

5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Denomina-se como espectroscopia o método utilizado para análise de elementos simples, da estrutura química de compostos inorgânicos, ou de grupos funcionais de uma substância orgânica utilizando radiação eletromagnética. Sempre quando se excita uma substância com uma fonte de energia, esta pode tanto emitir como absorver radiação em determinado comprimento de onda, desta forma permitindo uma observação do comportamento da substância a ser analisada [5.1]. Mediante o uso da espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) podemos inferir através da análise rigorosa das bandas fundamentais, aspectos incidentes sobre a geometria estrutural, por exemplo: determinação de distâncias interatômicas para o caso de moléculas di e poliatômicas. Também podemos inferir aspectos sobre o isomerismo de complexos, por exemplo: isomeria *cis* e *trans* de acordo com o grupo de ponto do composto. O fundamento da espectroscopia é a natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas, cuja variável é a frequência fundamental. Esta determina o número de oscilações realizadas pela onda por unidade de tempo e o comprimento de onda, distância percorrida pela onda durante um período de tempo (correspondente a uma unidade de frequência) sendo o produto deste definido como a velocidade de propagação da onda [5.2].

5.1 Espectroscopia no infravermelho

A absorção da radiação eletromagnética por átomos ou moléculas exige que ela tenha energia apropriada, e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz, radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma [5.3].

As moléculas diatômicas homonucleares, como H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , etc., não têm dipolo elétrico, qualquer que seja a respectiva energia vibracional. Por isso, das moléculas diatômicas, só as heteronucleares como HCl, CO, etc., têm espectros de absorção vibracional (espectro no infravermelho). No caso de moléculas poliatômicas sem dipolo elétrico, como por exemplo, CO_2 , há certas vibrações que produzem dipolos flutuantes; é o que se verifica com a flexão da molécula. Em regra, a excitação de vibrações de variação angular exige menor energia do que a de vibrações de estiramento [5.4, 5.5].

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também as transições devidas às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes (a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de 5×10^{-5} eV), apenas as vibrações são geralmente consideradas.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) – estiramento simétrico e assimétrico – e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na figura 5.1. As deformações axiais, ou estiramentos, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem variações dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. Além das frequências associadas às vibrações normais, outras frequências podem aparecer no espectro, como resultado das bandas de combinação e sobretons (esses fatores podem induzir a erros de interpretação caso não sejam tomados os devidos cuidados de atribuição espectroscópica vibracional).

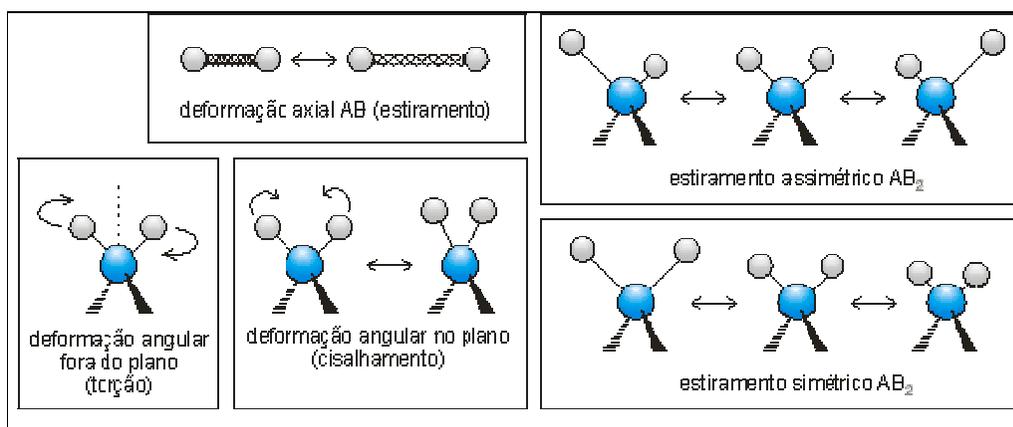


Figura 5.1 Modos de vibração molecular.

5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que se emprega nos estudos da física da matéria condensada, e em todo o âmbito de aplicações em química, bioquímica, farmacologia, ciências biológicas e da saúde. Apesar de que a espectroscopia Raman baseia-se num processo de dispersão (scattering), ele faz parte da espectroscopia vibracional junto com a espectroscopia de absorção no infravermelho[5.1, 5.2].

A utilização da espectroscopia Raman compreende também, além do estudo do espectro vibracional, o espectro rotacional e outros modos de baixas frequências em um sistema.

A espectroscopia Raman tem base na dispersão inelástica, ou dispersão Raman da luz monocromática, usualmente proveniente de um laser no visível, infravermelho próximo, ou situado na faixa espectral do ultravioleta próximo.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, que atua como um sistema perturbativo, e é diferente da espectroscopia no infravermelho, onde consideramos o momento dipolar intrínseco [5.6, 5.7].

Existem três mecanismos básicos de dispersão dos fótons quando incidem em uma molécula: espalhamento Stokes, espalhamento anti – Stokes e espalhamento Rayleigh. Os dois primeiros processos de dispersão são espalhamentos inelásticos da radiação monocromática que incide em uma molécula; no entanto, o espalhamento Rayleigh é do tipo elástico. Nos dois primeiros casos, a molécula pode passar de um estado vibracional para outro e

diferenciam-se nas grandezas de frequência $\nu_0 - \nu_v$ e $\nu_0 + \nu_v$, que correspondem aos espalhamentos Raman Stokes e Raman anti – Stokes, respectivamente. Esses tipos de espalhamento podem ser visualizados na figura 5.2.

Podemos observar pela figura que no espalhamento Stokes o fóton com energia $h\nu_0$, incide no estado fundamental da molécula, e é espalhado até um estado virtual de onde decai com energia $h\nu_0 - e_v$. No espalhamento anti – Stokes o fóton com energia $h\nu_0$ incide em um estado excitado vibracional, e é espalhado até um estado virtual de onde decai com energia $h\nu_0 + e_v$ atingindo o estado fundamental da molécula. Em ambos os casos a diferença de energia dispersada, corresponde à diferença energética entre o estado vibracional fundamental e um dos seus estados excitados. No mecanismo Rayleigh, ou espalhamento elástico, não há variação energética entre o fóton incidente e o espalhado.

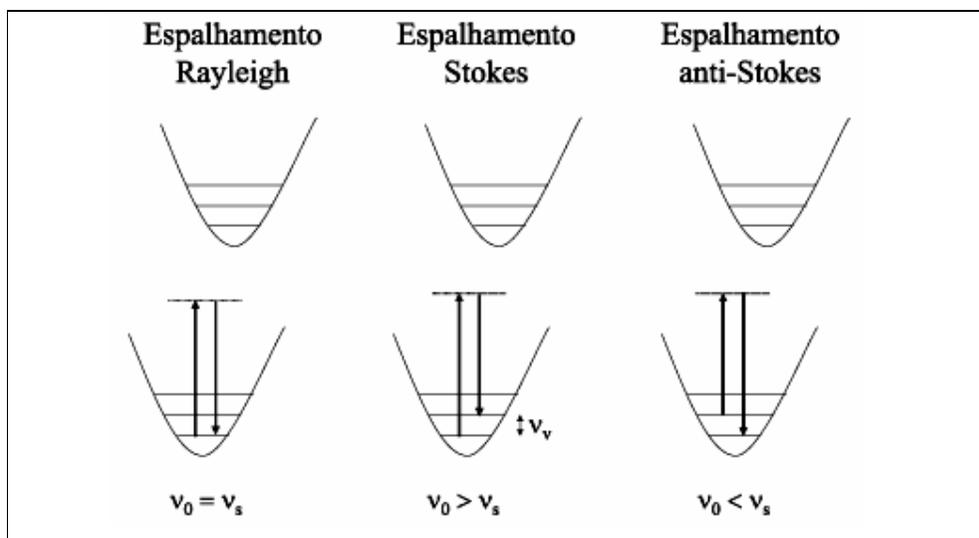


Figura 5.2 Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman.

É interessante notar que as moléculas diatômicas homonucleares não apresentam absorção no infravermelho devido ao fato não haver variações nos seus momentos dipolares. No entanto, elas apresentam atividade no espectro Raman pelo fato de que a excitação incidente de luz monocromática perturba o sistema, fazendo variar a polarizabilidade da molécula (isto é, interage com a densidade eletrônica), criando o momento dipolar induzido [5.8]. Em linhas gerais podemos afirmar que ambas as espectroscopias se complementam e abrangem a espectroscopia vibracional como um todo.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.