

3 Espectroscopia Molecular

3.1. Aspectos gerais

Todos os espectros se devem às transições entre estados de energia. A espectroscopia molecular fornece o valor da variação da energia interna quando uma molécula absorve, emite ou espalha a radiação eletromagnética em quantidades discretas ou quantizadas, (2). No caso da espectroscopia vibracional a energia de uma molécula se deve aos diferentes movimentos em seu interior.

O quantum de energia, ΔE , é função do comprimento de onda da radiação, λ , de acordo com a equação

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

onde h é a constante de Planck e c é velocidade da radiação magnética, no mesmo meio em que o comprimento de onda foi medido. A velocidade, c , e o comprimento de onda, λ , estão relacionados à frequência da radiação, ν , pela fórmula:

$$\lambda\nu = c$$

Os valores de c e λ dependem do meio em que a medição foi feita, contudo a frequência correspondente não, sendo dada pela relação:

$$\left(\frac{c}{\lambda}\right)_{ar} = \left(\frac{c}{\lambda}\right)_{vácuo} = \nu$$

Em geral, é mais informativo empregar a frequência (ν , em Hz) do que o comprimento de onda (λ , em m) porque a variação entre dois níveis de energia molecular ($\Delta E/h$) é numericamente igual à frequência da radiação. Esta relação é expressa pela regra de frequência de

$$\frac{\Delta E}{h} = \nu(\text{Hz}) \quad \text{ou} \quad \Delta E = E^{(1)} - E^{(2)} = h\nu(\text{joule})$$

que é fundamental para toda a espectroscopia qualitativa.

Se uma molécula em um estado de menor energia ($E^{(2)}$) pode ser excitada para outro de maior energia ($E^{(1)}$) pela absorção de uma radiação eletromagnética de frequência $\Delta E/h$, sendo as energias $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ valores precisos, a radiação absorvida será essencialmente monocromática e todas as demais frequências terão intensidades desprezíveis. A situação descrita anteriormente corresponde a um processo de absorção de radiação, contudo ela é válida para casos em que se observa emissão ou espalhamento de radiação, como no caso da espectroscopia Raman.

Os níveis de energia de uma molécula isolada são essencialmente precisos, porém, há alguma incerteza associada aos níveis, o que faz com que qualquer transição molecular esteja associada, naturalmente, a uma certa largura de linha, pois, os espectros são formados por linhas mais ou menos difusas e não por linhas infinitamente nítidas.

É comum, entre autores, descrever os espectros de linhas como formados por linhas nítidas, estreitas ou largas ou mesmo de bandas. Contudo, ao se estudar uma banda deve-se aceitar que ela representa o contorno completo que surge quando ocorre mais de uma transição, e que a variação individual de energia permanece não resolvida ou só parcialmente resolvida

Três fatores contribuem para a largura de uma linha em uma transição: i) o tempo de permanência em um dado estado de energia; ii) o alargamento de colisão e iii) o efeito Doppler, (2)

Pelo princípio da incerteza de Heisenberg, se uma molécula permanece isolada por um tempo (Δt), em um dado estado de energia, a energia deste estado terá uma incerteza de energia de ΔE , em termos de frequência.

$$\Delta E = h\Delta\nu \approx \frac{h}{2\pi\Delta t} \quad \text{ou} \quad \Delta t \Delta\nu = \frac{h}{2\pi}$$

Então, conclui-se que quanto mais tempo uma molécula permanecer em um dado nível de energia, menor será a variação de frequência e mais precisamente sua energia será definida. Para sistemas moleculares no estado fundamental, a energia é mais precisamente definida do que em estados excitados, já que pela lei

da distribuição da energia de Boltzmann, o número de moléculas no estado fundamental é muito maior do que em estados excitados.

Outro fator de alargamento de linhas espectrais, é o denominado alargamento de colisão. As moléculas nos estados gasoso e líquido se colidem continuamente, mesmo em temperaturas próximas do zero absoluto. Estas colisões perturbam as energias dos elétrons mais externos, como também as energias associadas às vibrações e rotações moleculares.

Estas colisões perturbam as energias dos níveis e, em conseqüência, os espectros correspondentes apresentam bandas mais largas.

As colisões na fase líquida são mais severas do que na gasosa, à temperatura ambiente, e por isso as linhas dos espectros, na fase líquida, são mais largas. No estado sólido, o movimento caótico é quase inexistente, assim as linhas espectrais tendem a ser mais nítidas. Já os espectros de sólidos policristalinos ou pulverizados exibem características de alargamento de linhas ou efeito de falhas não resolvidas no estado sólido.

Um deslocamento de frequência devido ao efeito Doppler também pode ser observado nas fases líquida e gasosa. O alargamento pode ocorrer devido as diferentes velocidades da radiação absorvida e emitida em relação ao detector. Sendo o movimento molecular caótico pode ocorrer deslocamentos positivos e negativos de frequência nos espectros, (2)

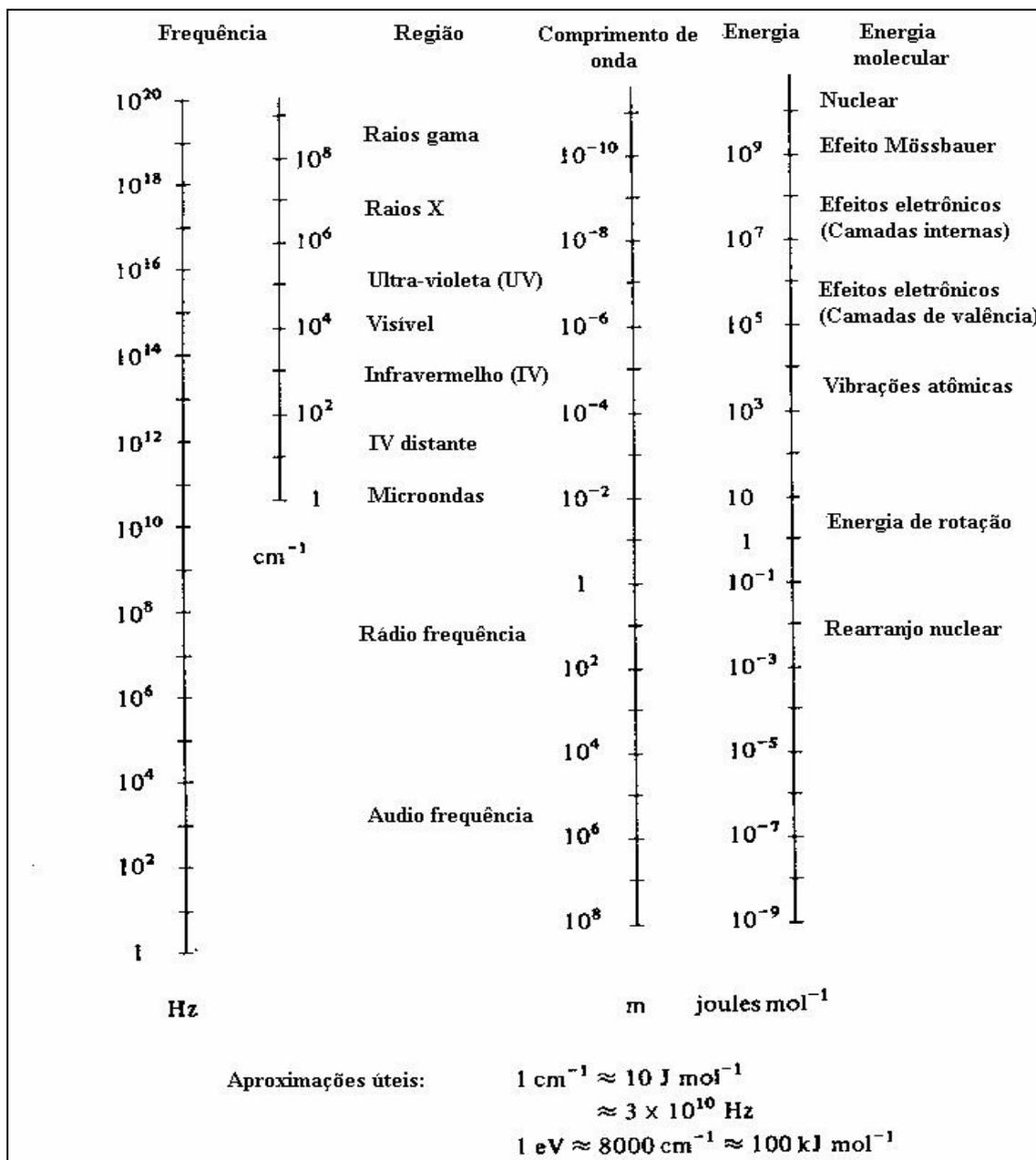
Tendo em vista que os três tipos de efeitos podem estar presentes, no processo, o alargamento da linha espectral pode ser considerado como a soma dos mesmos.

AS REGIÕES DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

O espectro eletromagnético é um contínuo de energia radiante, que para efeito de simplificação é dividido em várias regiões as quais são associadas aos diferentes tipos de energia molecular. A Tabela 3.1.1. resume estas informações. Embora as fronteiras apresentadas não sejam precisas, uma radiação, cuja frequência corresponda a uma região em particular possui a ordem de grandeza apropriada para realizar o processo molecular indicado. A frequência exata necessária para uma dada variação de energia é selecionada pelas moléculas da

fonte de energia contínua disponível e, é muito raro, uma única frequência ser observada. Em geral, o grande número de frequências envolvidas, no processo de interação radiação e matéria é que permite obter informações para caracterizar e identificar a molécula em estudo.

Tabela 3.1.1 Regiões do espectros eletromagnético



A Tabela 3.1.1 permite classificar, de acordo com os processos envolvidos, a espectroscopia molecular em diversos ramos de atividade ou técnicas analíticas

Em energias acima de $3 \times 10^3 \text{ Hz}$ (região de raios γ), a troca de energia envolve o rearranjo de partículas nucleares. No intervalo de energia de 3

$\times 10^{18}$ a 3×10^{16} Hertz (região de raios X), as trocas de energia envolvem elétrons internos da molécula. No intervalo de energia de 3×10^{14} a 3×10^{16} (regiões visível e ultravioleta) as trocas de energia envolvem transferência de elétrons de valência de um orbital para outro. O estudo das transições de elétrons de valência ou de transferência de elétrons num mesmo estado orbital, por exemplo, as transições do tipo d-d, está no âmbito da espectroscopia eletrônica, particularmente no visível.

Devido ao fato de as energias notadas em Hertz conduzirem a números muito grandes, é comum se expressar a frequência em número de onda (cm^{-1}) ou como comprimento de onda em nanômetro (nm). A relação entre estas unidades é

$$3 \times 10^{15} \text{ Hz} = 10^5 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ nm}$$

No intervalo de energia de 3×10^{12} a 3×10^{14} Hz, ou de 100 a 10000 cm^{-1} ou de 100 a 1 microns fica a região do infravermelho. Estas energias estão associadas às vibrações moleculares, o estudo do assunto é denominado espectroscopia vibracional.

No intervalo de energia de 3×10^{11} a 10^9 Hz ou 30 a 10 cm^{-1} (região de microondas), as trocas de energia envolvem transições entre níveis rotacionais das moléculas.

No intervalo de energia de 3×10^6 a 10^9 Hz (10m a 30cm) se situa a região de radio frequência, onde as trocas de energia correspondem às inversões de spin de um núcleo ou elétron. Estas técnicas são chamadas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e de espectroscopia de ressonância de spin eletrônico, (2)

Outra técnica espectroscópica não mencionada na Tabela 3.1.1 é a espectroscopia Raman. Este tipo de espectroscopia estuda o efeito do espalhamento da radiação, com o qual se obtém informação a respeito das energias dos níveis vibracionais e rotacionais das moléculas. A informação obtida é muitas vezes complementar àquelas obtidas nas regiões do infravermelho e de microondas, mas o espalhamento Raman da luz ocorre nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético.

A INTENSIDADE DAS LINHAS ESPECTRAIS

A intensidade de uma linha espectral depende da probabilidade de transição e do número de moléculas no estado inicial da transição.

O cálculo detalhado da probabilidade absoluta de transição exige conhecer os valores numéricos das equações de onda mecânicoquânticas dos dois estados de energia envolvidos. Contudo, é mais fácil decidir se a probabilidade de transição é zero ou diferente de zero, isto é, deduzir regras de seleção através do tratamento matemático inserido na teoria.

Por exemplo, se a absorção da radiação eletromagnética for capaz de produzir variação da energia vibracional, a interação só será possível se houver mudanças do momento dipolo elétrico ou de polarizabilidade durante a vibração.

Experimentalmente, verifica-se que as transições não ocorrem entre todos os possíveis níveis de energia. Existem regras de seleção que limitam o número de transições. Tais regras podem, ocasionalmente, falhar, mas se uma transição embora proibida pela regra ocorrer, o fará com intensidade, quase sempre, muito pequena, S, C. A. Téllez (3)

A justificativa teórica para o emprego destas regras é dada pela mecânica quântica. Para deduzir as equações correspondentes às regras de seleção, necessita-se introduzir restrições. Por exemplo, quando a equação de onda é formulada para a absorção ou emissão da energia vibracional de uma molécula diatômica, para que a integral seja diferente de zero, considerando um oscilador harmônico, exige-se que $\Delta v = \pm 1$, onde v é o número quântico vibracional, ou seja, só são possíveis transições entre níveis adjacentes. As transições que não obedecem as regras de seleção apresentam intensidade igual a zero e são denominadas de proibidas ou de inativas. Deve-se assinalar que, embora uma transição seja teoricamente permitida, isto não implica, necessariamente, que ela seja experimentalmente detectada.

Embora sendo permitida a transição, sua intensidade ainda depende do número de moléculas envolvidas no estado inicial do processo.

Seja n_i o número de moléculas no estado de maior energia e n_j o número de moléculas, naquele de menor energia. Considerando um sistema em equilíbrio térmico, a lei de Boltzmann da distribuição de energia relaciona-os de acordo com a equação:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

onde ΔE é a variação de energia entre os dois estados, T é a temperatura em Kelvin, g degenerescência ou o peso estatístico dos estados e $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K (constante de Boltzmann). Observe que, se T é a temperatura ambiente, o número de moléculas em um estado excitado pode ser desprezado. Assim, nos espectros à temperatura ambiente, somente aquelas transições a partir do estado fundamental são observadas, embora existam linhas que se originam a partir de estados excitados. Esta breve discussão teórica sobre as linhas espectrais permitiu, para uma espécie química, estabelecer duas propriedades importantes, (2)

- i) suas posições no espectro, isto é, as frequências em que elas se manifestam são informações qualitativas, que permitem identificar a espécie química;
- ii) suas intensidades, que são informações quantitativas, permitem determinar a concentração da espécie química.

3.2. Espectroscopia Vibracional

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do contínuo eletromagnético que vai de 100 a 10000 cm^{-1} , região infravermelho. As linhas espectrais detectadas nesta região são o objeto das técnicas espectroscópicas denominadas de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman, S, Oswaldo (4)

Não considerando a energia devida aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, da energia vibracional e da energia rotacional, esta última só no caso de moléculas em fase gasosa. Sendo a energia eletrônica muito maior do que a vibracional, e esta muito maior do que a rotacional, é possível, numa primeira aproximação, que estes níveis serem considerados separadamente, isto é, cada tipo de espectro pode ser estudado independente das interações entre eles. Na realidade, as transições eletrônicas

envolvem uma estrutura vibracional e rotacional que pode, ou não, estar resolvida. As transições vibracionais envolvem níveis vibracionais e rotacionais, e somente os espectros seriam puros, no sentido de que as transições são entre níveis rotacionais de um mesmo estado vibracional e eletrônico, (4)

A separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, resulta principalmente da grande diferença entre as massas dos núcleos e elétrons. Sendo o movimento dos elétrons muito mais rápido do que o dos núcleos, pode-se considerar a posição dos núcleos fixa durante a transição eletrônica. Do mesmo modo, durante o movimento dos núcleos pode-se considerar uma distribuição média dos elétrons. A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, fornece os espectros vibracionais no infravermelho ou o espalhamento Raman. A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção, mas é possível observar espectro de emissão, (2).

Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível as informações que seriam normalmente obtidas no infravermelho, é através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico de radiação monocromática que interage com as moléculas. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças das radiações espalhadas e da radiação incidente, (4)

Fisicamente os dois processos, Raman e infravermelho, são diferentes. A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre os dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. No espalhamento Raman uma radiação, geralmente, no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre os dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho, (4)

Embora os mesmos valores de frequências vibracionais sejam obtidos através dos espectros Raman ou infravermelho, o fato de diferentes mecanismos estarem envolvidos implica em diferentes regras de seleção, pois para que uma transição seja ativa no infravermelho é necessário que haja variação do momento

dipolar durante a vibração. A atividade Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado, é o induzido pela radiação eletromagnética incidente, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração, (4)

3.2.1. Vibrações Moleculares

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, mesmo à baixas temperaturas. De fato em um sólido em temperaturas próximas do zero absoluto, os átomos estão em contínuas oscilações em torno de uma posição de equilíbrio. A amplitude das oscilações é apenas da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} metros, enquanto suas frequências vibracionais correspondem à região das radiações infravermelhas.

Se em um sistema há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema teria 3N graus de liberdade. Contudo, se estes átomos estão combinados, formando uma molécula, continuaram, ainda, existindo 3N graus de liberdade, dos quais três graus para a translação do centro de massa da molécula, e para uma molécula não linear haverá três graus de liberdade para a rotação da mesma, em torno de três eixos perpendiculares, logo restariam (3N-6) graus de liberdade para as vibrações.

Para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear e, em consequência, restariam (3N-5) graus de liberdade para as vibrações. Estes graus de liberdade corresponde aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula.

Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio e todos os núcleos se movem em fase com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

Por exemplo, o benzeno C_6H_6 apresentaria $3 \times 12 - 6 = 30$ modos normais de vibração. Porém, experimentalmente, no espectro vibracional (IV e Raman) observa-se, apenas, 20 modos normais de vibração. Este fato é explicado devido à degenerescência, que é a existência de diferentes modos normais de transição

apresentando a mesma energia, ou seja, tendo a mesma frequência e, em consequência, a mesma posição no espectro.

Além das frequências associadas às vibrações normais, considerando o modelo harmônico simples, outras podem aparecer no espectro. Estas frequências adicionais podem resultar dos seguintes fatos, (2), (3), (4):

- i) sobretons, que são valores de frequências múltiplos inteiros daqueles normais. Por exemplo, seja ν o valor da frequência normal de um dado modo normal de vibração, então os sobretons podem aparecer com os valores aproximados de 2ν , 3ν etc.
- ii) bandas de combinação que são combinações lineares de frequências normais ou múltiplos inteiros das mesmas. Por exemplo, sejam ν_a e ν_b valores de frequências de modos normais, logo podem ocorrer as combinações de bandas $(\nu_a + \nu_b)$; $(\nu_a - \nu_b)$; $(\nu_a + 2\nu_b)$ etc.

As atividades de sobretons e das bandas de combinação podem ser deduzidas pela teoria dos grupos. Em todos os casos, as intensidades destas bandas são menores quando comparadas com as dos modos normais.

3.2.2. O Modelo do Oscilador Harmônico Clássico

Considere um modelo molecular em que os núcleos sejam representados por bolas e as forças atuando entre eles sejam representadas por molas. Assumindo que as forças principais de restauração atuam ao longo das ligações de valências e que, para pequenos deslocamentos a lei da elasticidade de Hooke seja obedecida, é possível estabelecer uma relação quantitativa entre a energia da vibração e as massas dos átomos das partículas diretamente envolvidas na oscilação. Considerando uma molécula diatômica, a equação a seguir expressa esta relação

$$\nu = \frac{\pi}{2} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

onde: ν é a frequência do oscilador; f a constante de força e μ a massa reduzida do par de átomos em vibração.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

onde M_1 e M_2 são as massas atômicas das partículas ou átomos envolvidos na ligação e μ a massa reduzida do oscilador.

A constante de força é uma medida direta da rigidez de uma ligação. Quanto maior a constante de força, mais rígida será a ligação, por exemplo, na seqüência $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, onde as massas reduzidas são iguais, verifica-se aumento da constante de força e da freqüência de vibração. Por outro lado, na seqüência $C-H$, $C-C$, $C-Cl$, as massas reduzidas aumentam e a freqüência vibracional diminui. A equação do oscilador harmônico permite inferir que a constante de força relaciona-se diretamente com a freqüência vibracional e não com a distância interatômica. Embora não tenha sido explicitado, cumpre dizer que a constante de força não é igual a energia de ligação pois, no poço de energia potencial, a energia de ligação corresponde a altura do mesmo, enquanto a constante de força mede a variação da energia potencial com a mudança infinitesimal da oscilação das partículas na ligação,(3)

3.2.3. Classificação das vibrações

As $(3N-6)$ ou $(3N-5)$ vibrações normais fundamentais que uma molécula pode apresentar, podem ser classificadas por diferentes critérios mas, em geral, são destacados três tipos principais de vibração:

- i) Vibrações de valência ou de estiramento que consistem em variações infinitesimais das distâncias internucleares. Elas podem ser simétricas ou assimétricas são representadas por σ_s (estiramento simétrico) e σ_{as} (estiramento assimétrico).
- ii) Vibrações de deformação no plano molecular ou vibrações de deformação dos ângulos de ligação. Estas podem ser simétricas ou assimétricas e são representadas por δ_s deformações angulares simétricas e δ_{as} deformações angulares assimétricas.

iii) Vibrações de deformação angulares fora do plano molecular. Neste tipo de vibrações ocorrem variações infinitesimais de distâncias internucleares ou de ângulos de ligações. Neste caso consideram-se os movimentos:

- Torção
- Variações angulares fora do plano
- Rocking (Balanço)

A Figura 3.2.3.1, a seguir, representa estes movimentos, (3)

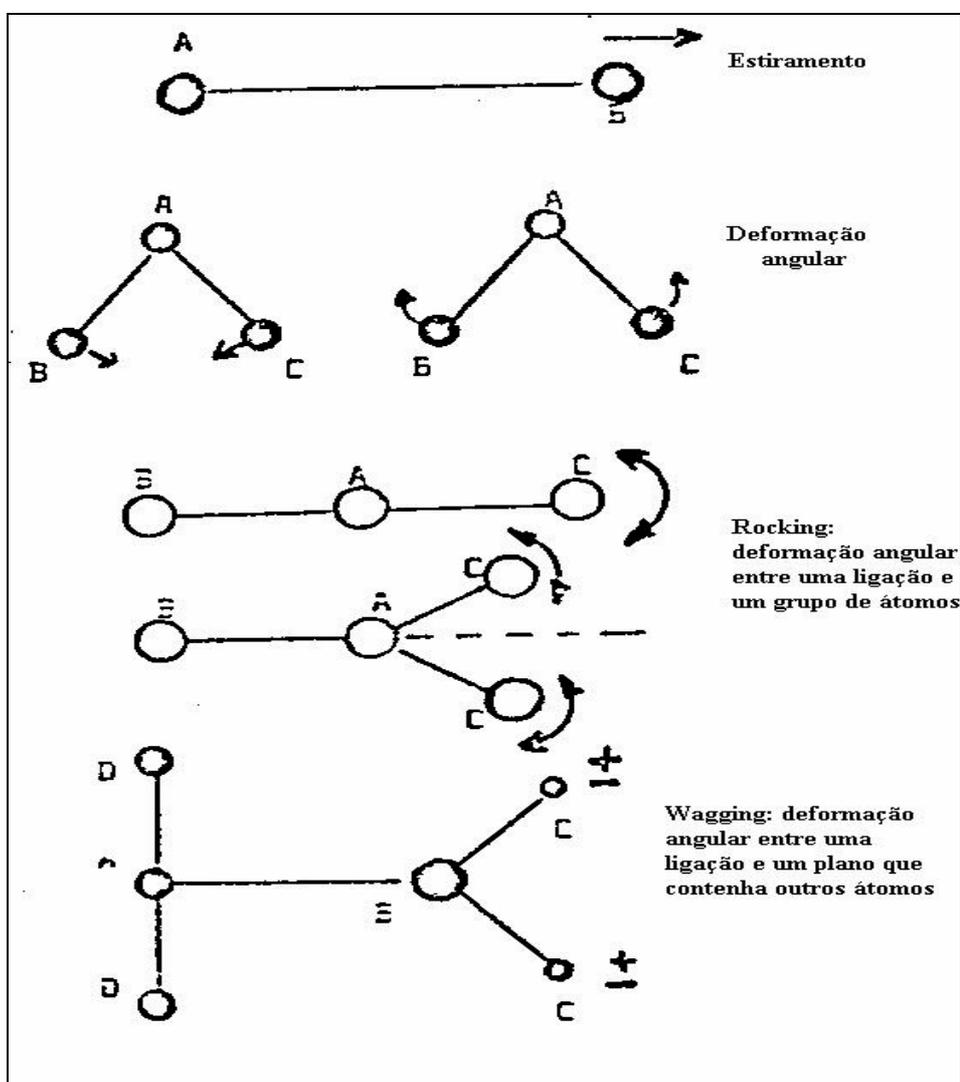


Figura 3.2.3.1 - Vibrações normais fundamentais

Estes tipos de movimentos vibracionais são descritos por coordenadas internas que caracterizam os deslocamentos das ligações ou os ângulos entre as ligações. Seu uso permite a descrição da configuração das moléculas independente de sua posição no espaço e, também, facilita a representação dos campos de força moleculares, constituindo uma base para as equações de movimento. Pela combinação linear das coordenadas internas obtêm-se as coordenadas de simetria que são construídas de acordo com princípios fundamentados na teoria de grupos operadores de projeção e outras considerações. Considerando uma molécula com $(3N-6)$ vibrações ter-se-á que definir $(3N-6)$ coordenadas, (3)

3.2.4. A Espectroscopia Raman

Em contraste com a espectroscopia no infravermelho, que está relacionada com a absorção de radiação infravermelha, a espectroscopia Raman depende da radiação espalhada.

Quando uma radiação monocromática de frequência ν_0 incide em uma célula contendo uma substância transparente, sem material em suspensão, a maior parte da radiação a atravessa sem alterações. Entretanto uma pequena fração da radiação ($\sim 0,1\%$) é espalhada pelas moléculas da amostra em todas as direções, como mostrado na Figura 3.2.4.1. A radiação espalhada contém fótons com a mesma frequência ν_0 como a da radiação incidente (espalhamento elástico) mas também contém fótons de outras frequências devido a espalhamento inelástico tais como $(\nu_0 + \nu_1)$ e $(\nu_0 - \nu_1)$. Este fenômeno foi observado por Raman, em 1928, mas previsto por Smekal em 1923. As linhas de menores frequências do que a incidente $(\nu_0 - \nu_1)$ são conhecidas como linhas de Stokes e as linhas de maiores frequência $(\nu_0 + \nu_1)$, são denominadas de linhas anti-Stokes, (4)

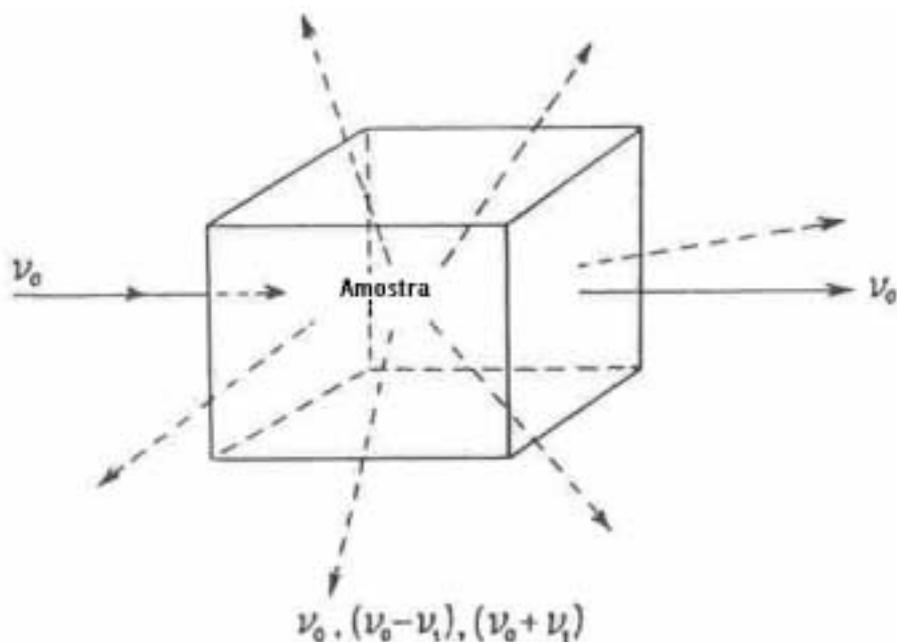


Figura 3.2.4.1 Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação.

Usa-se normalmente, como radiação excitante, uma intensa fonte de luz monocromática na região do visível. Atualmente, fontes de raios laser, altamente monocromáticas, de diversos comprimentos de onda são usadas para a excitação das amostras.

Por exemplo laser vermelho (He - Ne) de $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, laser verde (Ne) de $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, laser azul (Ar) de $\lambda = 4880 \text{ \AA}$, laser amarelo de $\lambda = 5681 \text{ \AA}$ e vermelho $\lambda = 6471 \text{ \AA}$ (Kr), (2)

Devido a necessidade da conservação da energia no processo Raman, o espectro apresenta uma mudança de frequência denominado de “deslocamento Raman” (Raman shift) ou seja:

$$\Delta \nu_{laser} - \Delta \nu_{Raman} = \text{deslocamento Raman}$$

Uma vez que a energia das fontes de excitação é da ordem de 20000 cm^{-1} ($\sim 5000 \text{ \AA}$), a frequência da luz Raman espalhada será deslocada de 20000 cm^{-1} para valores situados no intervalo de ± 10 a 4000 cm^{-1} .

O valor exato do deslocamento, contudo, dependerá das energias de rotação ou vibração da espécie química provocadora do efeito Raman. O mesmo deslocamento ocorrerá em ambos lados da linha de excitação.

A intensidade total da radiação espalhada é da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} vezes o da intensidade total da radiação incidente e a maior parte desta radiação espalhada tem a mesma frequência, ν_0 , da radiação incidente, é o chamado espalhamento de Rayleigh. O espalhamento Raman corresponde à fração de cerca de 10^{-7} da intensidade incidente, assim, na verdade, o efeito Raman é muito fraco, o que exige o uso de monocromadores com excelentes características em manter a luz extraviada “stray light” em níveis muito baixos, pois, caso contrário, o efeito Raman será mascarado. Também é necessário o uso de detectores sensíveis e sistemas óticos eficientes.

Para as transições vibracionais, as linhas anti-Stokes são, em geral, consideravelmente mais fracas do que as linhas de Stokes. A Figura 3.2.4.2 mostra as linhas Stokes e anti-Stokes para o tetracloreto de carbono líquido. Observe-se que as linhas espectrais ocorrem na mesmas frequências, porém com intensidades maiores para as linhas de Stokes. As frequências Raman, observadas para o tetracloreto de carbono, apresentam intensidades que são completamente independentes da linha do laser usado escolhida para excitá-lo, o que habilita esta substância para ser usada como padrão de intensidade em análises quantitativas na espectroscopia Raman.

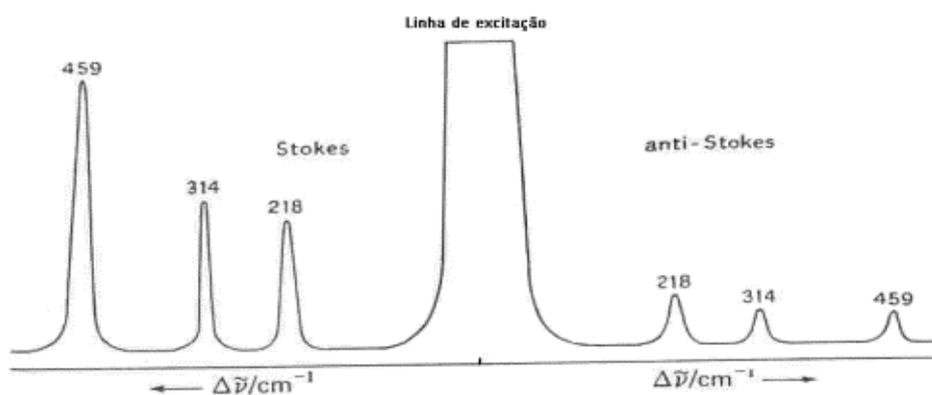


Figura 3.2.4.2 – Linhas Stokes e anti-Stokes do CCl_4 líquido

A escolha de uma determinada linha laser de excitação, deve ser suficientemente intensa ($> 10\text{mW}$, na amostra) e a amostra não deve apresentar sua absorção eletrônica natural ou manifestar fluorescência, na região da linha laser escolhida.

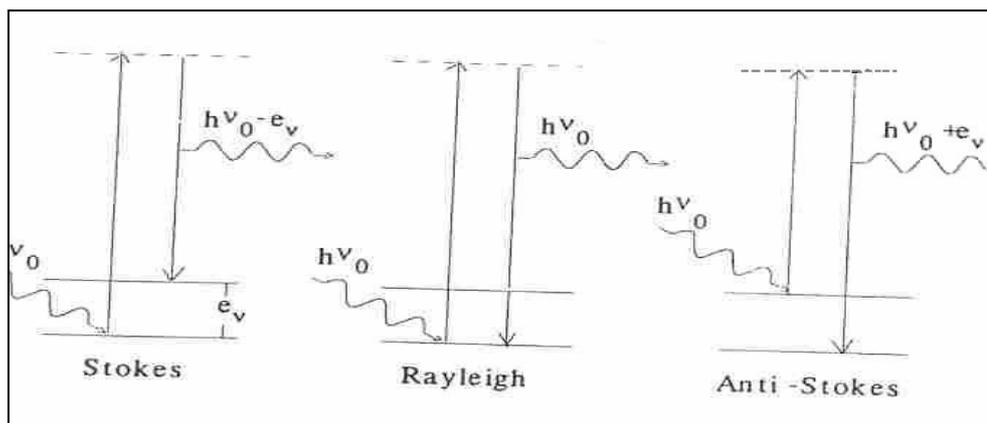


Figura 3.2.4.3 – Espalhamento elástico e inelástico de um radiação, (4)

Os espectros Raman são normalmente diagramas que apresentam, no eixo das ordenadas os valores das intensidades das linhas e, no eixo das abcissas, os valores dos deslocamentos Raman ou as frequências das linhas de transição, em termos de números de onda.

3.2.5.

Análises Qualitativa e Quantitativa por Espectroscopia Raman

Um espectro Raman fornece informações diretas que são as frequências e as intensidades das linhas espectrais. E através de tratamentos adequados, das intensidades das linhas espectrais, é possível determinar as concentrações e valores de propriedades físicas de espécies químicas em estudo.

3.2.5.1.

Análise qualitativa

O primeiro passo para a identificação através da espectroscopia vibracional (infravermelho ou Raman) é procurar no espectro as frequências características dos grupos funcionais.

Este procedimento se fundamenta na observação de que determinadas ligações, ou grupo de átomos ligados, apresentam espalhamento da radiação em regiões bem características do espectro de frequências, independente do resto da estrutura molecular.

Havendo uma diferença de pelo menos, entre 90% a 100%, nas massas atômicas ou de cerca de 25% entre as constantes de força, a frequência vibracional manter-se-á praticamente invariável, (3)

Por exemplo, na molécula representada pela fórmula HCN, as constantes de força são $f(\text{CH}) = 6,33 \times 10^5$ dinas/cm e $f(\text{CN}) = 19,94 \times 10^5$ dinas/cm. A frequência de estiramento é observada em $\sim 2094\text{cm}^{-1}$, sendo esta uma frequência característica do grupo $\text{—C}\equiv\text{N}$.

Uma vez que as frequências características são, em princípio, determinadas pela constante de força e das massas relativas dos átomos que participam da ligação, elas são afetadas, em alguma extensão, tanto pela estrutura interna da molécula como pelo meio que a envolve. Então, é preferível falar de um intervalo característico de frequência, em vez de um valor específico para as frequências de grupo, (3)

As frequências características mais importantes para a identificação de compostos orgânicos ocorre na região de 4000 a 1300 cm^{-1} . É esta região do espectro que deve ser examinada, inicialmente, quando se deseja deduzir quais grupos podem estar presentes em uma substância desconhecida, White, R. C. (5), (3). A região de frequências menores, 1300 a 650cm^{-1} é, muitas vezes, chamada de região da impressão digital “fringerprint region”, e as linhas observadas nesta região podem permitir a identificação da molécula toda. A origem destas linhas espectrais é complexa. Pode envolver vibrações de deformações angulares, estiramentos de ligações simples de esqueleto molecular, vibrações entre átomos de massas iguais ou similares. Embora as vibrações angulares possam apresentar valores que permitam fazer diagnósticos, a maioria delas é fortemente influenciada por alterações no resto da molécula.

Além da frequência, a intensidade da linha espectral pode ser útil na análise qualitativa. Normalmente são mais intensas as linhas que correspondem a grupos mais polares, por exemplo, as intensidades das linhas espectrais da carbonila apresentam maiores intensidades do que aquelas das ligações duplas carbono-carbono. Os deslocamentos de frequências provocados por mudanças de fase podem ser de grande utilidade na análise qualitativa (5). As frequências de grupos característicos e intensidades de linhas espectrais são reunidas em tabelas de

correlação. Estes dados e a comparação com espectros de substâncias conhecidas são de grande utilidade na identificação de substâncias desconhecidas.

A atribuição de frequências de linhas espectrais para substâncias desconhecidas, demanda um estudo teórico cujos fundamentos envolvem estudos sobre a simetria molecular que permitem prever os espectros no infravermelho ou Raman de uma molécula. As informações contidas em um espectro, por outro lado, permitem estabelecer a estrutura de uma molécula. O estabelecimento das regras de seleção para as vibrações fundamentais, de combinação e de sobretons, e a representação vibracional permitem uma interpretação segura do espectro e evitando erros que atribuem a alguma linha a presença de impurezas quando na realidade pode se tratar de um dos modos permitidos de vibração da substância em estudo, (3)

A seguir são apresentados espectros Raman de misturas de componentes encontrados em gasolinas. A Figura 3.2.5.1.1 representa os espectros de uma gasolina super, uma gasolina comum, do benzeno e do etanol.

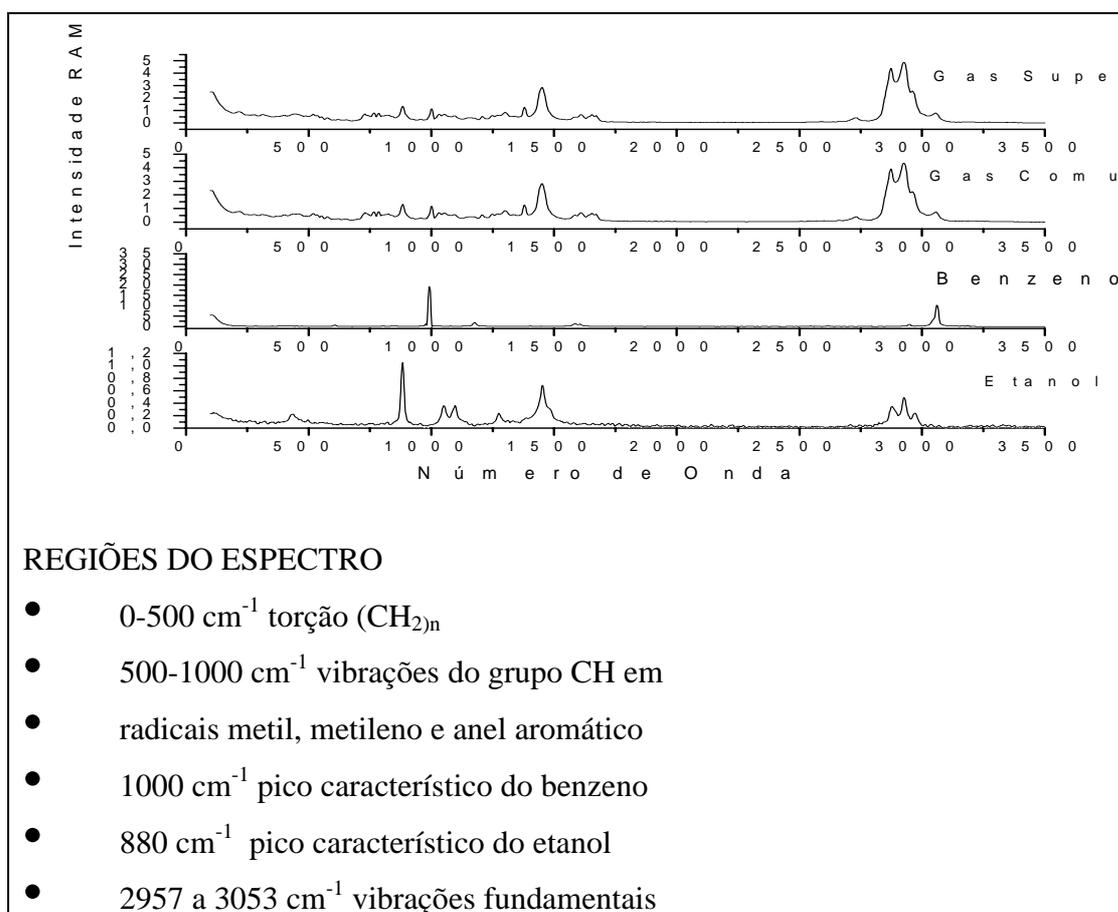


Figura 3.2.5.1.1 – Espectro Raman de uma gasolina super, uma comum, do benzeno e do etanol

3.2.5.2. Análise quantitativa

Os espectros Raman tendem a apresentar bandas mais nítidas do que aqueles observados nos espectros no infravermelho e, em consequência, a superposição de picos, em uma mistura, ocorre menos tornando-se mais fácil fazer medidas quantitativas. A instrumentação Raman é menos suscetível ao ataque da umidade e pequenas quantidades de água na amostra não interfere na análise.

Há várias vantagens importantes da técnica Raman sobre as técnicas baseadas na absorção de radiação (infravermelho próximo e médio). Algumas se referem às informações espectroscópicas, outras à instrumentação, Fran, Addar et alli (6)

i) Vantagens espectroscópicas:

- a água é um solvente ideal pois seu espectro Raman é fraco. A água não absorve a radiação laser, não é aquecida e nem atenua a radiação Raman espalhada, o que causaria distorções nas intensidades relativas no espectro, inviabilizando os trabalhos quantitativos. As indústrias químicas devido a regulamentações ambientais, em alguns casos, têm que alterar processos baseados em solventes orgânicos para outros em meio aquoso. Nestes casos a técnica Raman se mostra um sensor ideal.
- Há alguns grupos funcionais importantes que são inativos ou muito fracos em processos de absorção. O espectro Raman é muito mais sensível para as ligações carbono-carbono.
- Alargamento dipolar que é ativo nos processos de absorção e que distorcem os espectros infravermelho, são inativos nos espectros Raman.

ii) Vantagens de instrumentação

- A possibilidade do uso de fibras de sílica, de mais de 100m de comprimento, para enviar ou receber radiação de amostras em teste
- Não apresenta distorções na forma da banda ao examinar-se amostras opacas, como ocorre na região do infravermelho médio.

A intensidade de uma banda no espectro Raman depende de uma forma complexa da polarizabilidade da molécula, da intensidade da fonte, da concentração do grupo ativo, como de outros fatores. A potência da emissão Raman cresce com a quarta potência da frequência de emissão. As intensidades das linhas Raman são, em geral, diretamente proporcionais à concentração da espécie ativa. Neste aspecto, o fenômeno Raman se comporta de forma mais semelhante à fluorescência, do que à absorção, onde a relação concentração / intensidade é logarítmica. Embora a informação contida nos espectros Raman fossem úteis para aplicações quantitativas, estas só se tornaram viáveis a partir de meados da década de 1990, quando houve a evolução da instrumentação Raman, bem como de tratamentos matemáticos de dados. Diversas aplicações, de domínio público, foram descritas, (6).