de esqueleto. Para muitas moléculas orgânicas, as bandas correspondentes ocorrem na região que vai dos 400 aos 1500 cm^{-1} . Designa-se por vezes tal intervalo por “região das impressões digitais”, uma vez que o padrão observado é praticamente específico de cada molécula. Para fins de identificação, os actuais espectrómetros de IV possuem “espectrotecas” digitais com milhares de espectros de compostos conhecidos, fazendo automaticamente a comparação do espectro registado com os espectros memorizados.

Os espectros de absorção no IV eram tradicionalmente apresentados em %T vs. $\bar{\nu}$ (aumentando a frequência para a esquerda). Com o advento dos espectrómetros com transformação de Fourier, a representação de A em função de $\bar{\nu}$ passou a ser a regra. Na Fig. 6.4

apresenta-se o espectro do benzeno nas duas formas.

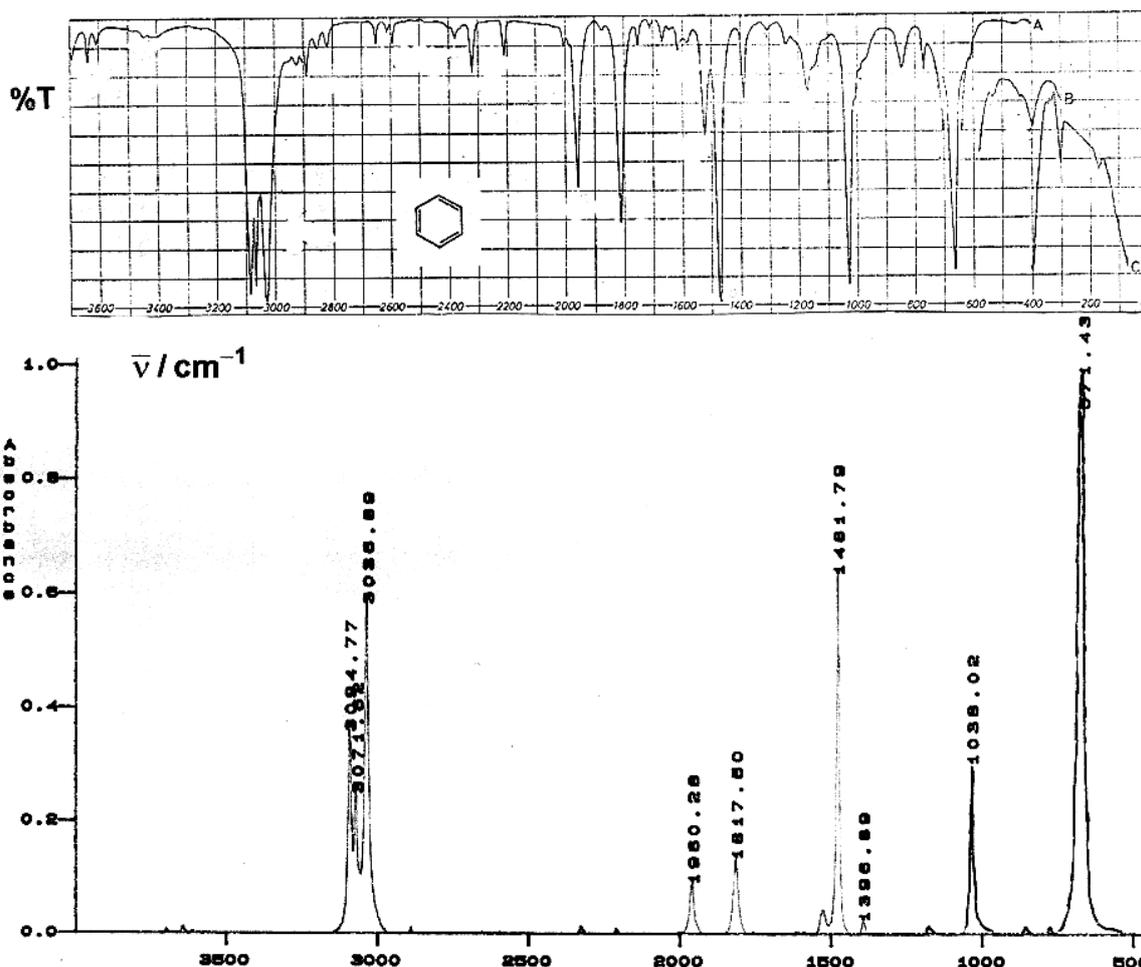


Fig. 6.4 Espectro de absorção do benzeno no IV.

Para a maior parte dos compostos, as bandas fundamentais situam-se no infravermelho médio ($400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$). O extremo das baixas frequências corresponde, como se disse em 2.4, quer a núcleos “pesados”, quer a ligações fracas, quer a modos que envolvem pequenos desvios à posição de equilíbrio. Pelo contrário, o extremo das altas frequências corresponde a modos de distensão e a massas baixas.

Os harmónicos e as combinações, por razões óbvias (porquê?), tendem também a situar-se nas altas frequências. No caso notável da água, encontram-se por todo o infravermelho próximo e chegam mesmo ao vermelho, conferindo a este líquido a sua ténue cor azul.

A radiação infravermelha emitida pela Terra é parcialmente absorvida por gases da atmosfera (H_2O , CO_2 , O_3), Fig. 6.5, o que leva a que a temperatura média ao nível do mar seja de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, e não de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$, como seria de esperar na ausência de atmosfera. O provável aquecimento global, pelo impropriamente chamado efeito de estufa, é devido à produção pelo ser humano de CO_2 e de CH_4 em quantidades significativas, com o conseqüente aumento da absorção de radiação.

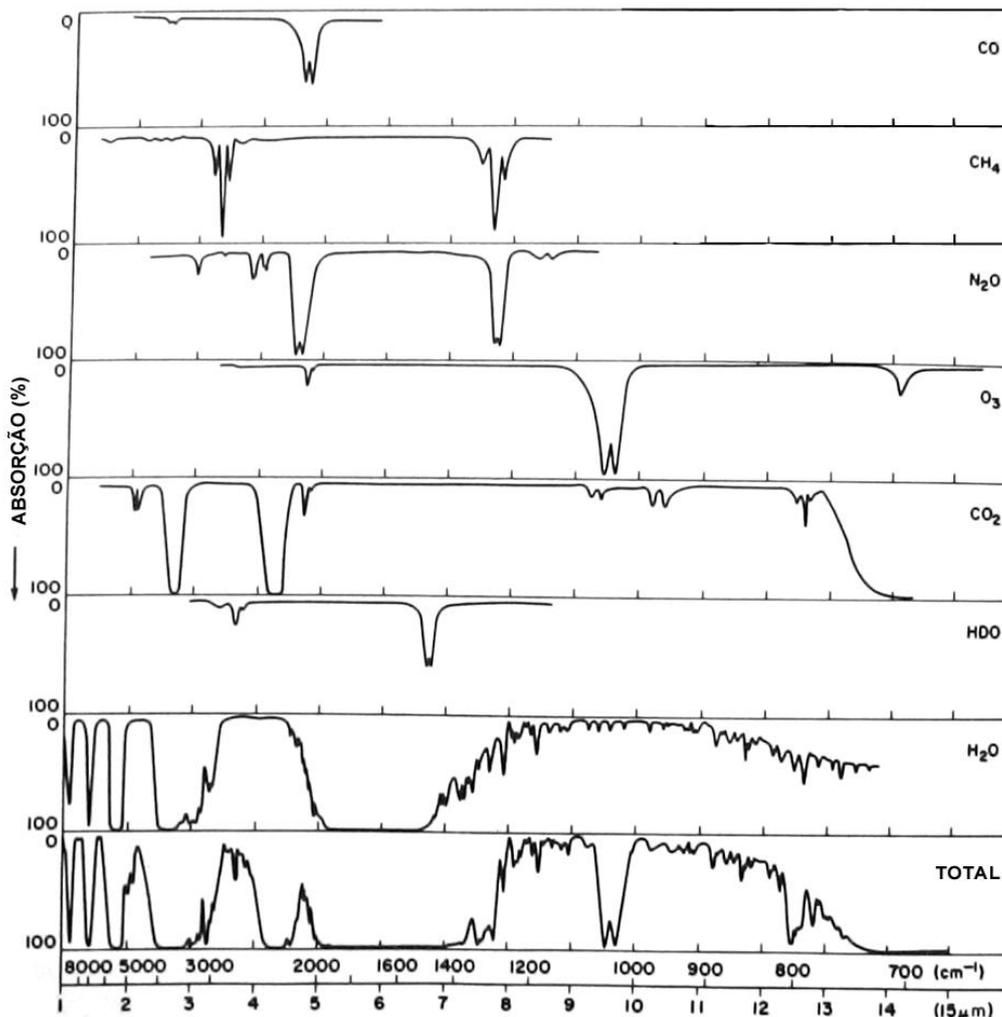


Fig. 6.5 Absorção (expressa em 100 - %T) de alguns gases presentes na atmosfera.

6.3 Espectroscopia electrónica de absorção

A energia dos fotões visíveis e ultravioletas é suficiente para promover transições entre estados moleculares electrónicos. A regra de selecção geral continua a ser que o momento dipolar (eléctrico) da transição seja não nulo. Daqui decorrem várias regras particulares, nem sempre verificadas. A sua apresentação e discussão sai fora do âmbito de um curso introdutório. Há no entanto uma regra importante, segundo a qual:

- só são permitidas as transições entre estados com a mesma multiplicidade de spin electrónico, isto é, são permitidas transições singuleto-singuleto e tripleto-triplete, por exemplo, e são proibidas as transições singuleto-triplete.

Ao contrário do que sucede com as espectroscopias rotacional e vibracional, *todas as moléculas* têm um espectro de absorção electrónica, isto é, existem sempre alguns comprimentos de onda para os quais há ressonância, sendo as respectivas transições razoavelmente permitidas.

Assim como os espectros vibracionais são de facto espectros rotovibracionais, também os espectros electrónicos são espectros vibrónicos, pois podem dar-se transições vibracionais e electrónicas em simultâneo (e também transições rotacionais - Porém a energia envolvida é muito menor, pelo que só são relevantes em casos muito particulares).

Na Fig. 6.6 representa-se o processo de absorção numa molécula diatómica. Sendo o período de vibração dos núcleos (ca. 1 ps) muito superior ao tempo que dura o acto de absorção do fóton (inferior a 1 fs), a transição pode representar-se por uma linha vertical, pois a distribuição electrónica correspondente ao estado excitado é atingida ainda com os núcleos praticamente na posição inicial. É o chamado princípio de Franck-Condon. Se admitirmos que todas as moléculas estão no estado vibracional fundamental, como é normalmente o caso, esse será o estado de partida. Segundo o modelo do oscilador harmónico (clássico ou quântico), a posição mais provável corresponde à distância internuclear de equilíbrio. Traçando a partir daí a linha vertical, intersectam-se vários estados excitados. Têm-se assim várias transições possíveis, e outras tantas ressonâncias.

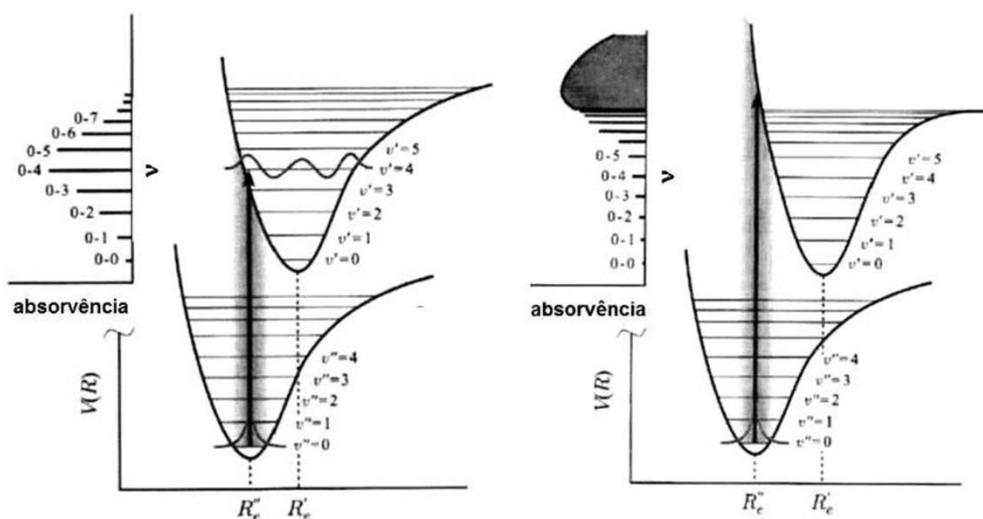


Fig. 6.6 Representação do processo de absorção numa molécula diatómica, para duas situações possíveis. No primeiro caso a transição mais provável é para um estado discreto, no segundo para um estado do contínuo, levando à dissociação da molécula.

A transição mais provável (mais intensa) será aquela em que os núcleos do estado final têm velocidade semelhante à do estado de partida. Classicamente, o estado de mais baixa energia corresponde a uma velocidade nula, pelo que a intersecção com o estado superior terá de ocorrer num ponto de viragem, quando os núcleos atingem a distensão máxima ou mínima e ficam momentaneamente imóveis (interpretação clássica de Franck). É possível dar uma justificação quântica mais rigorosa (e quantitativa) – devida a Condon - para o princípio, baseada nos integrais de sobreposição entre as funções de onda vibracionais dos estados envolvidos (Fig. 6.6).

O espectro de absorção consiste assim numa série de bandas vibrónicas, aproximadamente equidistantes em energia, a que se dá o nome de progressão vibracional. Quando as curvas de energia potencial do estado electrónico fundamental e do estado electrónico excitado têm a

mesma distância internuclear de equilíbrio, a banda mais intensa da progressão é a $0 \leftarrow 0$ (i.e., entre estados vibracionais fundamentais). Se a curva de energia potencial do estado excitado está significativamente deslocada para maiores distâncias, então a banda mais intensa será $v' \leftarrow 0$, com $v' > 0$, Fig. 6.6. Quando o desvio dos dois osciladores é muito pronunciado, a absorção mais provável pode dar-se para um estado vibrónico do estado excitado que se situe acima da energia de dissociação desse estado. Dá-se então a fotodissociação, com rotura da ligação e formação de átomos. A molécula de oxigénio é um exemplo interessante, pois apresenta simultaneamente um espectro de bandas e um espectro contínuo, Fig. 6.7 (veja-se também a Fig. 2.8). A baixas energias (ca. 765 nm) observa-se uma progressão vibracional de transições muito pouco intensas (ditas bandas atmosféricas, por se observarem na atmosfera). Como os dois osciladores coincidem, a banda $0 \leftarrow 0$ é a mais intensa. A energias mais elevadas, e após algumas bandas discretas, que começam a cerca de 200 nm (bandas de Schumann-Runge) observa-se um contínuo correspondente à fotodissociação plena, que começa a 176 nm (7 eV),

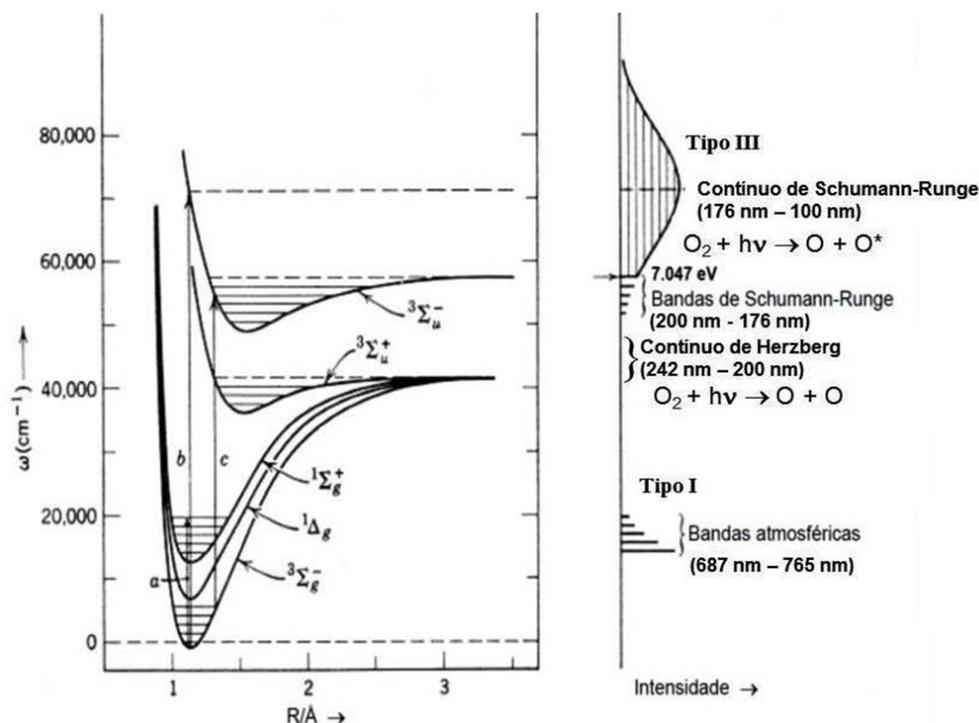


Fig. 6.7 Transições e espectro do O_2 em fase gasosa. As bandas atmosféricas são muito pouco intensas, por violarem várias regras de selecção, entre elas $\Delta S = 0$ (correspondem a uma transição tripleto-singuleto).

O espectro de absorção de moléculas poliatómicas pode ser entendido de forma semelhante ao das moléculas diatómicas. É no entanto necessário ter em conta que numa molécula poliatómica com N núcleos existem $3N-5$ ou $3N-6$ modos normais de vibração, pelo que os diagramas correspondentes às Figs. 6.6 e 6.7 são multi-dimensionais. Na prática, só alguns modos normais intervêm nas progressões.

Muitas moléculas apresentam bandas de absorção muito largas, onde é difícil distinguir as bandas vibrónicas individuais. Isto deve-se não só ao grande número de progressões sobrepostas, mas também ao efeito de solvente. Com efeito, a maior parte dos espectros são obtidos em solução, e a interacção soluto-solvente leva a um alargamento das bandas intrínsecas. Este efeito é mais pronunciado em solventes polares.

Em espectroscopia de absorção electrónica, existe uma terminologia específica para os deslocamentos espectrais. Se, por uma certa causa, por exemplo mudança de temperatura ou de solvente, o espectro se desloca para maiores comprimentos de onda, diz-se que se tem um desvio batocromático (também dito desvio para o vermelho). Se, pelo contrário, o desvio se dá para menores comprimentos de onda, diz-se que se trata de um desvio hipsocromático (desvio para o azul). Também quando há variações dos coeficientes de absorção se diz que se tem um efeito hipercromático se há intensificação da cor, e hipocromático (enfraquecimento da cor) em caso contrário.

Numa molécula grande, a excitação electrónica pode ser relativamente localizada. Fala-se assim de cromóforos, ou grupos responsáveis pela absorção. São exemplos de cromóforos o grupo carbonilo e o anel benzénico. No primeiro caso, dão-se transições $\pi^* \leftarrow n$ (ca. 300 nm) e $\sigma^* \leftarrow n$ (ca. 190 nm), e no segundo, transições $\pi^* \leftarrow \pi$ (ca. 260 nm). Quanto mais deslocalizados se encontram os electrões π , menores são as energias a que se dão as respectivas transições $\pi^* \leftarrow \pi$, e maior a sua intensidade. Assim, os cromóforos com um grande número de ligações duplas conjugadas absorvem radiação no visível. Uma boa parte das cores da Natureza é devida à absorção de luz por compostos orgânicos deste tipo. Também um dos fenómenos bioquímicos mais importantes, a fotossíntese, tem como primeira etapa a absorção de radiação visível por cromóforos orgânicos dos tipos carotenóide e porfirínico. Apresentam-se alguns exemplos de cromóforos naturais na Fig. 6.8.

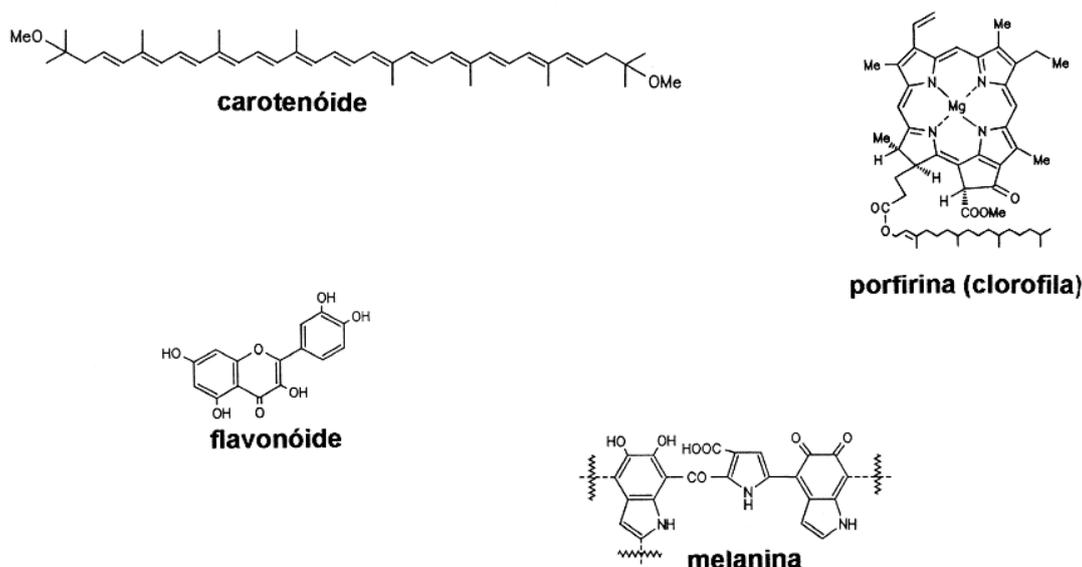


Fig. 6.8 Alguns cromóforos naturais.

6.4 Espectroscopia electrónica de emissão

O estado electrónico fundamental da maioria das moléculas orgânicas é um estado singuleto, S_0 (electrões emparelhados). Os estados electrónicos excitados podem também ser singuletos, S_n , ou tripletos, T_n (dois electrões desemparelhados). Os tripletos têm sempre uma energia *inferior* à dos correspondentes singuletos. De acordo com a regra de selecção para as transições electrónicas enunciada em 6.4 (válida tanto para a absorção como para a emissão), só são permitidas as transições $S_n \rightarrow S_0$, sendo proibidas as transições $T_n \rightarrow S_0$ (e $T_n \leftarrow S_0$).

Consideremos agora a evolução de uma molécula orgânica em fase condensada, após excitação electrónica. O diagrama de estados electrónicos e transições (diagrama de Perrin-Jablonski) de uma molécula típica encontra-se representado na Figura 6.9. A excitação electrónica por absorção de um fóton é praticamente instantânea, com uma duração de ca. 10^{-17} s.

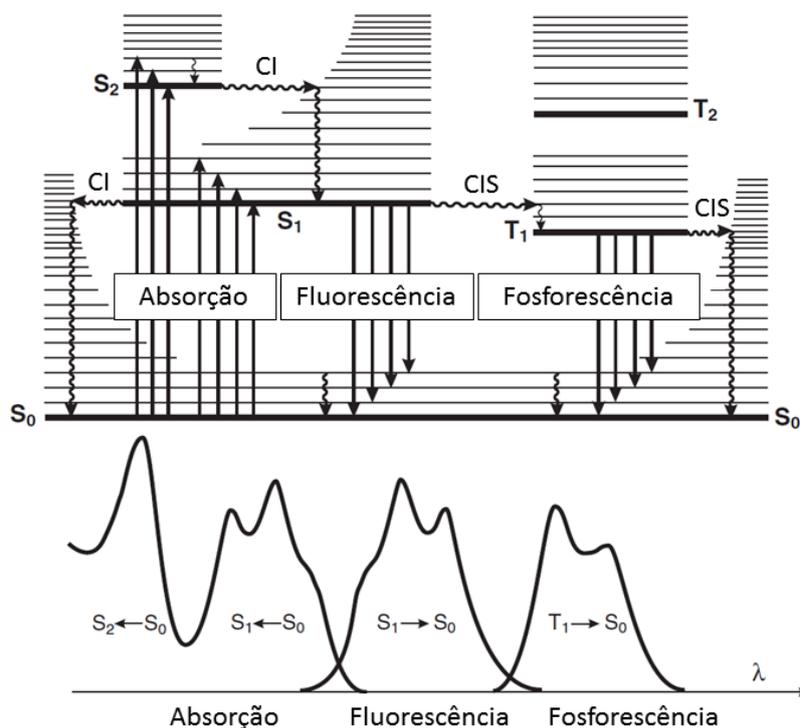


Fig. 6.9 Diagrama de Perrin-Jablonski. CI – conversão interna; CIS – cruzamento intersistemas.

Uma vez atingido o estado electrónico excitado S_n ($n \geq 1$), inicia-se uma dinâmica de relaxação complexa, cujo termo é o retorno da molécula ao estado electrónico fundamental (ou, eventualmente, a sua transformação ou fragmentação). Essa dinâmica envolve movimentos nucleares e electrónicos, e pode ser decomposta em vários processos distintos e consecutivos, com escalas de tempo características muito diferenciadas, que vão dos femtossegundos (10^{-15} s) aos milissegundos (10^{-3} s), ou mesmo minutos. Imediatamente após a absorção, a molécula fica num estado excitado instável (estado de Franck-Condon), cuja energia depende da frequência do fóton absorvido. Essa energia, inicialmente electrónica em grande parte, é muito rapidamente (fs a ps) reconvertida em energia vibracional, e distribuída pelos vários modos normais de vibração (conversão interna). A molécula fica então durante algum tempo no primeiro estado singuleto

excitado (S_1), decaindo depois para o estado fundamental, ou reagindo no estado excitado, intramolecularmente ou com outras moléculas. Enquanto permanece nesse estado meta-estável, a molécula readquire o equilíbrio térmico vibracional, libertando o excesso de energia vibracional para o solvente (relaxação vibracional). O decaimento para o estado electrónico fundamental pode fazer-se de diversas formas (Fig. 6.9). Se a transição é do tipo $S_1 \rightarrow S_0$, com emissão de um único fóton, diz-se que se trata de fluorescência. Se a transição é do tipo $S_1 \rightarrow S_0$, mas sem emissão de um fóton, diz-se que se trata de conversão interna. Neste último caso a energia electrónica restante, $E(S_1) - E(S_0)$, é mais uma vez convertida em energia vibracional da própria molécula, que rapidamente a transfere para o solvente (aquecimento do meio). O decaimento para o estado fundamental pode também fazer-se com passagem por um estado intermédio de diferente multiplicidade, e.g. pela sequência $S_1 \rightarrow T_n \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$, representando T um estado tripleto. Diz-se nesse caso que $S_1 \rightarrow T_n$ e $T_1 \rightarrow S_0$ são processos de cruzamento inter-sistemas. Se a última transição ($T_1 \rightarrow S_0$) se dá com emissão de um fóton, diz-se que se tem fosforescência. Este processo é normalmente muito mais lento do que a fluorescência, por ser proibido, com tempos de vida característicos de ms a segundos. A fosforescência tem um espectro de emissão a menores energias do que o da fluorescência. Quer a fluorescência, quer a fosforescência, dão-se a partir de estados em equilíbrio térmico vibracional, pelo que, tal como na absorção, o estado vibracional é quase sempre o fundamental. Já os estados vibracionais de chegada, associados ao estado electrónico fundamental, poderão ser excitados (a estrutura vibrónica do espectro de fluorescência reflecte os modos normais de vibração do estado electrónico fundamental). Assim, a emissão de fluorescência está normalmente deslocada para o vermelho em relação à absorção, o que constitui a chamada lei de Stokes.

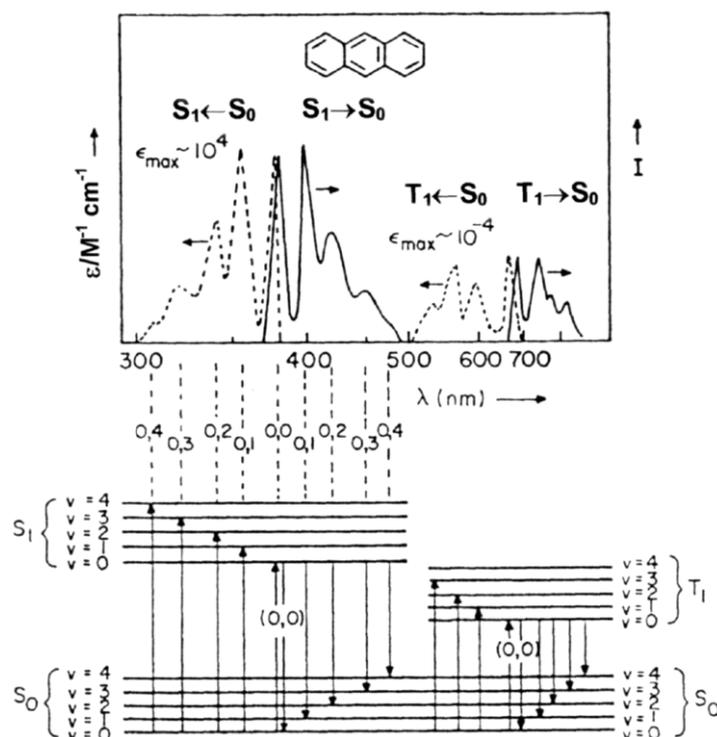


Fig. 6.10 Espectros de absorção, fluorescência e fosforescência do antraceno.

Se a geometria dos estados excitado emissivo (S_1) e fundamental (S_0) é muito semelhante, e a interacção com o solvente análoga, as transições 0-0 coincidem e o espectro de fluorescência é uma “imagem no espelho” do espectro de absorção, Fig. 6.10. Nessas condições as probabilidades da absorção $S_1 \leftarrow S_0$ e da emissão $S_1 \rightarrow S_0$ estão relacionadas e o conhecimento do espectro de absorção permite calcular um tempo de vida do estado excitado, dito tempo de vida radiativo τ_r (inverso da constante de emissão espontânea, A , referida em 4.2).

Como para além da fluorescência há normalmente processos de decaimento adicionais (conversão interna, cruzamento inter-sistemas) o tempo de vida τ efectivo é menor (eq. 4.10). A relação entre estes dois tempos de vida é dada pelo rendimento quântico de fluorescência, Φ_F ,

$$\Phi_F = \frac{\tau}{\tau_r}, \quad (6.2)$$

que significa a fracção de fotões reemitidos como fluorescência. Se $\Phi_F = 0,2$, por exemplo, então por cada 100 fotões absorvidos, haverá 20 fotões de fluorescência. Este rendimento é pequeno em muitas moléculas, pelo que o fenómeno da fluorescência é relativamente raro. Contudo, existem várias classes de moléculas de grande importância química e biológica cuja fluorescência é apreciável.

Na atmosfera, há dois fenómenos caracterizados por uma emissão de radiação no visível suficientemente intensa para serem facilmente observados, desde que em condições favoráveis: as auroras (boreais e austrais) e o brilho difuso (*airglow*).

As auroras apresentam-se no céu nocturno como vastas manchas de luz de cores variadas, com formas em permanente mutação, e resultam da colisão de electrões e protões provenientes do Sol (o chamado vento solar) com moléculas e átomos atmosféricos. São mais intensas e frequentes em anos de grande actividade solar, que obedece a um ciclo de 11 anos (2013 correspondeu a um máximo). Devido ao campo magnético terrestre, o vento solar penetra na atmosfera apenas em torno dos pólos magnéticos terrestres. A intersecção destas trajectórias com a superfície define faixas ovais fechadas normalmente restritas a latitudes elevadas. São portanto fenómenos muito raros às nossas latitudes, embora haja registos de observação de auroras vermelhas sobre Lisboa, em consequência de grande actividade solar (e.g. em 1870 e em 1938). A emissão de radiação ocorre normalmente na termosfera (110-400 km de altitude), e é devida sobretudo a transições atómicas do oxigénio (verde-558 nm, vermelho-630 e 634 nm) e moleculares do azoto (N_2^+ : azul-390 a 470 nm; N_2 : vermelho-650 a 680 nm). A cor vermelha, rara excepto em períodos de grande actividade solar, é devida a um estado do oxigénio que tem um tempo de vida muito longo: ca. de 200 s. Como a emissão compete com a desactivação por colisão, esta emissão só é significativa a altitudes de 200 a 400 km, mas onde há também muito pouco oxigénio. Só é assim intensa quando o vento solar também o é. Outra fonte fraca de radiação vermelha são os protões solares, quando capturam um electrão e emitem como átomos de hidrogénio excitados (1ª risca da série de Balmer, $H\alpha$). A emissão verde do oxigénio corresponde a um estado excitado com um tempo de vida de 0,7 s, e é significativa mesmo a altitudes de 110 km.

O brilho difuso é uma luminosidade de fundo muito fraca que se observa no céu nocturno, e que o impediria de ser completamente negro, mesmo na ausência de todas as luzes artificiais (que são dispersas pela atmosfera), de estrelas e de luar. Aumenta do zénite para o horizonte, em virtude do acréscimo de massa de ar. É também devido à luminescência de vários átomos e moléculas, por exemplo o oxigénio atómico (557, 630 e 634 nm), o sódio atómico (589 nm; a presença de sódio na termosfera deve-se à constante desintegração de pequenos meteoros) e o radical OH (bandas na região vermelha). A emissão do oxigénio atómico resulta em parte da reacção de recombinação de dois átomos também de oxigénio, sendo a energia de ligação (498 kJ/mol, que correspondem a 240 nm) transferida para um outro átomo de oxigénio (terceiro corpo), estabilizando-se assim a molécula recém-formada:



O átomo excitado emite subsequentemente radiação. Esta reacção só é importante a altitudes em que o oxigénio atómico tem uma probabilidade significativa de actuar como terceiro corpo, e que portanto não podem ser nem muito elevadas nem muito baixas. Por outro lado, o átomo excitado também deverá ter uma probabilidade significativa de emitir radiação. O intervalo de altitudes que verifica estas condições é estreito, e centra-se a ca. de 100 km para a emissão no verde.

Como comentário final sobre a espectroscopia de emissão, deve dizer-se que é muito mais sensível do que a espectroscopia de absorção, pois ao contrário daquela, em que se comparam dois sinais (intensidades “antes” e “depois” da passagem pela amostra), mede-se um sinal único, proveniente da amostra. Os detectores actuais registam fotões isolados, pelo que as espectroscopias de emissão permitem, em determinadas condições, estudar *uma única molécula*. Mesmo em condições relativamente desfavoráveis, é possível detectar concentrações de 10^{-10} M ou inferiores, valores normalmente inatingíveis pelas espectroscopias de absorção.

6.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Na Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ou NMR), determinam-se as frequências de ressonância para a absorção de radiofrequências, na presença de um campo magnético estático. Como se disse em 2.6, este campo tem por finalidade desdobrar os níveis nucleares degenerados, criando um hiato energético que possa ser transposto por absorção ressonante das radiofrequências aplicadas. Interessa ter um campo magnético o mais elevado possível, para que a população do nível superior seja o mais diferente possível da população do estado inferior, o que aumenta o sinal de absorção (e também simplifica a estrutura fina dos espectros).

Devido ao efeito dos electrões moleculares, o campo magnético efectivo junto de cada núcleo, B , difere do campo aplicado, B_0 , uniforme à escala da amostra, podendo ser $B < B_0$ (o mais comum) ou $B > B_0$. A relação entre os dois campos é em qualquer caso:

$$B = (1 - \sigma) B_0, \quad (6.4)$$

sendo σ a constante de blindagem (quando $B > B_0$ o termo é pouco apropriado). Esta constante σ é função da densidade electrónica junto ao núcleo em questão. A ressonância associada a cada núcleo tem assim a sua frequência específica. Mas as frequências não são necessariamente todas diferentes. Com efeito, todos os núcleos equivalentes do ponto de vista da ligação química têm a mesma frequência. Por exemplo no etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, há três classes de prótons (em rigor, *átomos de prótio*), e assim três frequências no espectro de RMN de prótio. No espectro de carbono-13 do mesmo composto, haverá duas ressonâncias, tantas quantas as classes de núcleos de carbono.

Os espectros de RMN unidimensionais consistem na representação da intensidade das ressonâncias em função da frequência. Não há no entanto grande interesse em indicar o valor absoluto desta, uma vez que é difícil de determinar com a precisão necessária, sendo além disso função de B_0 . Usa-se de preferência uma escala de desvios químicos, que traduz o desvio a uma ressonância de um composto de referência, de forma independente do campo magnético aplicado. Essa escala, dita de ppm (partes por milhão), é definida por:

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}, \quad (6.5)$$

em que δ é o valor da ressonância, ν é a frequência e ν_{ref} é a frequência da referência. O valor de δ é positivo quando $\nu > \nu_{ref}$, ou seja, quando o campo é superior ao campo da referência. Diz-se nesse caso que o núcleo está desblindado em relação à referência. A multiplicação por 10^6 tem por única finalidade produzir números próximos da unidade, uma vez que os desvios entre as duas frequências são bastante pequenos. Com efeito, as frequências de ressonância de cada núcleo variam muito pouco em relação aos valores dados no Quadro 2.2. Quando se diz que um espectrómetro de RMN tem uma frequência de 400 MHz, por exemplo, o que isso realmente significa é que o campo magnético estático gerado pelo aparelho produz ressonâncias de prótio a cerca de 400 MHz. Como se vê pelo Quadro 2.2, as ressonâncias de outros núcleos aparecerão a frequências muito diferentes.

O composto de referência mais usado em RMN de ^1H e ^{13}C é o tetrametilsilano, ou TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. É muito pouco reactivo, dissolve-se em muitos solventes, e tem uma única ressonância intensa (corresponde a 12 prótons, ou a quatro carbonos – quando enriquecido em C-13) e a frequências mais baixas do que quase todos os prótons e carbonos. Assim, os valores de δ são quase sempre positivos. Na representação convencional dos espectros, δ (e portanto a frequência) aumenta da direita para a esquerda, Fig. 6.11.

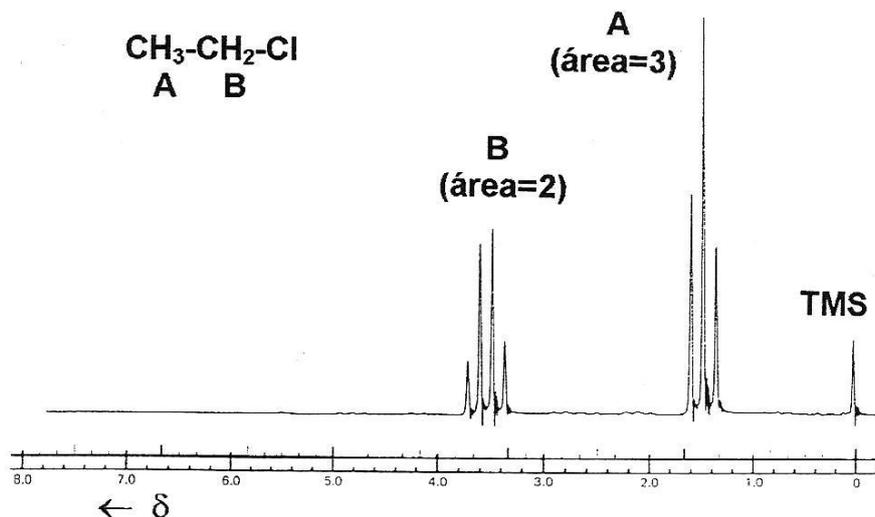


Fig. 6.11 Espectro de ^1H do cloreto de etilo. Note-se o sinal integrado (área) para cada grupo de riscas, proporcional ao número de núcleos equivalentes. Os prótons do grupo CH_2 têm um δ mais elevado por se encontrarem mais desblindados, devido ao efeito do átomo de cloro vizinho, mais electronegativo.

O valor de δ é função da vizinhança imediata do núcleo, como se esquematiza na Fig. 6.12 para o próton:

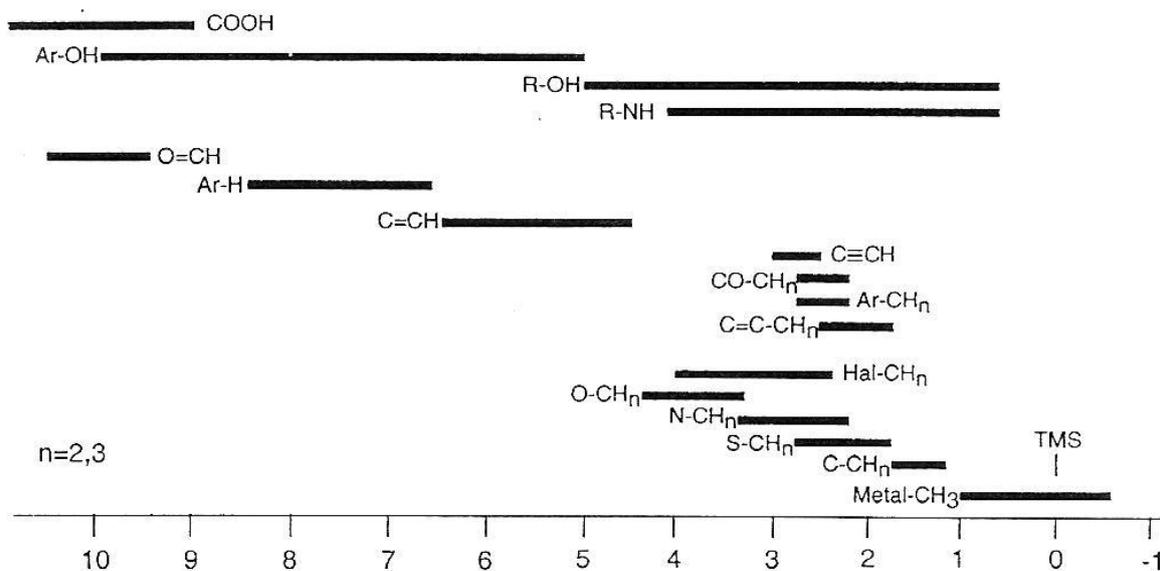


Fig. 6.12 Desvios químicos típicos de prótons. Ar = aromático, Hal = halogéneo.

Na figura 6.13 apresenta-se um caso único (a que se chamou, com sentido duplo, *one-line proof*), em que a simplicidade do espectro de ^{13}C de uma certa molécula, o C_{60} , isolada em 1990, confirmou imediatamente a sua estrutura, de simetria muito elevada, a única possível em que todos os carbonos são equivalentes.

A espectroscopia de RMN é uma técnica muito poderosa de análise estrutural, pois, ao

contrário de outras espectroscopias, permite obter informação sobre cada núcleo, e não sobre partes (e.g. grupos funcionais) da molécula.

A informação que se obtém por RMN não se limita aos desvios químicos e respectivas integrações. Com efeito, na Fig. 6.11 pode observar-se a existência de uma estrutura nas duas ressonâncias. Esta resulta de interações entre spins vizinhos (interacção spin-spin), e é muito útil na análise estrutural. Em geral, N prótons equivalentes desdobram a ressonância de um próton vizinho em N+1 riscas. Assim, no cloreto de etilo a ressonância do grupo CH₂ é desdobrada em 4 riscas, e a ressonância do grupo CH₃ é desdobrada em 3 riscas.

O estudo da resposta do sistema a várias frequências em simultâneo, ou da sua resposta temporal a impulsos de radiação (determinação de tempos de relaxação), é usado em técnicas de análise estrutural e dinâmica muito importantes, e de utilização corrente em Química, Bioquímica, Medicina, etc.

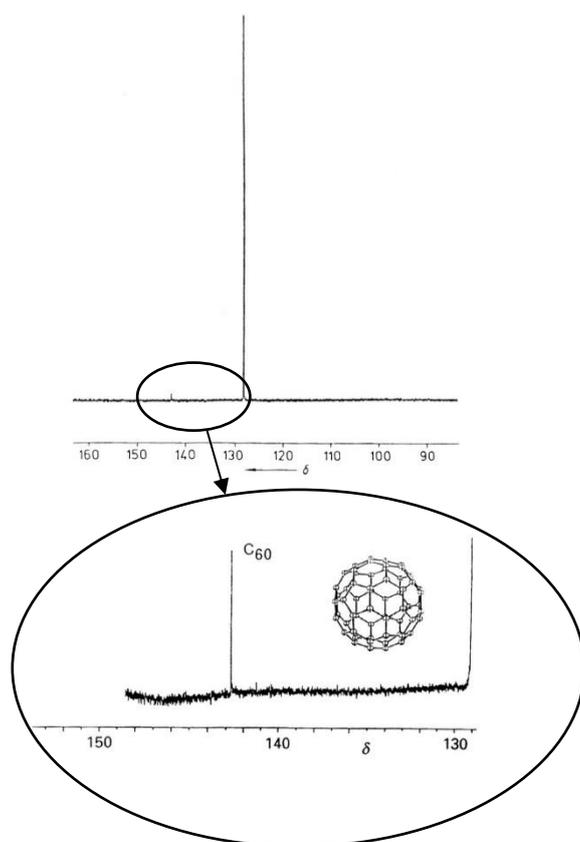


Fig. 6.13 Espectro de carbono-13 do C₆₀. A risca mais intensa, a 128 ppm, deve-se ao carbono-13 do solvente usado, benzeno. O (único) sinal do soluto é a risca a cerca de 142 ppm.

Desde há muitos anos que os espectrómetros de RMN se baseiam em impulsos policromáticos (isto é, contendo um intervalo finito de frequências), e não em varrimentos monocromáticos («uma frequência de cada vez»), como sucedia nos primeiros aparelhos. A obtenção de espectros é assim conseguida irradiando a amostra com um impulso policromático de radiofrequências com uma duração pré-determinada (dependente da intensidade do campo

aplicado), o chamado impulso de 90°. Para além deste impulso, existe sempre o campo magnético estático necessário para levantar a degenerescência. A resposta do sistema ao impulso é uma magnetização transiente e oscilante, que induz no detector uma corrente eléctrica, igualmente transiente, o chamado FID (*Free Induction Decay*). A transformada de Fourier deste decaimento dá directamente o espectro. A forma do FID é determinada por três factores: (i) Número de ressonâncias e respectivas intensidades relativas (o espectro); (ii) Tempo de relaxação spin-spin, T_2 , tempo característico de desfasamento entre spins; (iii) Tempo de relaxação spin-rede, T_1 , que traduz o tempo necessário para a magnetização regressar ao valor inicial, antes do impulso. Os tempos de relaxação definem, em conjunto, a largura das riscas, que varia de núcleo para núcleo. A determinação rigorosa dos tempos de relaxação é feita com sequências especiais de impulsos. Por exemplo o tempo de relaxação T_1 é obtido com a chamada sequência 180-tau-90, em que tau é o intervalo de tempo (variável) entre impulsos.

BIBLIOGRAFIA

A lista de obras que a seguir se indica é, apenas, um conjunto de livros de leitura recomendada que cobre genericamente o assunto. Para o resto, poderá consultar-se o próprio docente.

- R.J. Silbey, R.A. Alberty, M.G. Bawendi, *Physical Chemistry*, 4ª ed., Wiley, New York, 2005.
- P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5ª ed., Oxford U. P., Oxford, 2010.
- P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 2ª ed., Oxford U. P., Oxford, 2005.
- B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford U. P., Oxford, 1995.
- D. Campbell, *Biophysical Techniques*, Oxford U. P., Oxford, 2012.

ALFABETO GREGO

alfa	A	α
beta	B	β
gama	Γ	γ
delta	Δ	δ
epsilon	E	ε
zeta	Z	ζ
eta	H	η
teta	Θ	θ
iota	I	ι
capa	K	κ
lambda	Λ	λ
miu	M	μ
niu	N	ν
csi	Ξ	ξ
omicron	O	ο
pi	Π	π
ro	P	ρ
sigma	Σ	σ
tau	T	τ
upsilon	Υ	υ
fi	Φ	φ
qui	X	χ
psi	Ψ	ψ
omega	Ω	ω