



Espectroscopia Molecular

Luiz Fernando C. de Oliveira

A espectroscopia pode ser entendida como uma retratação de qualquer tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Através da análise minuciosa do espectro observado podemos obter informações relevantes sobre a estrutura molecular e modo de interação entre moléculas

► espectroscopia, vibração molecular, transições eletrônicas ◀

24

Introdução

Por que as folhas das árvores são verdes, e as flores apresentam um leque de cores tão variado de dia, mas de noite, na falta da luz do sol, não percebemos essas cores? Por que, ainda sob efeito da luz do sol, a maior parte dos materiais, incluindo a nossa pele, sofre aquecimento, podendo inclusive apresentar queimaduras, enquanto de noite esse efeito não se pronuncia? A resposta e a compreensão desses e de outros fatos curiosos está no que chamamos de espectroscopia!

Em termos genéricos, podemos definir espectroscopia como a interação de qualquer tipo de radiação eletromagnética com a matéria. Dessa forma, toda manifestação que nossos olhos percebem, por exemplo, é um tipo de espectroscopia que está acontecendo. Muitos outros fenômenos naturais, dos quais citaremos alguns exemplos neste capítulo, referem-se à interação entre luz e matéria. Claro está que o arranjo molecular dos átomos para compor a forma geométrica da molécula será um componente importante nesse assunto, tanto para averiguar os efeitos das transições dos elétrons, como também dos núcleos dos átomos componentes da estrutura

molecular. A tentativa de compreender os efeitos que a radiação eletromagnética exerce sobre a matéria provém de longa data, mas foi com *Sir Isaac Newton*, proeminente pesquisador inglês, quem iniciou o estudo científico das propriedades da luz. Ele descobriu que a luz branca do sol nada mais era que um somatório de outras luzes, variando desde o violeta, passando pelo azul, verde, amarelo, laranja e terminando no vermelho. Isso pode ser observado no fenômeno natural da dispersão da luz do sol nas gotículas de água da chuva, formando o arco-íris. Serão esses componentes individuais (em forma de cores distintas) que vão interagir com os átomos e moléculas, para dar origem aos fenômenos que discutimos neste capítulo.

Antes de iniciarmos nosso estudo sobre fenômenos espectroscópicos, é necessário apresentarmos algumas propriedades da radiação, pois delas dependerão esses fenômenos. Sabemos que a luz tem um comportamento duplo: ora apresenta-se como partícula (como se fosse um conjunto de peque-

níssimos pontos que chamamos de fótons), ora comporta-se como onda (similar ao efeito que percebemos quando jogamos uma pedra na superfície de um lago de águas calmas).

Assim, podemos dizer que, do ponto de vista ondulatório, a luz apresenta duas propriedades principais: seu comprimento de onda (a distância entre dois máximos das ondas geradas) e sua frequência (o número de vezes por segundo em que essas ondas são geradas por uma fonte). A relação entre essas duas grandezas está na expressão abaixo:

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

onde c , a constante de proporcionalidade, é a velocidade da luz no vácuo, igual a $3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. É interessante notar que, em função da Equação (1), quando uma onda luminosa tem grande valor de comprimento de onda, terá também um baixo valor de frequência, e vice-versa. Outra característica importante refere-se à quantidade de energia contida no feixe luminoso, que pode ser calculado a partir da equação de Planck:

Definimos espectroscopia como a interação de qualquer tipo de radiação eletromagnética com matéria. Dessa forma, toda manifestação que nossos olhos percebem, por exemplo, é um tipo de espectroscopia

$$E = hv \quad (2)$$

a qual pode ser também escrita substituindo-se a frequência pela Equação (1): $E = hc\lambda^{-1}$, onde h é a constante de Planck, igual a $6,626 \times 10^{-34}$ J.s. Essa relação possibilita dizer que a luz vermelha, com valor de comprimento de onda de 632,8 nm (é a cor proveniente de um laser de hélio-neônio) tem energia da ordem de 2 eV.

Dessa forma, quando radiação de determinado comprimento de onda (e por consequência com determinado valor de frequência e energia) entra em contato com a matéria, ocorrerá algum fenômeno espectroscópico. Os fenômenos vão depender da grandeza da energia da radiação, e assim poderemos obter, por exemplo, informações sobre as transições eletrônicas das substâncias químicas (e observarmos as cores da natureza que nos cerca), ou então percebermos, através do calor emanado pelas substâncias, que as mesmas estão sofrendo vibrações moleculares, referentes a movimentos dos núcleos dos átomos que compõem as moléculas.

De acordo com o mencionado nos modelos teóricos para a compreensão da estrutura da matéria (p. 6), quando radiação eletromagnética incide sobre a matéria (ou uma molécula química qualquer), pode então ocorrer uma transição entre estados energéticos. De acordo com o valor de energia da radiação eletromagnética, as transições entre os estados ocorrem diferenciadamente, e podemos dividi-las em vários tipos, dos quais as principais são as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Além delas, temos também as transições translacionais, todas ocorrendo em diferentes valores de energia do espectro eletromagnético. Nas transições eletrônicas, ocorre a passagem de um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia, através da absorção da radiação, mas praticamente não há mudança da posição

dos núcleos da molécula. Entretanto, nos demais tipos de transição ocorre uma mudança da posição relativa dos átomos na molécula devido ao efeito da radiação eletromagnética. A partir disso, podemos definir os chamados graus de liberdade moleculares, que definem a qualidade e a quantidade de

Fenômenos espectroscópicos dependem da grandeza da energia da luz, e assim poderemos obter informações sobre as transições eletrônicas das substâncias químicas e observarmos as cores da natureza que nos cerca,

movimentos que podem ser efetuados pelos átomos que compõem a molécula em questão. Vamos imaginar uma molécula formada por N átomos, disposta no espaço tridimensional (ou seja, cada átomo tem suas coordenadas definidas por pontos nos eixos x , y e z). Sob influência da radiação eletromagnética, essa molécula pode sofrer uma transição e cada um dos N átomos da molécula pode se movimentar nas três direções dos eixos cartesianos x , y e z , o que implica em $3N$ modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições. Temos três tipos de transições possíveis: vibracionais, nas quais os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação ou nos ângulos de ligação; as rotacionais, que implicam mudanças na posição dos átomos da molécula devido a rotações sobre eixos definidos, e as translacionais, devido a movimentos de translação da molécula como um todo. Dessa forma teremos então, para uma molécula linear qualquer (uma molécula cujos átomos

estão dispostos sobre um dos eixos do sistema de coordenadas, por exemplo, o eixo x), três modos rotacionais (rotações em cada um dos eixos x , y e z), e também outros dois movimentos translacionais (movimentos de translação devido aos eixos nos quais a molécula não está definida; sobre o eixo em que a molécula está - por exemplo o eixo x , não poderá haver translação. Isso define então, para uma molécula linear, que os demais movi-

mentos permitidos serão devidos aos movimentos que chamamos de vibracionais, e que serão $3N - 5$. Para uma molécula que não seja linear, existirão $3N - 6$ movimentos vibracionais, uma vez que haverá todos os modos translacionais possíveis.

Por exemplo, para uma molécula diatômica genérica AB, cuja ligação química está definida sobre um eixo do sistema de coordenadas, haverá um total de $3N - 5$ ($3 \times 2 - 5 = 1$) modos vibracionais, o que permite dizer que moléculas desse tipo apresentam apenas um modo vibracional possível, relativo à variação da distância de ligação entre os dois átomos durante a vibração. Já para uma molécula com mais de dois átomos, por exemplo, uma molécula genérica ABC, linear, haverá 4 modos vibracionais; entretanto, se a mesma for não-linear, haverá apenas três modos vibracionais possíveis. Dessa forma, podemos perceber o quanto é importante conhecer a geometria molecular, pois desse conhecimento podemos inferir propriedades da molécula. Por outro lado, conhecendo as chamadas propriedades espectroscópicas de uma molécula, podemos também inferir qual será sua geometria molecular, conforme explicado acima.

Vamos abordar neste artigo as espectroscopias vibracional e eletrônica. Iniciaremos nosso estudo pelas transições eletrônicas. Depois estudaremos as transições vibracionais que acontecem por absorção e por espalhamento de energia, completando assim nossa viagem parcial pelo mundo da espectroscopia. Contudo, vamos antes fazer uma breve recapitulação sobre espectroscopia rotacional.

Sabemos que para átomos e moléculas somente certos níveis energéticos são permitidos, isto é, a energia é quantizada. Dependendo da faixa de energia envolvida, podemos ter basicamente três tipos de fenômenos: transições entre níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Transições entre níveis energéticos rotacionais podem ocorrer quando radiação eletromag-

A luz provoca na matéria a chamada transição de estados energéticos. Essas transições podem ser eletrônicas, rotacionais, vibracionais ou ainda translacionais

nética na região de micro-ondas incide sobre uma dada molécula. Na espectroscopia rotacional a amostra tem que estar na fase gasosa. Da análise do espectro rotacional podemos obter informações a respeito da geometria molecular, mas esta espectroscopia só é aplicável para moléculas menores na fase gasosa. O espaçamento entre níveis rotacionais é proporcional à constante rotacional, B , a qual está relacionada com a geometria molecular através do momento de inércia, I , pela equação abaixo.

$$\Delta E = 2Bh(J + 1) \quad (3)$$

onde J é o número quântico rotacional,

$$B = h/8\pi^2 I \quad (4)$$

e

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (5)$$

sendo r a distância perpendicular ao eixo de inércia.

Portanto, conhecendo-se as distâncias entre as linhas rotacionais (ΔE), podemos obter as distâncias de ligação em moléculas simples na fase gasosa. Um exemplo típico de um espectro rotacional é dado na Figura 1. Maiores detalhes sobre espectroscopia rotacional podem ser encontrados em Levine, 1975, Townes & Schawlow, 1975, Brand *et al.*, 1975 e Atkins, 1990.

Absorção de energia por elétrons: Espectroscopia eletrônica

Como foi visto anteriormente, quando radiação eletromagnética na faixa do visível ou do ultravioleta próximo atinge um determinado composto químico, uma transição eletrônica pode ocorrer.

A idéia da estrutura molecular, e co-

mo se forma a ligação química entre átomos para compor uma molécula foi explorada no artigo sobre ligações químicas. É interessante perceber que a descrição da formação da ligação química em termos de orbitais moleculares pode ser aplicada a qualquer substância, e que para átomos polieletrônicos haverá um aumento da complexidade dessa descrição em função do aumento do número atômico do elemento envolvido. Também é importante dizer que, em moléculas poliatômicas (com mais de dois átomos), pode-se fazer a simplificação de escrever o diagrama de orbitais moleculares para cada ligação química em separado, como se ela fosse isolada do resto da molécula. Por exemplo, a ligação entre os átomos de carbono e oxigênio na molécula de CO_2 , onde temos duas duplas ligações $\text{C}=\text{O}$, será muito similar à descrição da ligação química entre os mesmos átomos em moléculas orgânicas contendo o grupo funcional cetona, onde temos uma ligação $\text{C}=\text{O}$.

Um fato interessante está relacionado à geometria (ou forma) da molécula. Como vimos no artigo de ligações químicas, os orbitais moleculares também definem regiões do espaço nas quais será maior a probabilidade de se encontrar o par de elétrons. Assim, em função disso, haverá uma forma peculiar para cada molécula, de acordo com os orbitais moleculares originados da interação entre os átomos componentes da estrutura. Isso quer dizer que, se por algum motivo for modificada a distribuição dos elétrons na configuração de uma molécula, ela com certeza vai apresentar modificações de sua estrutura original, e é

justamente esse o conceito fundamental envolvido quando temos a transição de um elétron nesse composto.

Quando radiação eletromagnética entra em contato com um composto químico qualquer, e essa radiação tiver comprimento de onda na faixa do visível ou do ultravioleta, muito provavelmente essa radiação vai permitir que um elétron seja promovido para um nível energético eletrônico superior, da mesma forma como vimos anteriormente na teoria de Bohr para átomos. Para que a molécula absorva um fóton para excitar um elétron, esse fóton deverá ter energia exatamente igual à diferença entre os orbitais observados no diagrama de níveis de energia da Figura 2. Se essa energia não for exatamente igual, a transição não ocorrerá, e isso caracteriza o que se chama de processo de ressonância. Algumas outras restrições também existem nesse processo; por exemplo, não será qualquer elétron que vai sofrer a excitação, e sim apenas um dos elétrons do orbital molecular mais alto ocupado, chamado usualmente de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular mais alto ocupado). Esse elétron excitado também não pode ir para qualquer outro orbital, quer dizer, existem regras de seleção para que a transição ocorra. Usualmente, esse elétron, quando excitado, deverá ir para um orbital molecular de menor energia que não esteja ocupado com outros elétrons, chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular mais baixo não ocupado). As restrições quanto a esse orbital LUMO referem-se principalmente à simetria, ou seja, se o elétron está em um orbital HOMO do tipo σ , ele somente poderá ser excitado para um orbital LUMO também do tipo σ .

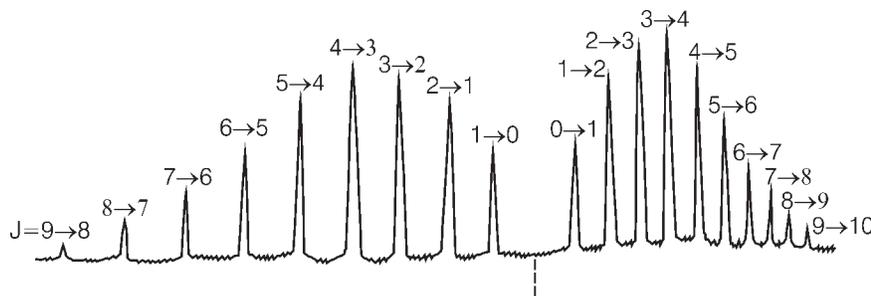


Figura 1: Espectro rotacional típico de uma molécula diatômica. Observar o decréscimo no espaçamento energético com o aumento do número quântico rotacional, J , no ramo R (à direita), e o correspondente acréscimo no ramo P (à esquerda).

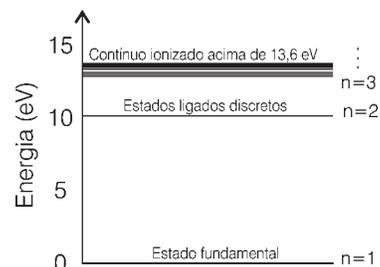


Figura 2: Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio.

Assim, pode-se ter agora uma idéia geral do processo de transição eletrônica em uma molécula: para ocorrer o processo, é necessário que o fóton tenha energia exatamente igual à diferença entre dois estados eletrônicos HOMO e LUMO da molécula. Esse processo tem duração com relação ao tempo em que o elétron fica no estado excitado, que é da ordem de 10^{-18} segundos, ou seja, extremamente rápido! Quando a molécula retorna para o estado fundamental, ou seja, quando o elétron excitado retorna ao HOMO, há a emissão de um fóton de luz com comprimento de onda igual à diferença entre os estados energéticos. Se isso acontece na molécula de hidrogênio, pode-se dizer que houve uma transição do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (ou seja, o elétron do orbital σ ligante, quando excitado, foi para um orbital σ antiligante. Como dissemos anteriormente, outra transição típica é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, a qual acontece na molécula de nitrogênio. Em moléculas poliatômicas, a situação é similar. Contudo, as atribuições das transições eletrônicas exigem um pouco mais de trabalho.

Vibração molecular

Como dito anteriormente, todas as moléculas, compostas por dois ou mais átomos ligados quimicamente, podem interagir com radiação eletromagnética e apresentar vibrações envolvendo ligações químicas, seja através do aumento da distância média de ligação, seja através da deformação de ângulos específicos formados pelos átomos.

Para entender esse fenômeno de maneira mais simples, podemos usar o modelo do oscilador harmônico, o qual é composto por uma partícula de massa m e uma parede de massa 'infinita' (na realidade, muito maior que a massa m da partícula), ambas ligadas por uma mola comum, segundo o esquema da Figura 3.

É mais fácil entender inicialmente o modelo mais simples, esquematizado

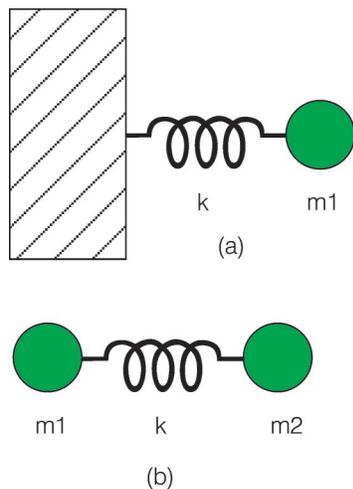


Figura 3: Modelo do oscilador harmônico: (a) partícula ligada a uma parede de massa muito maior, e (b) duas partículas de massas m_1 e m_2 ligadas.

na Figura 3(a). A vibração consiste no movimento periódico da partícula sobre o eixo que contém a mola, fazendo com que a mola sofra distensão, aumentando e diminuindo a distância da partícula à parede. Como a massa da parede é muito maior que a massa da partícula, apenas a partícula está se movimentando. Assim, se fornecermos uma variação de posição Δx para a partícula, ela inicialmente irá se distanciar da parede. Como ela está ligada pela mola à parede, a mola tenderá a trazer essa partícula de volta, ou seja, a mola atua como uma força restauradora da posição inicial. São duas as leis da física que explicam esses movimentos: as leis de

Newton (a segunda lei, onde a força é igual ao produto da massa pela aceleração) e de Hooke (força de restauração, igual ao produto do deslocamento sofrido pela partícula vezes uma constante, chamada de constante de força, intrínseca a cada mola). Dessa forma,

juntando essas duas equações, podemos escrever a equação de movimento da mola:

$$F = -k\Delta x = ma \quad (6)$$

É interessante notar que o sinal negativo que aparece no primeiro mem-

bro indica que a força de restauração da mola é oposta ao deslocamento sofrido pela partícula.

Nesse modelo, também é importante notar que, uma vez iniciado o movimento da partícula, isto é, quando a partícula se distancia da parede, a mola se distende, e então passa a aplicar uma força, em sentido contrário, ao movimento inicial da partícula. Quando essa força sobrepuja a força inicial, a partícula tenderá então a se movimentar em direção à parede, encurtando a distância. Haverá uma distância em que a mola foi suficientemente comprimida, e então iniciará o movimento de volta, e então completa-se o ciclo. Esse conjunto de movimentos é o que conhecemos como 'oscilador harmônico', e continua indefinidamente, a menos que forças externas (atrito) atuem no sistema para parar o movimento.

Uma vez que esse movimento é periódico, podemos associar a Δx uma função periódica, do tipo seno ou cosseno, que são funções que se repetem no tempo. Uma solução típica para a Equação (6) é:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi \nu t + \phi) \quad (7)$$

onde x_0 é a posição inicial da partícula e a função cosseno indica a periodicidade do movimento, representada pelo aparecimento do termo 2π ; ν é a frequência do movimento e t é a dependência temporal do mesmo. Nesse caso, ϕ é uma constante qualquer.

Substituindo a Equação (7) na expressão da Equação (6), lembrando que aceleração nada mais é do que a derivada segunda de Δx em relação ao tempo, obteremos como resultado a seguinte expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (8)$$

a qual fornece frequência de oscilação ν da partícula de massa m , ligada a uma parede de massa infinita por uma mola de constante k .

Vamos agora analisar um sistema um pouco mais complicado, composto por duas partículas com massas m_1 e m_2 , ligadas por uma mola de constante k (Figura 3b). Esse modelo torna-se interessante uma vez que podemos

associá-lo a moléculas diatômicas, tais como gases do tipo oxigênio e nitrogênio (O_2 e N_2), que compõem quase 100% da atmosfera da Terra. Nesse modelo, também é interessante notar que a mola refere-se à ligação química entre os dois átomos (as duas partículas) que formam a molécula.

A complicação a que nos referimos está relacionada ao fato de que agora as duas partículas irão sofrer deslocamentos, que chamamos de Δx_1 e Δx_2 . As leis de movimento para cada partícula serão:

$$m_1 a_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (9)$$

$$m_2 a_2 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0$$

Supondo para Δx_1 e Δx_2 expressões similares à descrita na Equação (7), substituindo em (9) e resolvendo o sistema, obteremos como resposta que a frequência será:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

onde μ refere-se à massa reduzida da molécula:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (11)$$

Assim, uma molécula diatômica apresenta apenas um modo vibracional, que será definido em função das massas dos dois átomos e também da constante k . É interessante discutir a constante k , pois ela está relacionada ao grau de interação entre os dois átomos, ou seja, ela pode ser relacionada com a medida de quão forte ou fraca é a ligação química entre os dois átomos. Também conhecida como constante de força da ligação química, k usualmente é dada em unidades de milidinas por angstrom ($1 \text{ N} = 10^5 \text{ dina}$; $1 \text{ angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$), que é unidade de força. Vale lembrar que quanto mais forte for uma ligação química, maior será o valor de k . Outro fato interessante de observar é que, uma vez que sabemos qual o valor da frequência de oscilação de uma vibração molecular, podemos calcular qual é a energia referente a esse movimento através da equação de Planck (Equação 2).

Movimentos nucleares: Espectroscopia no infravermelho

Um conceito simples e importante em química refere-se à eletronegatividade, que é uma medida quantitativa da capacidade que os elementos da tabela periódica têm de atrair elétrons para si. Dessa forma, em uma molécula diatômica genérica AB, se o átomo B é mais eletronegativo que A, os elétrons da camada de valência, de modo geral, estarão mais próximos do núcleo do átomo B. Esse fato define qualitativamente outra propriedade importante de moléculas, que é o momento de dipolo intrínseco: uma molécula AB, com diferentes valores de eletronegatividade dos seus átomos, apresenta momento de dipolo, enquanto que moléculas diatômicas homonucleares apresentam momento de dipolo igual a zero. É importante notar que muitos compostos apresentam ligações que chamamos de polares (ligações químicas entre átomos com diferentes valores de eletronegatividade), entretanto a forma geométrica da molécula é tal que a molécula por fim apresenta momento de dipolo nulo, como é o caso da molécula de tetracloreto de carbono (Figura 4). Vale lembrar que o momento de dipolo intrínseco apresenta componentes nos eixos x, y e z do sistema cartesiano, pois é uma propriedade espacial da molécula.

Quando radiação eletromagnética na região do infravermelho interage com uma molécula, para que o movimento vibracional possa ser interpretado experimentalmente, um fato que deve necessariamente acontecer é que o momento de dipolo intrínseco da molécula varie com o movimento vibracional. Para vibrações moleculares que

não causam mudança no momento de dipolo a transição vibracional não será observada, ou seja, a intensidade desta absorção será nula. Vamos imaginar uma molécula como o ácido clorídrico, HCl, cujos átomos, cloro e hidrogênio, apresentam valores bem diferentes de eletronegatividade (o cloro é muito mais eletronegativo que o hidrogênio). Essa molécula apresenta então momento de dipolo intrínseco (ou efetivo) muito acentuado, fato que inclusive explica as características dessa molécula, classificada como ácido muito forte, pois facilmente rompe a ligação química entre H e Cl, dando origem aos íons correspondentes. Entretanto, para uma molécula diatômica homonuclear, como por exemplo os gases oxigênio ou nitrogênio (O_2 ou N_2), isso não ocorre, pois o movimento de vibração dos núcleos dessas moléculas não alteram o momento de dipolo efetivo, pois os mesmos são nulos. Mais uma vez pode-se dizer que a natureza fez um bom trabalho, pois a atmosfera de nosso planeta é composta quase exclusivamente desses dois gases, e como os dois não absorvem radiação no infravermelho, esse tipo de radiação pode chegar à superfície de nosso planeta, permitindo assim haver calor para os seres vivos em geral!

Como dito anteriormente, moléculas diatômicas apresentam apenas um movimento vibracional, e moléculas poliatômicas (com mais de dois átomos) apresentam $3N - 5$ ou $3N - 6$ modos, de acordo com a geometria molecular. Para moléculas diatômicas, é fácil atribuir qual o modo vibracional observado; entretanto, para as demais moléculas, esse fato não é tão trivial assim. Na prática, o que se faz é separar a molécula poliatômica em várias partes, como se fossem moléculas diatômicas, e analisar cada pedaço de forma independente. A análise do processo de interação entre radiação eletromagnética e a matéria é o que chamamos de espectroscopia, e o espectro é o registro dessa interação. Um equipamento que

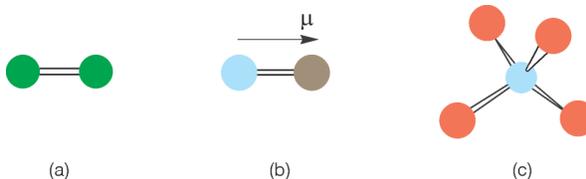


Figura 4: Desenho de molécula diatômica homonuclear, mostrando momento de dipolo nulo (a), molécula diatômica heteronuclear, mostrando momento de dipolo diferente de zero (b) e tetracloreto de carbono, cujas ligações químicas são polares, mas a geometria anula as contribuições, originando momento de dipolo igual a zero (c).

obtem o registro das bandas do espectro vibracional é um espectrofotômetro infravermelho, que deve ser composto de uma fonte policromática (uma lâmpada que emite radiação na faixa que interessa, geralmente de 400 a 4000 cm^{-1} , em unidades de número de onda, inverso do comprimento de onda), um sistema de redes de difração para separar a radiação policromática em cada uma de suas radiações monocromáticas e um detector, usualmente um sistema que permite diferenciar diferentes temperaturas. O primeiro homem a estudar esse tipo de comportamento foi um alemão, William Herschel, que descobriu, no início do século XIX, que havia outras componentes da radiação eletromagnética com energias abaixo da luz vermelha, que ele denominou de infravermelho. Ele percebeu também que essa energia aumentava ou diminuía a temperatura de diferentes compostos químicos, e o primeiro espectro foi obtido usando-se um termômetro como detector.

É importante perceber que a obtenção de um espectro nada mais é do que ter em mãos uma espécie de impressão digital de um composto químico, uma vez que cada composto difere de outro em função da composição química, ou seja, de diferentes átomos que o formam, e também da geometria molecular. Dessa forma, a análise do espectro permite dizer qual é a molécula em questão! Do ponto de vista prático isso tem uma importância vital, pois assim pode-se analisar quali e quantitativamente a presença de um determinado composto químico, seja qual for o lugar em que ele se encontra. É com a ajuda da espectroscopia molecular que podemos também investigar se há sinal de vida em outros planetas!

Vamos discutir um exemplo (Figura 5), para ver como pode-se usar a espectroscopia no infravermelho na análise de uma substância, como o álcool etílico (etanol).

No etanol, cuja fórmula molecular é $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, temos vários tipos de ligações químicas: temos dois tipos diferentes de ligações C-H, uma oriunda do grupo funcional CH_3 e outra de um grupo CH_2 ; uma ligação C-O, uma

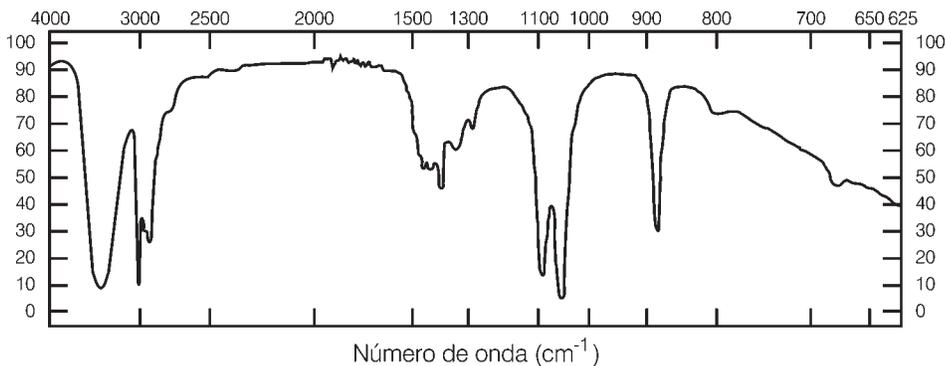


Figura 5: Espectro infravermelho do álcool etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

ligação simples C-C, e ainda temos uma ligação O-H, que realmente caracteriza a função orgânica álcool. O etanol é uma molécula poliátômica não-linear, com N igual a 9, e devem então existir $3 \times 9 - 6 = 21$ modos vibracionais no seu espectro. O espectro vibracional do etanol pode ser observado na Figura 5, e alguns comentários podem ser feitos em relação a ele.

Cada uma das bandas que aparecem no espectro referem-se à absorção da radiação eletromagnética associada a um movimento vibracional, e percebe-se que nem todos os 21 modos estão presentes no espectro, informando assim que vários deles não aparecem porque não modificam o momento de dipolo intrínseco da molécula, e assim não são ativos no infravermelho. As bandas que aparecem na região de 2800 a 3000 cm^{-1} referem-se

ao movimento vibracional dos grupos funcionais C-H, existentes nos dois grupos funcionais, CH_2 e CH_3 . A banda que aparece em 1200 cm^{-1} refere-se ao movimento de vibração do grupo C-O, e o modo vibracional observado em 3400 cm^{-1} refere-se ao grupo funcional O-H. A banda em 1600 cm^{-1} refere-se ao movimento de deformação de ângulo das ligações CH_2 e CH_3 . Pode-se perceber que não há no espectro bandas associadas à ligação C-C, pois o movimento vibracional dessa ligação não afeta o momento de dipolo efetivo da molécula¹.

Espalhamento de radiação por moléculas: Espectroscopia Raman

Um fato curioso referente à interação entre radiação eletromagnética e matéria é que nem sempre a radiação será absorvida; muitas vezes ela pode ser espalhada, algo parecido como observar a imagem refletida por um espelho. Isso quer dizer que quando um fóton de determinado comprimento de onda atinge a matéria, ele poderá ser espalhado, desde que não seja absorvido. Se esse fóton for espalhado

com o mesmo valor de comprimento de onda, ou seja, se a energia do fóton for a mesma antes e depois da interação com a matéria, teremos o chamado espalhamento elástico, no qual o princípio da conservação de energia é restritamente seguido, ou seja, a energia do fóton é a mesma antes e depois da interação com a

matéria. Entretanto, existirão casos em que a energia desse fóton não será a mesma, e este fato curioso explica a existência do chamado efeito Raman.

Na década de 1920, C.K. Raman, pesquisador indiano, retornou a seu país depois de obter seu doutorado na Inglaterra. Estava decidido a estudar o efeito da interação entre radiação eletromagnética e matéria, e com auxílio de um ajudante iniciou seus estudos. Em 1929, publicou seus resultados fundamentais sobre o fenômeno de espalhamento, recebendo o Prêmio Nobel em 1932. Seus resultados indicavam

Um espectro é uma espécie de impressão digital de um composto químico, uma vez que cada composto difere de outro em função da composição química, ou seja, de diferentes átomos que o formam, e também da geometria molecular. Dessa forma, a análise do espectro permite dizer qual é a molécula em questão!

que, a partir da interação da radiação eletromagnética monocromática (luz com um valor exato de comprimento de onda, diferente da luz branca, que apresenta vários comprimentos de onda acoplados) com a matéria, uma pequena parcela dessa radiação era espalhada pela matéria com valores diferentes da radiação original, originando assim o chamado espalhamento inelástico da luz. Apenas para ter uma idéia da grandeza do efeito, de cada 10^5 (cem mil) fótons que chegam a um composto químico e são espalhados, apenas um o será com valor de comprimento de onda alterado! Isso implica que o efeito Raman é muito difícil de ser experimentalmente observado, e isso realmente foi uma complicação no início dos estudos com a técnica, devido a tecnologia existente. Hoje, com o avanço tecnológico, existem equipamentos de última geração que possibilitam a obtenção de espectros Raman dos mais variados tipos de amostras.

O efeito Raman pode ser entendido a partir da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Quando a radiação atinge um composto químico e essa radiação não é absorvida, ela pode passar direto pela matéria (ou seja, não vai interagir com a mesma) ou então ser espalhada. Quando temos uma fonte policromática, como por exemplo o Sol, que emite vários comprimentos de onda, alguns deles são espalhados, outros absorvidos, e outros passam direto pelas moléculas componentes da camada atmosférica. Como dissemos anteriormente, uma parte dessa radiação é absorvida, e uma parte dela passa direto, que propicia calor para nosso planeta. Existe ainda uma terceira parcela dessa radiação que é espalhada pela atmosfera, e esse fato explica a coloração azul do céu durante o dia, bem como a coloração avermelhada do mesmo durante o nascer e o ocaso do Sol!

A radiação eletromagnética pode ser descrita por dois componentes, os campos elétrico e magnético, perpendiculares entre si. Isso quer dizer que uma onda eletromagnética é na verdade uma onda formada por dois vetores perpendiculares, que se somam para dar origem a essa onda. Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, do ponto de vista de transição entre

estados moleculares, apenas a parte elétrica da radiação é importante, e desconsidera-se o efeito provocado pela componente magnética. Na verdade, será esse campo elétrico da radiação que irá interagir com a molécula, para dar origem ao efeito do espalhamento. Como dissemos anteriormente, toda molécula tem um momento de dipolo intrínseco ou efetivo. Entretanto, quando o campo elétrico da radiação incidente interage sobre a molécula, teremos o aparecimento de um novo momento de dipolo, que agora será induzido pela radiação.

Esse momento de dipolo induzido P apresenta uma relação linear com o campo elétrico da radiação incidente, de acordo com a expressão:

$$P = \alpha E \quad (12)$$

onde o negrito significa que essas grandezas são vetores. O termo α que aparece na equação é uma constante, conhecida como polarizabilidade, e tem uma semelhança muito grande com o momento de dipolo efetivo da molécula. É importante lembrar que a polarizabilidade é uma propriedade intrínseca de cada sistema químico, mas que somente se manifesta quando há interação da radiação eletromagnética com o composto em questão.

Vamos pensar da seguinte forma: a molécula tem uma geometria de equilíbrio, descrita pelo estado eletrônico fundamental, na qual ela tem seus $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais. Alguns deles serão ativos na técnica de espectroscopia no infravermelho, mas outros não. Esses modos é que nos interessam quando falamos em espectroscopia Raman, pois, como os efeitos físicos envolvidos são distintos nas duas técnicas, os modos vibracionais também serão distintos. Em outras palavras, para uma determinada molécula, alguns modos vibracionais aparecem no infravermelho, e outros no Raman. Isto implica em que as duas técnicas são complementares entre si, e para uma análise completa da estrutura vibracional de um sistema químico, torna-se necessário obter-se ambos os espectros.

Quando a radiação atinge um composto químico e essa radiação não é absorvida, ela pode passar direto pela matéria (ou seja, não vai interagir com a mesma) ou então ser espalhada

Quando a radiação eletromagnética monocromática (fóton) interage com uma molécula, aparece uma nova identidade, que vamos identificar agora como 'molécula + radiação'. Dessa forma, ela sofre uma transição, pois o sistema 'molécula + radiação' está acrescido da energia que a radiação eletromagnética (fóton) carrega. Quando esse sistema volta ao estado fundamental, temos o espalhamento de um fóton, que pode apresentar-se de duas formas: primeiro, esse fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente, e então teremos o princípio da

conservação de energia estabelecido. Nesse caso, temos o espalhamento conhecido como Rayleigh (tem esse nome em homenagem a Sir J. Rayleigh, famoso físico que estudou o fenômeno de fluorescência de compostos). A segunda forma consiste do espalhamento Raman descrito anteriormente.

Nota

1. A atribuição de uma banda de absorção à vibração de um certo grupo da molécula é uma aproximação baseada na participação relativa desse grupo na chamada coordenada normal que está associada à vibração. Teoricamente, todos os átomos da molécula podem participar da vibração.

Luiz Fernando C. de Oliveira (pimenta@quimica.ufjf.br), doutor em química, é professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Leitura recomendada

ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 4th ed., Oxford: Oxford University Press, 1990.

BRAND, J.C.D.; SPEAKMAN, J.C.; TYLER, J.K. *Molecular structure, the physical approach*. Londres: Edward Arnold, 1975.

LEVINE, I.N. *Molecular Spectroscopy*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1975.

MCQUARRIE, D.A. and SIMON, J.D. *Physical chemistry, a molecular approach*. Sausalito: University Science Books, 1997.

TOWNES, C.H. and SCHAWLOW, A.L. *Microwave spectroscopy*. Nova Iorque: Dover Publications, Inc., 1975.