

Aula 33-34

**Espectroscopia Molecular
(Parte 1: Generalidades)**

Espetroscopia envolve o estudo da interação da radiação com a matéria.

Importância

Os espectros moleculares contêm informação sobre uma grande variedade de propriedades das moléculas, como energias de dissociação ou comprimentos e ângulos de ligação. A espectroscopia tem múltiplas aplicações como a caracterização de materiais, análise de concentrações de soluções ou a monitorização de variações de concentração com o tempo em estudos cinéticos.

Ideia central

Diferentes combinações de fontes de luz, analisadores de comprimento de onda e detectores possibilitam o estudo da absorção, emissão e dispersão da radiação eletromagnética por moléculas em amostras gasosas, líquidas e sólidas. Esses estudos permitem obter muita informação sobre a estrutura e dinâmica de sistemas moleculares.

Generalidades

- A **espetroscopia** envolve o estudo da interação da radiação com a matéria.
- O **espectro** mostra a forma como essa interação varia com a frequência, ν , ou com o comprimento de onda, λ , da radiação.
- Em espectroscopia molecular, as **bandas espectrais** são originadas pela absorção ou, emissão, de um fóton acompanhada por uma variação da energia da molécula. A energia das moléculas pode variar como resultado da alteração do seu estado rotacional, vibracional ou eletrónico. Os espectros moleculares, rotacionais, vibracionais ou eletrónicos, podem assim conter informação sobre propriedades moleculares como energias de dissociação comprimentos e ângulos de ligação, estrutura eletrónica, etc.
- A **espectroscopia molecular** difere assim, da espectroscopia atómica, pelo facto de nesta última apenas poderem ser observadas transições eletrónicas.
- Embora seja possível observar espectros rotacionais puros, os espectros vibracionais apresentam muitas vezes características resultantes de transições rotacionais, que ocorrem simultaneamente com as transições vibracionais. Por seu lado, os espectros eletrónicos também podem conter informação sobre transições rotacionais e vibracionais que acompanham as eletrónicas. A forma mais simples de lidar com estas complexidades é estudar individualmente as várias transições e verificar, posteriormente, como é que a sua possível ocorrência simultânea se reflete no aspeto do espectro.

1. Espectros de Absorção e Espectros de Emissão

- **Espectro de absorção.** A amostra é irradiada e estuda-se a variação da intensidade da radiação transmitida através dela em função da frequência ou comprimento de onda da radiação incidente.
- **Espectro de emissão.** A amostra é irradiada e emite radiação. Estuda-se a intensidade da radiação emitida em função da respetiva frequência.
- Na espectroscopia de absorção estuda-se a transição de uma molécula de um estado de energia mais baixa, E_1 , para um estado de energia mais elevada, E_2 , acompanhado pela absorção de um fóton. Na espectroscopia de emissão estuda-se o decaimento de uma molécula de E_2 para E_1 com emissão de um fóton.
- A frequência, ν , do fóton absorvido ou emitido está relacionada com a diferença de energia entre os estados da molécula envolvidos na transição através da relação de Bohr:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (32.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda e $\tilde{\nu}$ é o número de ondas.

Os valores de ΔE associados a transições rotacionais, vibracionais e eletrónicas são bastante diferentes. Por isso, a frequência da radiação necessária para obter espectros rotacionais, vibracionais ou eletrónicos é também bastante diferente, o que tem obviamente implicações em termos das características das aparelhagens necessárias para os obter.

A Figura 32.1 mostra as zonas correspondentes aos vários tipos de radiação em que o espectro eletromagnético é normalmente dividido.

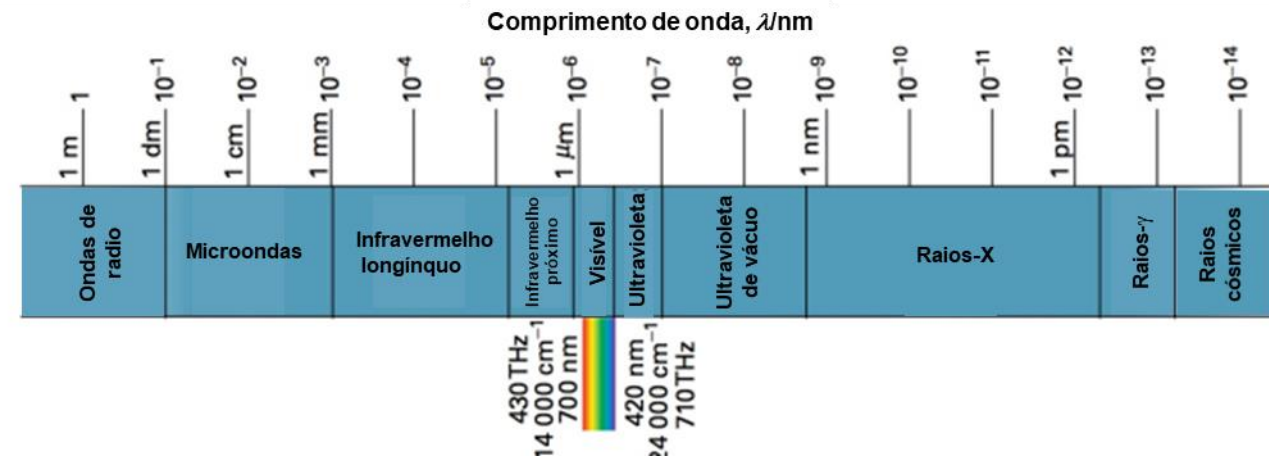


Figura 32.1 As várias regiões do espectro eletromagnético

2. Espectrômetros

Todas as técnicas espectroscópicas de absorção ou emissão requerem um **espectrômetro**, um aparelho que permite detetar a intensidade da radiação absorvida ou emitida pela amostra em estudo em função da frequência.

Num espectrômetro de absorção, como o ilustrado na Figura 32.2a, a radiação de uma fonte apropriada é dirigida ao monocromador que permite selecionar a frequência da radiação que vai incidir na amostra. O monocromador é geralmente constituído por um prisma, ou por uma rede de difração, que permite separar as frequências da radiação emitida pela fonte, e por uma fenda que seleciona a frequência que vai atingir a amostra. O feixe é, alternadamente dirigido para a amostra (e.g. uma solução de um dado composto) e para uma referência inerte (e.g. solvente usado para preparar a solução) e o detector regista a diferença entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a que atravessa a referência.

Num espectrômetro de emissão, como o esquematizado na Figura 32.2b, a radiação da fonte é dirigida à amostra provocando a sua passagem a um estado excitado. A radiação emitida pela amostra a 90° passa por um monocromador que permite selecionar a frequências que vai ser dirigida ao detector.

Os espectrômetros de absorção ou emissão mais comuns incluem pois como elementos básicos uma fonte de radiação, um monocromador (este nem sempre como se verá na espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier, FTIR), um porta amostras e um detector.

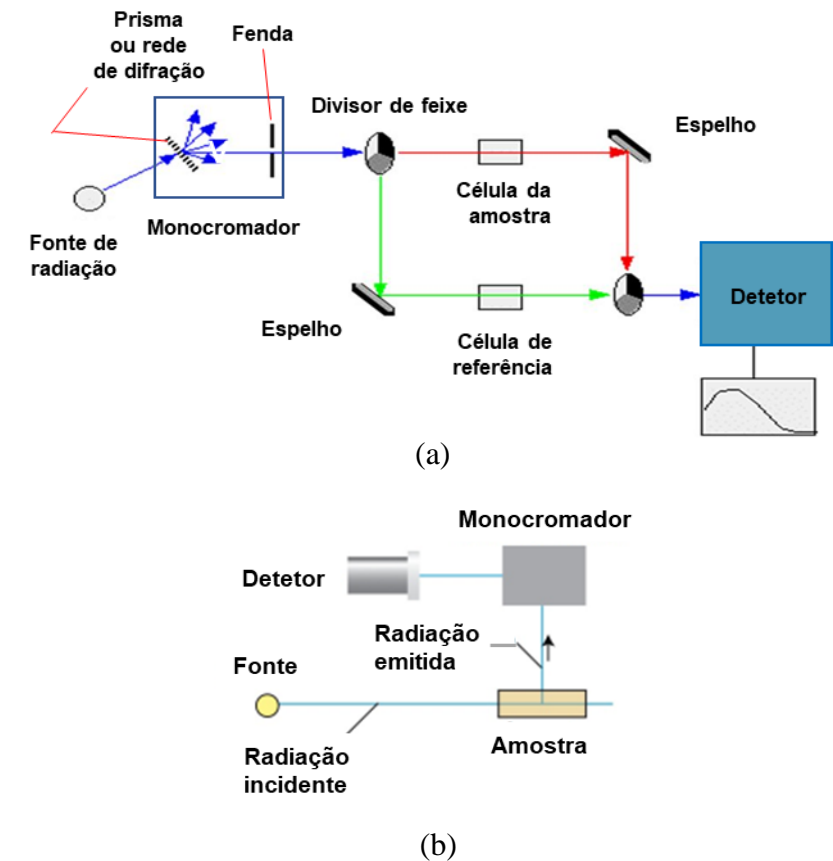
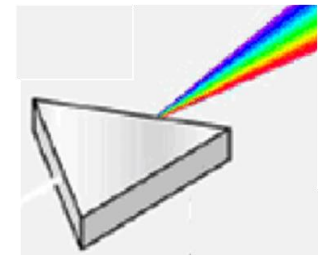


Figura 32.2 Esquemas gerais de espectrômetros de: (a) absorção, e (b) emissão

Fonte de radiação

As fontes de radiação podem ser **monocromáticas**, emitindo numa gama de frequências muito estreita em torno de um valor central ou, **policromáticas**, incluindo uma larga gama de frequências. No primeiro caso o monocromador é normalmente dispensável. Os tipos de fontes são muito variados, dependendo da zona espectral a que se destinam:

- Microondas: dispositivo eletrónico denominado clistrão ou o chamado diodo de Gunn.
- Infravermelho próximo: filamento de Nernst, um filamento cerâmico contendo óxidos de terras raras.
- Visível: Lâmpada de tungsténio.
- Ultravioleta: Lâmpada de deutério baseada numa descarga elétrica numa atmosfera de deutério gasoso.



(a)

Elemento dispersor

Componente destinado a separar as frequências emitidas pela fonte de radiação de modo a que a variação da absorção ou emissão com a frequência possa ser estudada da radiação:

- Prisma de quartzo: O quartzo possui um índice de refração mais elevado para radiação de frequência elevada do que de frequência baixa. Consequentemente a radiação de frequência elevada é mais defletida quando atravessa o prisma do que a de frequência baixa.
- Rede de difração: Problemas relacionados com absorção de radiação por parte do quartzo podem ser evitados usando uma rede de difração. Uma rede de difração para utilização no visível, consiste, por exemplo, numa placa cerâmica onde são rasgados sulcos separados por cerca de 1000 nm (comparável aos comprimentos de onda da região do visível), cobertos por uma camada refletora de alumínio. Quando a radiação é refletida nos sulcos ocorre interferência construtiva para determinados ângulos que dependem da frequência da radiação incidente. A frequência emitida pela rede pode ser ajustada alterando a orientação da rede em relação à fonte de radiação.

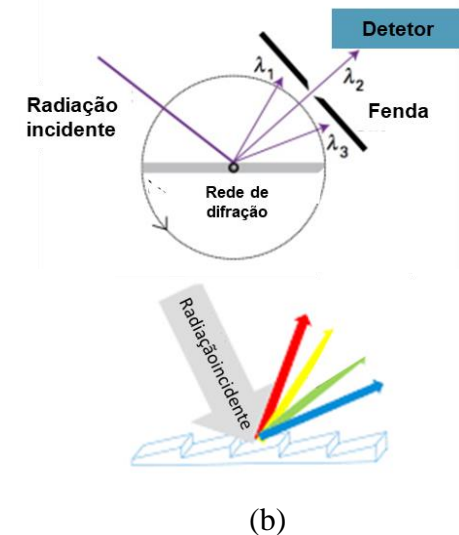


Figura 32.3 Elementos dispersores: (a) prisma de quartzo; (b) rede de difração

Porta amostras

Há amostras sólidas, líquidas e gasosas, inertes e corrosivas, etc. Por isso, a natureza das células e, dos porta-amostras que as suportam nos aparelhos, varia, naturalmente, com essas características. Um aspeto importante é o facto de o material das células ter que ser transparente à radiação incidente. Por exemplo, o vidro absorve a radiação infravermelha e, para esta gama espectral, é necessário usar janelas como KCl, CaF, etc. As Figuras 32.4 e 32.5 mostram exemplos de células usadas em espectroscopia de infravermelhos e ultravioleta-visível.

Detetores

Os detetores são dispositivos que transformam a radiação incidente numa corrente eléctrica e numa diferença de potencial que pode depois ser adquirida e tratada em computador. Um detector muito comum é um fotodiodo, um dispositivo de estado sólido em que a corrente é gerada por reações de transferência de carga induzidas por fótons que atingem a superfície. Um dispositivo CCD (“charge-coupled device”) é uma rede bidimensional constituída por vários milhões de fotodiodos. Com estes dispositivos pode detetar-se simultâneamente, de forma seletiva, uma grande gama de frequências, eliminando a necessidade de determinar essas frequências uma a uma ao longo do tempo.

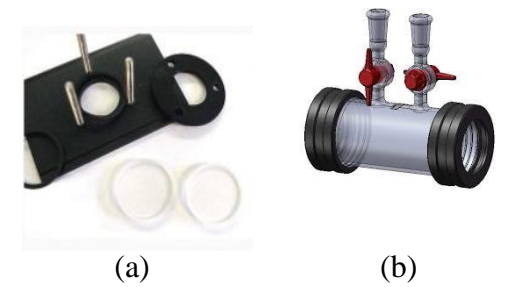


Figura 32.4 Exemplo de células para espectroscopia de infravermelho: (a) janelas de NaCl e correspondente porta amostras (b) célula para gases.



Figura 32.5 Exemplo de células para espectroscopia de ultravioleta-visível com amostras líquidas.

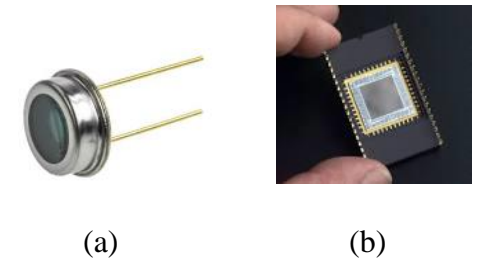


Figura 32.6 Exemplo de: (a) fotodiodo; (b) dispositivo CCD

3. Absorção e emissão

Absorção estimulada

A transição de um estado de energia mais baixa para um estado de energia mais elevada é induzida por oscilações do campo eletromagnético com frequência adequada para que a transição se dê. Quanto mais intenso o campo eletromagnético maior a velocidade à qual as transições são induzidas. Einstein propôs que a velocidade de **absorção estimulada** é dada por:

$$w_{ae} = NB\rho(\nu) \quad (32.2)$$

onde N é o número de moléculas no nível de energia mais baixo, B é o coeficiente de Einstein de absorção estimulada e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia da radiação à frequência da transição.

Emissão estimulada e emissão espontânea

Einstein considerou, também, que a radiação podia induzir uma molécula a transitar de um estado excitado para um estado de energia mais baixa, gerando no processo um fóton de frequência ν . Propôs ainda que a velocidade de **emissão estimulada** fosse dada por:

$$w' = N'B'\rho(\nu) \quad (32.3)$$

onde N' é o número de moléculas no estado excitado e B' é o coeficiente de Einstein de emissão estimulada. Note-se que para a mesma diferença de energia entre estados ΔE a frequência da radiação que estimula a absorção é, necessariamente, igual à que estimula a emissão.

Einstein considerou, ainda, que o estado excitado poderia ser desativado por **emissão espontânea**, a uma velocidade independente da frequência da radiação a que a amostra está exposta:

$$w'' = N'A \quad (32.4)$$

onde N' é o número de moléculas no estado excitado (igual ao da equação 32.3) e A é o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea.

Atendendo às equações (32.3) e (32.4) pode concluir-se que a **velocidade total de emissão** será dada por:

$$w' + w'' = N'[A + B'\rho(\nu)] \quad (32.5)$$

É possível mostrar que os coeficientes de absorção e emissão estimulada são iguais:

$$B = B' \quad (32.6)$$

e que os coeficientes de emissão estimulada e espontânea estão relacionados por:

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) B \quad (31.7)$$

Das equações (32.6) e (32.7) é possível concluir que:

- A igualdade entre os coeficientes de absorção e emissão estimulada, $B = B'$, implica que, se o número de moléculas nos estados fundamental e excitado foram iguais, não é possível observar absorção.
- A diminuição de A com a diminuição da frequência indica que, para as frequências relativamente baixas associadas a transições rotacionais e vibracionais, a emissão espontânea é essencialmente desprezável e as intensidades dessas transições podem ser discutidas apenas em termos de absorção e emissão estimulada. Nesse caso, uma vez que $B = B'$, a velocidade global de absorção será dada por:

$$w = NB\rho(\nu) - N'B'\rho(\nu) = (N - N')B\rho(\nu) \quad (32.8)$$

sendo proporcional à diferença de população entre os dois estados envolvidos na transição. A razão entre os números de moléculas em estados com energias ϵ e ϵ' é dada pela distribuição de Boltzmann, tal que:

$$\frac{N'}{N} = e^{-(\epsilon' - \epsilon)/kT} \quad (32.9)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A equação (32.9) é equivalente a:

$$N - N' = N[1 - e^{-(\epsilon' - \epsilon)/kT}] \quad (32.10)$$

Assim, substituindo (32.10) em (32.8) conclui-se que:

$$w = NB\rho(\nu)[1 - e^{-(\epsilon' - \epsilon)/kT}] \quad (32.11)$$

O termo exponencial é pequeno quando T é grande ou a diferença de energia $\epsilon' - \epsilon$ é pequena. Pode assim concluir-se que:

- Para um dado valor de $\Delta E = \epsilon' - \epsilon$ a diferença de populações e , conseqüentemente, a intensidade de absorção resultante aumenta com a diminuição da temperatura.
- Para uma dada temperatura, a diferença de populações e , conseqüentemente, a intensidade de absorção, aumenta com o aumento da separação entre as energias dos estados.

Estas conclusões estão traduzidas na Tabela 32.1 que mostra valores típicos da razão de populações (N'/N) entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado para transições rotacionais (rot), vibracionais (vib) e eletrónicas (el), para as quais se verifica $\Delta E_{\text{rot}} < \Delta E_{\text{vib}} < \Delta E_{\text{el}}$. A Tabela mostra que a ocupação do estado excitado só é significativa para transições rotacionais em que a diferença de energias entre níveis é muito baixa. Verifica-se assim que:

- As transições eletrónicas observadas em absorção são geralmente originadas a partir do estado fundamental, pois o número de moléculas presentes em estados excitados é desprezável, mesmo quando a temperatura aumenta de 298 K para 1500 K.
- As transições vibracionais também são essencialmente originadas a partir do estado fundamental.
- As transições rotacionais são originadas a partir do estado fundamental e de diversos estados excitados.

Note-se que atendendo à relação de Bohr o cálculo de N'/N pode também ser efetuado a partir da equação (32.9) escrita em função da frequência ou do número de onda da radiação incidente:

$$\frac{N'}{N} = e^{-hv/kT} = e^{-hc\tilde{\nu}/kT} \quad (32.12)$$

Tabela 32.1. valores típicos da razão de populações entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado para transições rotacionais, vibracionais e eletrónicas a 298 K e a 1500 K.

Transição	Zona do espetro	ν/Hz	$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	N'/N (298 K)	N'/N (1500 K)
rotacional	microondas	$10^{10} - 10^{12}$	$4 \times 10^{-3} - 0.4$	1.0 - 0.9	1.0
vibracional	infravermelho	$1^{12} - 3 \times 10^{14}$	0.4 - 120	$0.9 - 1.0 \times 10^{-21}$	0.096 - 0.38
eletrónica	ultra-violeta visível	$3 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16}$	$120 - 1.2 \times 10^4$	$1.1 \times 10^{-21} - \sim 0$	$6.8 \times 10^{-5} - \sim 0$

Momento de transição e regras de seleção

Conforme mencionado a propósito dos espectros atômicos (Aula 20), nem todas as transições que obedecem à condição de Bohr, $\Delta E = h\nu$, aparecem, de facto, no espectro. As transições são, assim, classificadas em **permitidas**, se podem contribuir para o espectro, e **proibidas**, no caso contrário. As restrições impostas para que uma transição seja observável designam-se por **regras de seleção**. A ideia clássica que está na base das regras de seleção é a de que, para que molécula interatue com o campo eletromagnético e absorva ou emita um fóton de frequência ν , deve possuir, pelo menos de forma transiente, um dipolo elétrico que oscila com frequência ν . Esta quantidade designa-se por **momento da transição** e, para uma transição entre dois estados com funções de onda ψ_i e ψ_f , exprime-se em termos quânticos por:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \mu \psi_i d\tau \quad (32.13)$$

onde μ representa o operador momento dipolar. O valor do momento de transição é uma medida da variação de momento dipolar associada à redistribuição de carga que acompanha a transição: uma transição será ativa, se a redistribuição de carga que a acompanha for dipolar. Por exemplo (Figura 32.4), quando um eletrão transita entre as orbitais 1s e 2s há uma redistribuição de carga esférica. Não há nenhuma criação ou alteração de momento dipolar associada a esta redistribuição de carga e a transição é proibida. Já a transição 1s e 2p corresponde a uma distribuição de carga que tem associada uma variação de momento dipolar e a transição é permitida. O coeficiente de absorção ou emissão estimulada é proporcional ao quadrado do momento de transição:

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \quad (32.14)$$

Assim:

- Apenas quando $\mu_{fi} \neq 0$ a transição contribui para o espectro.
- A intensidade de uma banda espectral será tanto maior quanto maior μ_{fi} .

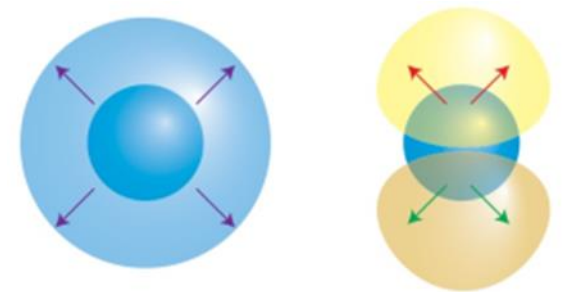


Figura 32.4 Redistribuição de carga associada a uma transição eletrônica (a) 1s \rightarrow 2s e (b) 1s \rightarrow 2p

As **regras de seleção** estabelecem as condições em que o momento dipolar de uma transição é diferente de zero e, conseqüentemente, quais as transições permitidas e proibidas. São de dois tipos:

- Uma **regra de seleção geral** especifica as características estruturais que uma molécula deve possuir para poder apresentar espectro de um dado tipo.

Por exemplo, para que uma molécula tenha espectro rotacional deve possuir momento dipolar permanente, uma vez que uma molécula polar a rodar corresponde a um dipolo que oscila com uma dada frequência ν e pode, por isso, interatuar com radiação que oscila com essa mesma frequência. No caso de transições vibracionais é necessário que o momento dipolar da molécula varie como consequência da alteração de estado vibracional associada à absorção ou emissão de radiação. A Tabela 32.2 ilustra exemplos de moléculas que, dadas as suas características estruturais e podem apresentar, ou não, espectros rotacionais e vibracionais tendo em conta a regra de seleção geral $\mu_{fi} \neq 0$.

- Uma **regra de seleção específica** estabelece as variações de número quântico que garantem $\mu_{fi} \neq 0$.
- Verifica-se, por vezes, que transições previstas como proibidas surgem no espectro. Isso deve-se ao facto de as regras de seleção serem baseadas em aproximações que não são estritamente válidas. De qualquer modo, quando presentes nos espectros as transições proibidas apresentam intensidades baixas.

Tabela 32.2. Exemplos de moléculas que de acordo com a regra de seleção geral podem apresentar, ou não, espectros rotacional e vibracional

Molécula	Espectro rotacional	Espectro vibracional
N ₂	N	N
CO ₂	N	S
OCS	S	S
H ₂ O	S	S
H ₂ C=CH ₂	N	S
C ₆ H ₆	N	S

Intensidade de absorção

De acordo com a equação (32.11) atrás apresentada

$$w = NB\rho(\nu)[1 - e^{-(\varepsilon' - \varepsilon)/kT}]$$

a intensidade de absorção por parte de uma amostra constituída por moléculas J , a uma dada frequência está relacionada com o número, N , de espécies que absorvem radiação e, conseqüentemente, com a concentração molar [J] e com o percurso, L , que a radiação percorre através da amostra (o chamado **percurso ótico**). de acordo com a **lei de Lambert-Beer** essa dependência é traduzida por:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon L[J]} \quad (32.15)$$

onde I_0 e I são, respetivamente, a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação transmitida pela amostra e ε é o **coeficiente molar de absorção**, vulgarmente designado por absortividade e dado nas unidade não S.I. $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Um valor típico de ε para uma transição intensa é $10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, indicando que a intensidade da radiação incidente com uma dada frequência ν cai para 10% do seu valor inicial quando atravessa uma solução de concentração [J] = $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e uma espessura (percurso ótico) de 0.01 mm.

A **absorvância**:

$$A = \varepsilon[J]L \quad (32.16)$$

pode ser obtida experimentalmente a partir da medida das intensidades da radiação incidente e transmitida, uma vez que da equação (3.14) vem:

$$A = -\log \frac{I_0}{I} \quad (32.17)$$

Uma vez conhecido o valor de A a uma dada frequência é possível obter o valor de ε e correspondente a partir de:

$$\varepsilon = \frac{A}{L[J]} \quad (32.18)$$

É também comum exprimir a absorção de radiação em termos de **transmitância**, T , definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (32.19)$$

e, conseqüentemente:

$$A = -\log T \quad (32.20)$$

Intensidade de absorção e momento da transição

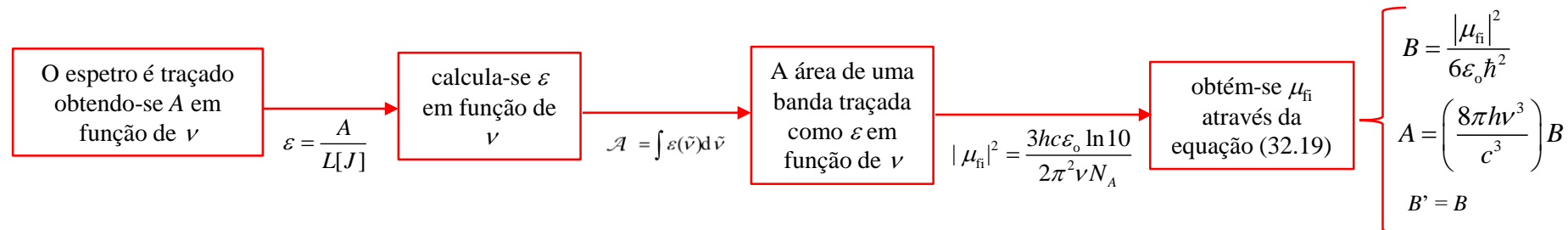
O valor máximo de absorvidade para uma dada banda, ϵ_{\max} , é um indicador da intensidade de uma transição. No entanto, as bandas de absorção estendem-se em geral por uma gama de frequências e, como tal, ϵ_{\max} pode não ser o melhor indicador da intensidade de uma transição. Uma medida melhor é o chamado **coeficiente de absorção integrado**, \mathcal{A} , definido por:

$$\mathcal{A} = \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (32.21)$$

onde $\tilde{\nu}$ representa o número de onda. O valor de \mathcal{A} está relacionado com o momento de transição através de:

$$|\mu_{fi}|^2 = \frac{3hc\epsilon_0 \ln 10}{2\pi^2\nu N_A} \mathcal{A} \quad (32.22)$$

Conclui-se então que a obtenção dos parâmetros que caracterizam a intensidade das bandas espectrais pode ser efetuada pela seguinte seqüência



4. Alargamento ds bandas espectrais

As bandas espectrais não são infinitamente estreitas, havendo vários efeitos que contribuem para o seu alargamento. Por exemplo, uma banda num espectro eletrónico pode aparecer larga, porque o aparelho utilizado não permite resolver as transições vibracionais que ocorrem simultaneamente numa gama de frequências. Mas, esses alargamentos podem também estar relacionados com efeitos intrínsecos, como o efeito de Doppler e o tempo de vida dos estados excitados.

Alargamento por efeito de Doppler

O alargamento por **efeito de Doppler** é importante quando se estudam amostras em fase gasosa. Quando uma molécula movendo-se com velocidade v , se afasta de uma fonte que emite radiação com frequência ν , a frequência efetivamente detetada pela molécula é dada por:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{v}{c}} \quad (32.23)$$

onde c é a velocidade da luz. Se, pelo contrário a molécula se aproxima da fonte tem-se que:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \frac{v}{c}} \quad (32.24)$$

No primeiro caso verifica-se que $\nu' < \nu$ e, no segundo, $\nu' > \nu$. Isso implica que a frequência da radiação detetada por uma amostra depende:

- A velocidade v a que a molécula se move.
- Do facto de a molécula se estar a aproximar ou a afastar da fonte.

Tal como foi visto no estudo da Teoria Cinética de Gases (Química-Física I), no estado gasoso, a uma dada temperatura, T , nem todas as moléculas se movem à mesma velocidade. Convém assim lembrar que, de acordo com a distribuição de Maxwell a probabilidade de encontrar numa amostra de gás moléculas com velocidades compreendidas entre v e $v+dv$ é dada por:

$$P(v, v + dv) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv \quad (32.25)$$

onde M é a massa molar da amostra e R a constante do gases perfeitos. Parte das moléculas move-se em direção à fonte e outras em sentido contrário. Como consequência, a banda detetada corresponde ao perfil de absorção ou emissão resultante de todos os desvios de Doppler (as diferenças $\nu - \nu'$). Este perfil reflete a distribuição de Maxwell e tem a forma de uma curva gaussiana (do tipo e^{-x^2}). Assim, a banda espectral é também uma curva gaussiana, podendo demonstrar-se que, para uma molécula de massa m , à temperatura T , a largura da banda a meia altura é dada por:

$$\delta\nu = 2 \frac{\nu}{c} \left(\frac{2RT \ln 2}{M} \right)^{1/2} \quad (32.26)$$

Com base na equação (32.26) é possível concluir, por exemplo, que, para o N_2 a 300 K:

$$\frac{\delta\nu}{\nu} \sim 2.3 \times 10^{-6} \quad (32.27)$$

De acordo com a equação (32.27) o alargamento $\delta\nu$:

- Aumenta com a temperatura T
- Aumenta com a frequência ν

Assim:

- Para minimizar o alargamento por efeito de Doppler convém adquirir os espectros a temperaturas baixas.
- O alargamento é intrinsecamente maior para a gama ultravioleta-visível (maior frequência) do que para a gama infravermelhos.

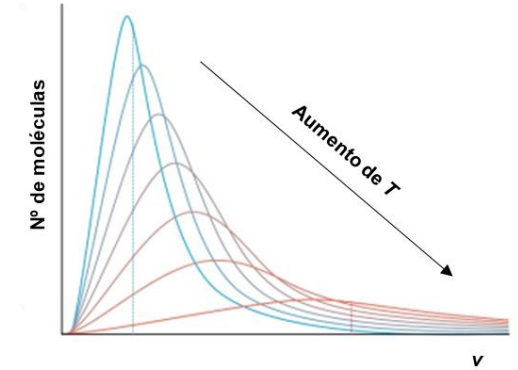


Figura 32.5 Distribuições de Maxwell para várias temperaturas.

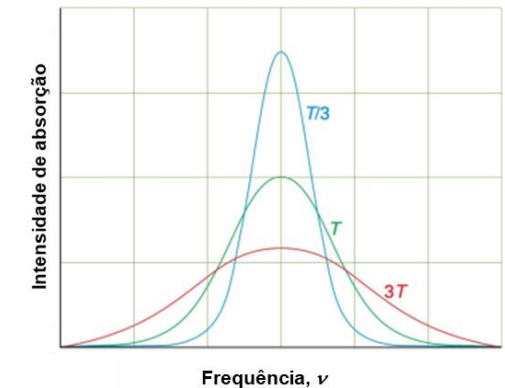


Figura 32.6 Alargamento de uma banda espectral por efeito de Doppler para várias temperaturas.

Alargamento originado pelo tempo de vida dos estados excitados

Verifica-se que, mesmo na ausência de alargamento por efeito de Doppler, as bandas espectrais não são infinitamente estreitas. Este alargamento residual é de origem quântica. Quando se resolve a equação de Schrödinger para um sistema que está a variar no tempo, como acontece durante uma mudança do estado de energia da molécula induzida pela radiação, verifica-se que é impossível especificar exactamente os níveis de energia do sistema. Se:

- A constante de tempo para o decaimento a partir de um estado excitado, que se designa **tempo de vida**, for τ
- A incerteza na energia desse estado for δE , com:

$$\delta E = \frac{\hbar}{\tau} \quad \delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

$\delta E = h\delta \nu$
 $\hbar = h / 2\pi$

Assim, só no caso em que $\tau = \infty$ é que a energia do estado excitado pode ser determinada exactamente e o alargamento da banda espectral $\delta \nu = 0$.

Verifica-se, no entanto que nenhum estado excitado possui tempo de vida infinito pelo que:

- Todas as bandas estão sujeitas a um dado grau de alargamento devido ao tempo de vida do estado excitado. Este tipo de alargamento é designado por **alargamento de tempo de vida**
- Quanto mais curto o tempo de vida do estado excitado, maior o alargamento.

Problema 11A.1 (p. 454)

Uma solução aquosa de tirosina, Tir, com concentração $[\text{Tir}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, contida numa célula com um percurso ótico $L = 5 \text{ mm}$, apresentou um transmitância $T = 0.14$, a 240 nm .

- (a) Qual o coeficiente de absorção molar, ε , da tirosina em H_2O a 240 nm ?
- (b) Qual a absorvância da solução?
- (c) Qual seria o valor de transmitância se a células tivesse 1.0 mm de espessura?

(a) Atendendo à relação entre absorvância e transmitância e à lei de Lambert-Beer pode escrever-se que:

$$\left. \begin{array}{l} A = -\log T \\ \varepsilon = \frac{A}{L[\text{Tir}]} \end{array} \right\} \varepsilon = \frac{-\log T}{L[\text{Tir}]} = \frac{-\log 0.14}{(0.5) \times (0.1 \times 10^{-3})} = 17077 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

(b) $A = -\log(0.14) = 0.85$

(c) $T = 10^{-\varepsilon L[\text{Tir}]} = 10^{-(17077 \times 0.1 \times 10^{-4})} = 0.67$

Problema 11A.2 (p. 454)

Estime o alargamento por efeito de Doppler para uma transição da molécula $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ observada a 461 MHz, à temperature de 400 K.

O alargamento por efeito de Doppler, é dado em termos de frequência por:

$$\delta \nu = 2 \frac{\nu}{c} \left(\frac{2RT \ln 2}{M} \right)^{1/2}$$

Sabendo que:

$$M(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = (12+16) = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 28 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\delta \nu = 2 \times \frac{(461 \times 10^6)}{(2.998 \times 10^8)} \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 400 \times \ln 2}{28 \times 10^{-3}}} = 1.25 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

Problema 11A.3 (p. 457)

Calcular o tempo de vida de um estado excitado do NO_2 associado a uma banda espectral com um alargamento por tempo de vida $\delta\nu = 47 \text{ kHz}$

O alargamento por tempo de vida, é dado em termos de frequência por:

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

onde τ representa o tempo de vida do estado excitado. Conclui-se assim que:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\delta\nu} = \frac{1}{2 \times \pi \times 47 \times 10^3} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ s} = 3.4 \text{ } \mu\text{s}$$