Espectroscopia de Infravermelho

uma Técnica Antiga, Sempre Actual

LAURA MARIA ILHARCO*

1. A IMPORTÂNCIA DO ACASO, DO AMADORISMO E DA CONCORRÊNCIA

A descoberta da região infravermelha (IV) do espectro electromagnético ficou a dever-se ao astrónomo W. Herschel, em 1800, por acaso e sem que a descoberta o interessasse particularmente [1]. Usando um prisma de vidro equipado com termómetros pintados de negro, detectou a existência de radiação térmica na gama de energias imediatamente abaixo da região visível, próximo do vermelho, do espectro solar. Herschel não prosseguiu as investigações sobre o fenómeno, e foram Abney e Festing, quase um século depois, os primeiros a utilizar radiação infravermelha para irradiar moléculas orgânicas, tendo obtido os primeiros espectros de absorção no IV [2]. No princípio do século XX já tinham sido publicados espectros de IV de centenas de compostos orgânicos e inorgânicos e algumas bandas de absorção tinham já sido correlacionadas com a presença de determinados grupos nas moléculas. Contudo, as aplicações deste tipo de espectroscopia foram muito limitadas até aos anos quarenta, devido às inúmeras dificuldades experimentais: os investigadores tinham que construir os próprios aparelhos, calibrá-los e, dada a sua grande lentidão e sensibilidade a interferências, os espectros tinham que ser registados durante a noite, à média de 3 a 4 horas por espectro. O ponto decisivo nesta evolução foi marcado pelo interesse em astronomia de dois amadores americanos, um jovem banqueiro (Richard Perkin) e um estenógrafo reformado (Charles Elmer), que fundaram, em 1937, uma pequena empresa para estudo e fabrico de componentes ópticos de precisão. Durante a Segunda Guerra Mundial, e tendo em vista a produção de borracha sintética, o governo dos Estados Unidos subsidiou a construção de um aparelho adequado para analisar isómeros de hidrocarbonetos. A pesquisa foi entregue aos laboratórios de investigação da Shell Development Company e da

Cyanamid Company. Por um lado, a Shell contratou a Beckman para desenvolver um espectrómetro de IV, enquanto por outro a Cyanamid conseguiu convencer a pequena empresa Perkin-Elmer a construir os elementos ópticos para um protótipo. Graças a esta concorrência, foram construídos os primeiros espectrómetros de IV operacionais, os históricos Perkin Elmer Modelo 12 e Beckman Modelo IR-1. Os sucessivos modelos de instrumentos comercialmente disponíveis aumentaram a popularidade da técnica de espectroscopia de IV.

Podem observar-se espectros IV em emissão e em absorção, mas a última é, de longe, a forma mais utilizada. De modo muito esquemático, para obter um espectro de absorção, a radiação IV emitida por uma fonte atravessa a amostra e é depois analisada por um detector apropriado. As bandas de absorção detectadas são verdadeiras "impressões digitais" das moléculas analisadas, podendo estudar-se amostras em fase gasosa, líquida e sólida.

Os desenvolvimentos recentes da técnica, que serão referidos na parte final deste trabalho, incluem estudos de espécies adsorvidas e de intermediários com tempos de vida curtos, para o que foram desenvolvidas técnicas experimentais específicas.

2. O ESPECTRO DE IV E A ELASTICIDADE DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

A radiação infravermelha do espectro electromagnético corresponde à gama de energias por fóton entre 255×10^{-21} e 199×10^{-24} J, o que equivale a frequências entre 384×10^{12} e 300×10^9 Hz. Estas frequências podem converter-se na unidade mais utilizada em espectroscopia IV, o número de ondas, $\bar{\nu}$ (geralmente expresso em cm^{-1}), dividindo pela velocidade da luz, c (em $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). É tradicionalmente dividida em três regiões: IV próximo (12800 a 4000 cm^{-1}), IV médio (4000 a 200 cm^{-1}) e IV longo (200 a 10 cm^{-1} , em vácuo)

[3]. Para compreender o que se passa quando um feixe de radiação IV incide numa molécula, é necessário ter em conta que os átomos não permanecem em posições fixas, mas oscilam nas vizinhanças das suas posições médias. O caso mais simples é o das moléculas diatómicas.

2.1. As moléculas diatómicas, um modelo simples

Nas moléculas diatómicas, a distância internuclear média é determinada por um balanço de forças: por um lado, a repulsão entre os núcleos dos dois átomos e entre as nuvens electrónicas; por outro, a atracção entre o núcleo de um átomo e os electrões do outro e vice-versa. A distância de equilíbrio (comprimento da ligação) corresponde ao mínimo de energia potencial do sistema e as vibrações dos átomos correspondem a compressões e extensões da ligação, envolvendo aumento de energia potencial. A ligação pode então ser comparada a uma mola. De acordo com o modelo mais simples, o *modelo do oscilador harmónico a uma dimensão*, a "mola" tem um comportamento elástico, ou seja, a força que a restitui à sua posição de equilíbrio, F , é proporcional à deformação x :

$$F = -kx = -k(r - r_{eq}) \quad (1)$$

onde k é a constante de força da mola, r a distância internuclear em deformação e r_{eq} a distância internuclear de equilíbrio. A curva de energia potencial (V) do sistema formado pelos dois átomos em função da distância internuclear é parabólica, descrita por:

$$V = 1/2 k (r - r_{eq})^2 \quad (2)$$

Esta curva está representada a tracejado na Fig. 1, para uma molécula diatómica A-B.

O observador pode imaginar-se sobre um dos átomos, (por exemplo A), em posição fixa no eixo das ordenadas, vendo o outro átomo mover-se. Para uma energia total E_0 , a distância internuclear varia entre $r_{\min}$ e

Fig. 1 - Curvas de energia potencial para uma molécula diatômica A-B, em função da distância internuclear: a tracejado, segundo o modelo do oscilador harmónico a uma dimensão; a cheio, segundo o oscilador de Morse.

$r_{\text{máx}}$ durante a vibração. Às posições extremas corresponde uma energia cinética nula (na imagem, o átomo B pára) e um máximo de energia potencial. Esta converte-se em energia cinética durante a vibração, atingindo-se, à distância internuclear de equilíbrio, um máximo de energia cinética e um mínimo de energia potencial.

Prosseguindo a analogia com uma mola elástica, a ligação tem uma certa frequência de vibração intrínseca ou número de vibrações por unidade de tempo, ν , dependente da constante de força k e da massa do oscilador:¹

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu} \quad (3)$$

onde μ é a massa reduzida do oscilador.²

Se a energia vibracional da molécula aumentar, por exemplo, para E_1 (ver Fig. 1), a amplitude da vibração aumenta, sem que se altere a frequência correspondente (a mola alonga-se e comprime-se mais, mas o mesmo número de vezes por unidade de tempo).

Tal como as outras energias moleculares, as energias vibracionais são quantificadas. Aplicando a mecânica quântica ao oscilador harmónico, pode deduzir-se a seguinte expressão para os níveis de energia vi-

bracional:

$$E_v = (v+1/2)h\nu \quad (4)$$

onde h é a constante de Planck e v é o número quântico vibracional, que pode ter os valores inteiros 0,1,2.... Para $v = 0$, $E_0 = 1/2h\nu$, o que significa que os átomos nunca estão completamente parados relativamente um ao outro. As alterações vibracionais num oscilador harmónico são também quantificadas, provando-se que a regra de selecção para a absorção é $\Delta v = +1$, ou seja: são possíveis as transições que envolvem saltos de uma unidade no número quântico vibracional. Um cálculo simples da diferença de energias entre dois níveis consecutivos ($E_{v+1} - E_v$) mostra que o espaçamento energético para o oscilador harmónico é constante, qualquer que seja o número quântico vibracional.

2.2. As moléculas diatômicas reais

Na realidade, a elasticidade das ligações químicas não é perfeita. Se a deformação da molécula A-B for de grande amplitude, atinge-se um ponto em que a molécula se dissocia, o que não é previsto pelo modelo do oscilador harmónico a uma dimensão. Na Fig. 1, a cheio, representa-se esquematicamente a forma da curva

de energia potencial real para uma molécula diatômica, que difere do oscilador harmónico para deformações superiores a ~10% do comprimento da ligação. Esta curva pode ser traduzida pela função empírica de Morse,

$$V = D_e \{1 - \exp[a(r_{eq} - r)]\}^2 \quad (5)$$

onde a é uma constante e D_e a energia de dissociação da molécula A-B. Utilizando esta função para a energia potencial, os níveis de energia vibracional são dados pela expressão aproximada:³

$$E_v = (v+1/2)h\nu - (v+1/2)^2 h\nu x_e \quad (6)$$

$(v = 0, 1, 2, \dots)$

onde x_e é a constante de anarmonicidade, característica do oscilador. A título de exemplo, indicam-se a cheio, na Fig. 1, alguns níveis vibracionais para este oscilador. A diferença de energia entre dois níveis consecutivos é agora dada por:⁴

$$E_{v+1} - E_v = h\nu [1 - 2x_e(v+1)] \quad (7)$$

Verifica-se assim que estas diferenças de energia diminuem à medida que v aumenta, tendendo para zero no limite de dissociação da molécula.

As regras de selecção são, em absorção, $\Delta v = +1, +2, +3, \dots$. Prova-se, contudo, que as transições correspondentes a $\Delta v > 1$, designadas por *sobretons ou harmónicas*, proibidas para o modelo do oscilador harmónico, são de menor intensidade, tanto menor quanto maior Δv .

Cálculos simples usando a distribuição de Boltzmann permitem determinar que, à temperatura ambiente, a população de moléculas no nível vibracional $v = 1$ é da ordem de 1% da população no nível $v = 0$ (valor aproximado, tomando como base de cálculo uma vibração de número de onda $\bar{\nu} \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Assim, na prática, a quase totalidade das transições vibracionais observadas à temperatura ambiente ocorrem a partir do nível vibracional $v = 0$. As restantes, de menor intensidade, são chamadas *bandas quentes*.

As diferenças de energia entre níveis vibracionais correspondem à gama de número de ondas entre 10^4 e 100 cm^{-1} , o que permite que as transições vibracionais possam ser induzidas por um feixe de radiação IV. Contudo, para que tal aconteça, é necessário que o campo eléctrico oscilante associado à radiação incidente possa interagir com um *dipolo oscilante* da molécula. Deste modo, só quando uma vibração envolve *variação de uma ou mais componentes do momento dipolar*, as variações da energia vibracional podem dar origem a uma absorção de radiação observável num espectro. Esta condição implica que, para uma transição entre dois níveis traduzidos pelas funções de onda vibracionais ψ_i e ψ_f , respectivamente, o seguinte integral seja diferente de zero:

$$R_v = \int_{\text{todo o espaço}} \psi_f^* \mu \psi_i dV \quad (8)$$

onde ψ_f^* designa a função de onda conjugada de ψ_f . R_v é designado por integral do momento dipolar de transição e a intensidade da banda de absorção correspondente é determinada pelo seu valor.

Daqui resulta que as moléculas diatómicas homonucleares (como por exemplo O_2 e N_2) não têm espectro vibracional ($R_v = 0$), já que a sua única vibração (de elongação) não é acompanhada de variação de momento dipolar.

2.3. Os espectros, que riqueza de informação!

Depois do que foi dito, poderia parecer que o espectro IV de uma molécula diatómica heteronuclear, à temperatura ambiente, seria constituído por uma banda intensa à frequência fundamental da elongação (correspondente à transição $v = 1 \leftarrow v = 0$), eventualmente acompanhada por algum ou alguns sobretons de menor intensidade. Os espectros de CO em fase gasosa, em matriz de argón, representados nas Figuras 2a e 2b, correspondem efectivamente à transição $v = 1 \leftarrow v = 0$, mas parecem contradizer esta conclusão.

Fig. 2 - Espectros IV de monóxido de carbono (CO) em fase gasosa, em matriz de argón, obtidos com uma célula de gases com 10 cm de percurso óptico: a) com 16 cm^{-1} de resolução, observam-se as envolventes dos ramos P e R; b) com 1 cm^{-1} de resolução, observam-se as transições rotovibracionais, por exemplo: P(1) corresponde à transição $J' = 0 (v = 1) \leftarrow J = 0 (v = 0)$ e R(0) corresponde a $J' = 1 (v = 1) \leftarrow J = 0 (v = 0)$.

O primeiro foi obtido com uma resolução muito baixa (16 cm^{-1} , o que significa que só se distinguem transições que diferem entre si de 16 ou mais cm^{-1}). Para o compreender, é necessário não esquecer que a energia da radiação IV é suficiente para excitar também as rotações moleculares, a que correspondem níveis de energia muito próximos. Os espectros obtidos são, assim, rotovibracionais. As regras de selecção para as transições rotacionais associadas são, para uma molécula como o CO, $\Delta J = \pm 1$, onde J é o número quântico rotacional. Daí os espectros IV serem constituídos por dois ramos: P (para $\Delta J = -1$) e R (para $\Delta J = +1$). Para as moléculas em que as transições com

$\Delta J = 0$ são permitidas, os espectros rotovibracionais apresentam um terceiro ramo (Q), centrado na frequência fundamental da vibração⁵. Através da posição prevista para o ramo Q (2143 cm^{-1} no caso do CO), o espectro da Fig. 2a permite determinar a constante de força da ligação C=O (através da relação 3, na aproximação do oscilador harmónico a uma dimensão).

Aumentando a resolução para 1 cm^{-1} , ou seja, aumentando o detalhe, observa-se uma estrutura fina que corresponde às transições rotovibracionais, como se pode ver na Fig. 2b. Este espectro é ainda mais rico em informação sobre a molécula, pois a separação entre riscas rotovi-

bracionais permite determinar com precisão a distância internuclear.

Através do modelo do oscilador anarmônico é ainda possível determinar a constante de anarmonicidade do oscilador (utilizando a equação 7) e a energia de dissociação da molécula, sendo necessário para o efeito obter espectros com uma ou mais bandas quentes.

Se forem impedidas as rotações da molécula, como acontece quando esta é adsorvida numa superfície, o espectro vibracional simplifica-se, passando a apresentar apenas a banda correspondente à excitação da vibração de alongação. Neste caso, a frequência observada é modificada pela interação com a superfície e pelas interações laterais com outras moléculas adsorvidas. Na Fig. 3a mostra-se o espectro de moléculas de CO adsorvidas de topo sobre uma superfície de ruténio saturada, aparecendo a frequência fundamental desviada para 2061 cm^{-1} . No caso da Fig. 3b há também moléculas adsorvidas em ponte, sendo observada uma segunda frequência para a vibração C=O (1980 cm^{-1}).

Fig. 3 - Espectros IV de CO adsorvido em Ru(0001), obtidos em modo de reflexão-absorção: a) adsorção de topo; b) adsorção de topo e em ponte.

A partir dos desvios destas bandas em relação à frequência fundamental da vibração, podem retirar-se conclusões sobre o tipo e a geometria de adsorção. Por exemplo, o desvio para 2061 cm^{-1} no caso da adsorção de topo traduz uma diminuição da constante de força da ligação entre o carbono e o oxigénio, devido ao estabelecimento de uma ligação química com um átomo de ruténio da superfície metálica.

2.4. As moléculas poliatômicas

2.4.1. A estrutura das moléculas e o seu espectro IV

Uma molécula poliatômica pode ser vista como a generalização do que foi dito para as moléculas diatómicas: se imaginarmos todos os átomos a oscilarem com a mesma fre-

quência (embora não necessariamente com a mesma amplitude) e passando pelas respectivas posições de equilíbrio simultaneamente (em fase), estamos a visualizar o que habitualmente se designa por um *modo normal de vibração* da molécula. Estes podem ser descritos por igual número de *coordenadas internas* da molécula. Enquanto para as moléculas diatómicas há uma só coordenada de vibração (a variação da distância internuclear), nas moléculas poliatômicas as oscilações dos átomos podem resultar em extensões/compressões das ligações (modos de *alongação*) ou em alteração dos ângulos entre duas ligações no plano formado por elas (modos de *deformação*). Os movimentos *fora do plano* e de *torção*, que para moléculas com apenas três átomos se reduzem a rotações, passam a ser

Fig. 4 - Elementos de simetria da molécula da água. Esquema dos modos normais de vibração da água, respectivamente alongação simétrica (ν_1), deformação simétrica (ν_2) e alongação anti-simétrica (ν_3). Para cada modo vibracional, a molécula em posição de equilíbrio está representada ao centro. As variações de momento dipolar associadas a cada modo vibracional podem ser avaliadas por comparação dos vectores μ .

também coordenadas internas da molécula se esta possuir quatro ou mais átomos.

O cálculo do número de modos normais de vibração de uma molécula pode ser feito de forma simples, bastando saber o número de átomos (N) e se é ou não linear. Consideram-se todos os graus de liberdade da molécula ($3 \times N$, pois o movimento de cada átomo pode ser decomposto segundo três coordenadas espaciais independentes) e descontam-se os movimentos da molécula como um todo (3 graus de liberdade translacionais) e os movimentos de rotação (em torno de 3 eixos perpendiculares, ou, se a molécula for linear, de 2 eixos, já que a rotação em torno do eixo da molécula a deixa inalterada). Tem-se assim, para uma molécula com N átomos, $3N-6$ ($3N-5$, se for linear) modos normais de vibração, cada um caracterizado por uma frequência fundamental. As moléculas diatómicas são um caso particular, pois $3N-5$ para $N = 2$ resulta apenas num modo normal de vibração, como se viu.

A descrição dos modos vibracionais e o cálculo das frequências de vibração já não é tão simples. Exige a resolução de um sistema de equações, uma por cada coordenada de deslocamento dos núcleos, q_i , da forma:

$$d/dt (\delta T / \delta \dot{q}_i) + \delta V / \delta q_i = 0 \quad (9)$$

onde T é a energia cinética e V a energia potencial. Dos diversos métodos para a sua resolução destaca-se o método matricial FG de Wilson [5], que exige o conhecimento da geometria da molécula e a escolha apropriada de coordenadas. Além das frequências de vibração, este método permite determinar a composição de cada modo normal de vibração em termos das coordenadas internas da molécula e ainda a distribuição de energia pelos vários modos normais. Para detalhar este e outros métodos de cálculo das frequências vibracionais, que não cabem no âmbito deste artigo, remetemos o leitor para as referências [5] a [7].

O conhecimento da simetria da molécula é essencial, mesmo para

uma previsão qualitativa do espectro vibracional [8]. A partir da geometria da molécula determinam-se os seus elementos de simetria, o que permite classificá-la num dos grupos pontuais de simetria. Usando um conjunto de coordenadas adequado à descrição dos modos vibracionais, cada operação de simetria da molécula⁶ pode ser traduzida por uma matriz. Recorrendo à tabela de caracteres do grupo, pode determinar-se a simetria dos modos vibracionais, o seu grau de degenerescência e se são ou não activos no Infravermelho. Estes resultados, por si, permitem prever o número de bandas no espectro IV [8].

Um exemplo simples é o da molécula da água, triatómica não linear, cujos elementos de simetria estão indicados na Fig. 4 (topo). O grupo a que pertence tem a designação C_{2v} , uma vez que o eixo de simetria de grau mais elevado é C_2 (uma rotação de 180° confere à molécula uma configuração idêntica à de partida), e possui ainda dois planos de simetria verticais (ou seja, que contêm o eixo C_2). Os seus três ($3 \times 3 - 6$) modos normais de vibração encontram-se esquematizados na Fig. 4, sendo dois de elongação (v_1 e v_3) e o terceiro de deformação (v_2).

As vibrações v_1 e v_2 , durante as quais a molécula mantém a sua simetria relativamente ao eixo C_2 , são designadas, por convenção, simétricas: elongação e deformação, respectivamente. Pelo contrário, a elongação v_3 é anti-simétrica relativamente ao mesmo elemento de simetria. Indicam-se ainda na Fig. 4 os valores das frequências fundamentais de cada um dos modos normais de vibração da água, assim como as variações de momento dipolar associadas. Conclui-se assim que os três modos são observáveis (são activos) no espectro de IV.

Em primeira aproximação, poderia esperar-se que o espectro IV de uma molécula poliatômica consistisse essencialmente em tantas bandas quantas as vibrações fundamentais acompanhadas de variação do momento dipolar. Em rigor, é necessário ter em conta a anarmonicidade

de cada oscilador e, portanto, a existência de sobretons, o modo como cada vibração é afectada pelas outras, podendo existir combinações e ressonâncias entre elas e ainda a possibilidade de existirem vibrações degeneradas, que ocorrem à mesma energia e às quais corresponde, por isso, a mesma banda. O estado físico e, portanto, as forças intermoleculares, podem também ser responsáveis por desvios e alargamento de bandas ou até pelo aparecimento de bandas não previstas.

O espectro da água líquida, reproduzido na Fig. 5, permite apreciar os efeitos das forças intermoleculares, em especial das pontes de hidrogénio, num espectro IV.

Fig. 5 - Espectro vibracional da água líquida, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . A banda larga centrada a 3400 cm^{-1} engloba os modos v_1 e v_3 e a banda a 1640 cm^{-1} é devida ao modo v_2 . A banda mais fraca a $\sim 675 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração fora do plano de dímeros da água.

Devido às forças intermoleculares, a resolução rotacional observada em fase gasosa perde-se, apesar de ter sido utilizada uma resolução elevada na obtenção do espectro (4 cm^{-1}). Dado que as pontes de hidrogénio são interações direccionais, os seus efeitos sobre as vibrações H-O-H reflectem-se numa diminuição da constante de força do oscilador segundo as ligações (elongações) e no aumento daquela constante para o oscilador que envolve variação angular (deformação). Deste modo, as duas vibrações de elongação v_1 e v_3 estão desviadas para menores energias e são englobadas na banda intensa e larga centrada a 3400 cm^{-1} .

Tabela 1 - Números de ondas típicos de vibrações de elongação características de alguns grupos [9].

Modo	C-C	C=C	C≡C	=CH ₂	≡C-H	-CH ₃	C=O	-O-H
$\bar{\nu}$ /cm ⁻¹	~1000	1650	2220	3030	3300	2970 (anti-sim) 2870 (sim)	1750 - 1600	3600

Pelo contrário, a vibração de deformação está desviada para ~1640 cm⁻¹, cerca de 45 cm⁻¹ acima do valor previsto para a molécula isolada. O aparecimento de uma banda larga, adicional, a ~675 cm⁻¹ indica que as moléculas de água não estão isoladas, podendo ser atribuída a um modo de deformação fora do plano de um dímero da água.

À semelhança das moléculas diatómicas, a interpretação de um espectro IV de uma molécula poliatômica simples permite retirar informação sobre constantes de força, comprimentos e ângulos de ligação.

O mesmo não se pode dizer relativamente a moléculas complexas. Na prática, para moléculas complexas ou de estrutura desconhecida, as atribuições das bandas são muitas vezes baseadas em simplificações, comparações com moléculas mais simples mas estruturalmente relacionadas, ou nos contornos das bandas.

2.4.2. Vibrações de esqueleto e vibrações de grupo

Uma simplificação habitual consiste em considerar dois tipos de modos normais de vibração: os que envolvem deslocamentos semelhantes de quase todos os átomos da molécula (*vibrações de esqueleto*) e os que correspondem a vibrações mais intensas de um pequeno grupo de átomos, permanecendo o resto da molécula quase estacionário (*vibrações características de grupo*). Exemplos dos primeiros são as vibrações associadas a cadeias mais ou menos extensas ou a anéis aromáticos, cujo perfil de bandas é extremamente sensível à alteração de substituintes. A sua presença num espectro permite reconhecer determinada cadeia ou anel e são por isso designadas, muitas vezes, por bandas de impressão digital. Para as moléculas orgânicas, caem na região entre 700 e 1400 cm⁻¹. Exemplos

dos segundos são as vibrações características de pequenos grupos, como os indicados na Tabela 1, que ocorrem em gamas de frequência características e quase independentes da estrutura da molécula. São extremamente úteis para análise qualitativa.

Observe-se, por exemplo, o aumento do número de ondas para a elongação C-C à medida que aumenta a ordem da ligação e, portanto, a constante de força. É de salientar, contudo, que os valores da Tabela 1 são apenas indicativos, pois as ligações químicas entre grupos, a ressonância entre vibrações e até as forças intermoleculares podem provocar desvios significativos nestas frequências e dar preciosas informações sobre a amostra particular em estudo.

3. INSTRUMENTAÇÃO

3.1. Constituição de um espectrómetro de IV com transformada de Fourier - (FTIR)

Os espectrómetros de IV inicialmente desenvolvidos utilizavam um prisma ou uma rede de difração para dispersar a radiação emitida pela fonte. Com o auxílio de um monocromador, a amostra era irradiada sequencialmente com as diferentes frequências, o que tornava a aquisição de espectros morosa. A evolução dos espectrómetros de IV sofreu um salto qualitativo quando se começou a utilizar, nos aparelhos comerciais, um interferómetro de Michelson. Este permite detectar simultaneamente todas as frequências, durante todo o tempo que dura a acumulação de um espectro. A análise da radiação detectada é feita num computador, por transformada de Fourier. Daí o nome *espectroscopia de IV com transformada de Fourier*, que deu origem à sigla *FTIR*, hoje tão utilizada.

As principais vantagens dos espectrómetros FTIR em relação aos dispersivos são, resumidamente [10]:

- uma relação sinal/ruído muito superior para um espectro acumulado no mesmo intervalo de tempo;
- maior exactidão nos números de onda, associada a uma resolução constante em toda a gama espectral.

O esquema geral de um espectrómetro FTIR é o indicado na Fig. 6.

Os componentes essenciais são a fonte de radiação IV, o interferómetro, o porta-amostras e o detector.

A fonte de radiação IV é geralmente constituída por um filamento incandescente de carboneto de silício ou de misturas de óxidos de terras raras, arrefecido a água ou a ar. Para IV longínquo, onde estas fontes são de muito baixa intensidade, são utilizados lasers de CO₂ e radiação IV de sincrotrão, obtida nos aceleradores disponíveis em diversas instalações europeias.

O feixe de radiação é guiado e focado por espelhos, cuja superfície é usualmente recoberta por alumínio

Fig. 6 - Esquema geral de um espectrómetro de IV com transformada de Fourier (FTIR): F - fonte de radiação IV; D - divisor de feixe; E₁ - espelho fixo; E₂ - espelho móvel; P - porta-amostras; Det - detector.

ou prata. Não podem ser usados espelhos ou lentes de vidro, pois absorvem fortemente nesta gama de frequências. Normalmente, o feixe é focado no ponto onde a amostra é colocada. O tipo de porta-amostras depende do estado físico e de agregação da amostra. As *amostras gasosas* estão geralmente contidas em células de vidro com percurso óptico longo (5 ou 10 cm), fechadas nas extremidades com janelas transparentes à radiação IV na gama de interesse e muito bem polidas, de modo a reduzir ao mínimo a absorção e dispersão de luz. Para gases a pressões muito baixas (<100 mm Hg), existem células em cujas extremidades a radiação é reflectida repetidas vezes, aumentando muito o percurso óptico. Para *amostras líquidas* há células comerciais de diferentes percursos ópticos, fixos e variáveis, desde ~0.01 mm para líquidos puros a 10 mm para soluções muito diluídas. Líquidos não voláteis podem ser analisados colocando uma gota entre duas pastilhas prensadas de um sal mineral adequado. As *amostras sólidas* oferecem maiores problemas, devido à dispersão da radiação incidente pelas partículas. As duas formas mais correntes de as analisar são:

- preparar uma suspensão do pó finamente dividido em parafina líquida ou nujol, que pode então ser tratada como uma amostra líquida;

- sob a forma de pastilhas prensadas, obtidas moendo uma pequena quantidade de pó misturado em brometo de potássio e submetendo a mistura a uma pressão elevada, de forma a obter um disco transparente. Este pode ser colocado directamente num porta amostras comercial.

Em qualquer caso, a escolha dos materiais que constituem as janelas ou as matrizes é determinada pelas frequências a que absorvem, solubilidade em solventes e custo. São geralmente sais minerais. Dentre eles destacam-se NaCl (transparente acima de 625 cm⁻¹), KBr (transparente acima de 400 cm⁻¹) e ZnSe (transparente na gama de 20000 a 454 cm⁻¹ e menos solúvel em solventes polares, mas também mais caro que os

anteriores). Para soluções aquosas devem usar-se células com janelas insolúveis, como CaF₂, transparente acima de 1111 cm⁻¹, ou muito pouco solúveis, como AgCl, transparente acima de 360 cm⁻¹.

Os *detectores* mais comuns dividem-se em dois tipos:

- detectores sensíveis ao efeito térmico da radiação, como as células pneumáticas de Golay, os termopares, os bolómetros e os detectores piroléctricos de sulfato de triglicina deuterado (DTGS);

- detectores dependentes da fotocondutividade de semicondutores, como antimoneto de índio (InSb) e telureto de mercúrio e cádmio (MCT), que operam à temperatura do azoto líquido e têm, por isso, um baixo ruído. Podem ainda utilizar-se detectores extremamente sensíveis de germânio dopado com cobre ou ouro, que operam à temperatura do hélio líquido.

3.2. Funcionamento do interferómetro de Michelson

O interferómetro é constituído por um divisor de feixe, D, e dois espelhos: E₁, fixo e E₂, móvel, como indicado na Figura 6. O divisor de feixe consiste numa placa de material transparente (p.e. brometo de potássio ou fluoreto de cálcio) recoberta de modo a reflectir apenas 50% da radiação incidente (semi-transparente). Assim, metade da radiação incidente segue para o espelho E₁ e metade para E₂. Após reflexão em ambos os espelhos, as duas componentes recombinaem-se em D. À medida que E₂ se desloca, os dois percursos ópticos são diferentes, podendo definir-se a retardação δ como a diferença entre eles. Na recombinação, ocorrem, para cada frequência, interferências construtivas e destrutivas, em função de δ . Assim, cada frequência ν emitida pela fonte produz no detector um sinal sinusoidal de intensidade $I(\delta)$, descrito por [11]:

$$I(\delta) = 0.5 \times I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \quad (10)$$

onde $I(\nu)$ é a intensidade da fonte à

frequência ν . Esta função é designada habitualmente por *interferograma*. Integrando o sinal para todas as frequências emitidas pela fonte, tem-se

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} 0.5 \times I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \cdot d\nu \quad (11)$$

Como resultado obtém-se um interferograma complexo, da forma apresentada na Figura 7a, com um máximo de intensidade correspondente à retardação nula ($\delta = 0$). Para recuperar o espectro em função da frequência ou do número de ondas (chamado habitualmente *espectro de feixe simples*), é necessário aplicar ao interferograma uma transformada de Fourier:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) \cdot d\delta \quad (12)$$

Um exemplo típico de um espectro de feixe simples é apresentado na Figura 7b.

Na prática, só pode medir-se o interferograma numa gama limitada de valores de δ , determinada pelo percurso do espelho móvel. Para o efeito, é necessário truncar as franjas laterais do interferograma (operação de apodisação), por meio de software específico. A resolução $d\nu$ (ou $d\tilde{\nu}$ se expressa em número de ondas) é tanto mais elevada quanto maior a porção de interferograma analisada, que por sua vez depende do deslocamento máximo do espelho móvel. Tratando-se de um parâmetro tão importante, nos espectrómetros comerciais o percurso do espelho móvel é calibrado por meio de um laser, geralmente de He-Ne.

Embora estejam a ser desenvolvidos aparelhos FTIR de duplo feixe, os disponíveis comercialmente são de feixe simples. Isto obriga a que o registo de um espectro seja precedido de um "branco", em que no porta-amostras é colocada apenas a matriz não absorvente ou a célula vazia, seleccionando-se um determinado número de acumulações (viagens do espelho móvel) considerado conveniente para a amostra. O espectro de feixe simples da amostra é posteriormente dividido pelo branco, resultando um espectro em percentagens

Fig. 7 - a) Interferograma obtido num espectrómetro Mattson RS1, com detector MCT arrefecido a azoto líquido, para uma fonte de carboneto de silício.
b) espectro de feixe simples resultante da aplicação da transformada de Fourier ao interferograma anterior, após 1000 acumulações (percurso completo do espelho móvel), com resolução 4 cm^{-1} .
c) espectro de ácido acético em fase sólida, em % transmitância. Este espectro resultou da divisão do espectro de feixe simples (1000 acumulações) pelo correspondente "branco" (pastilha de KBr, com o mesmo número de acumulações). O símbolo ν refere-se a modos de elongação.

de transmitância, como o do ácido acético apresentado na Figura 7c.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E APLICAÇÕES

Actualmente, é grande a variedade de métodos experimentais disponíveis para obter espectros de IV. A selecção é condicionada pelo tipo de amostra e pelo estado físico em que se encontra. Faz-se aqui apenas uma breve referência aos principais, que permita ao leitor aperceber-se da adequação de cada modo

experimental ao problema posto.

4.1. Modo de Transmissão

O modo mais vulgar de traçar o espectro FTIR de uma amostra é em transmissão, como esquematizado na Fig. 6. A amostra é simplesmente colocada no foco do feixe incidente e é atravessada por ele. Este modo é aplicável a amostras em qualquer estado físico, com os cuidados de preparação de amostras referidos em 3.1. A possibilidade de identificar grupos e simetrias moleculares torna-a uma téc-

nica de rotina em síntese, para verificação da pureza, do grau de decomposição dos produtos sintetizados, ou ainda da presença de isómeros. É também uma técnica analítica poderosa, com exclusão dos casos em que a molécula ou grupo a identificar tem bandas de absorção a frequências muito próximas das do solvente ou da matriz e as concentrações são muito baixas. Os estudos quantitativos passam pela validade da lei de Beer, tal como noutras técnicas espectroscópicas [12, 13].

Os espectros das figuras 2, 5 e 7c foram obtidos por este método.

O modo de transmissão tem algumas limitações no que se refere à análise de amostras sólidas, de filmes finos e de moléculas adsorvidas, especialmente se o substrato não for transparente em IV. Estas limitações levaram ao desenvolvimento de outros modos experimentais e de acessórios específicos, que se referem seguidamente, de forma não exaustiva.

4.2. Modo de Reflectância Difusa (DRIFT)

À semelhança da técnica de reflectância difusa em UV-Vis [14], este modo foi desenvolvido especialmente para obter espectros IV de amostras sólidas, que dispersam a radiação incidente. Na Fig. 8 esquematiza-se uma montagem tipo, onde a grande diferença em relação ao método de transmissão reside no modo como a luz dispersa pela amostra é recolhida, através de uma calote esférica integradora.

Fig. 8 - Esquema da montagem para reflectância difusa em IV (DRIFT): I_i - radiação incidente; I_d - radiação dispersa; S - copo porta-amostras; E - calote esférica integradora, espelhada; B - ranhura para bloquear a reflexão especular.

Fig. 9 - Espectro de celulose nativa em matriz de KBr obtido por reflectância difusa, em unidades de Kubelka-Munk: ν - elongações; δ - deformações. Utilizou-se como "branco" KBr finamente moído. Resolução 4 cm^{-1} . Inserida: estrutura da celulose.

A preparação de amostras é praticamente inexistente, o que torna este método muito prático: basta misturar o pó com uma matriz reflectora, usada também como "branco", e colocar a mistura no porta-amostras adequado.

Os espectros obtidos em reflectância difusa não são apresentados em unidades de transmitância nem de absorvência. São transformados utilizando a equação de Kubelka-Munk para luz dispersa⁷, supondo que a amostra é infinitamente espessa [15]. Nestas unidades, os espectros são comparáveis aos obtidos em transmissão, em unidades de absorvência. Podem, contudo, aparecer distorcidos em algumas gamas de frequência, se não for eliminada a luz proveniente da reflexão especular. A título de exemplo, mostra-se, na Fig. 9, um espectro de celulose nativa obtido em DRIFT, usando matriz de brometo de potássio, onde se destacam as principais atribuições de bandas [16].

Quando se pretende utilizar DRIFT para fins quantitativos é necessário escolher cuidadosamente o método de calibração [17].

4.3. Modo de Reflectância Total Atenuada (ATR)

O componente principal de um acessório de ATR é um prisma de

uma substância transparente ao IV, de elevado índice de refração. As faces laterais do prisma são cortadas segundo um ângulo tal que a luz incidente é reflectida com um ângulo superior ao ângulo crítico. Nestas condições, há reflexão total e a luz permanece dentro do cristal durante sucessivas reflexões. Se a amostra estiver depositada na face do cristal, com um bom contacto óptico, em cada reflexão alguma radiação penetra na amostra e pode ser absorvida, como se esquematiza na Fig. 10. Depois de um certo número de reflexões, a luz deixa o prisma e é focada no detector.

As amostras para as quais este método é adequado são líquidos fortemente absorventes, filmes finos de materiais maleáveis ou húmidos, membranas, géis e pastas dificilmente

Fig. 10 - Esquema de um cristal para reflectância total atenuada (ATR). Se o ângulo de incidência θ for superior ao ângulo crítico θ_c , a radiação sofre reflexão total na interface entre o prisma, de índice de refração elevado, n_1 , e o ar ou a amostra, de índice de refração menor, n_2 .

te adaptadas a análise em transmissão.

A escolha do material que constitui o prisma é um factor determinante das análises por ATR. Deve ter em conta a gama de número de ondas pretendida, o índice de refração do material, a resistência mecânica, a solubilidade na amostra e o custo. O material mais utilizado é ZnSe, de índice de refração 2.4, transparente numa larga gama de número de ondas (20000 a 454 cm^{-1}) e adequado a amostras com pH entre 5 e 9 [18]. As secções mais comuns dos cristais para ATR são em forma de paralelogramo e de trapézio.

4.4. Modo de Reflexão - Absorção (RAIRS ou IRRAS)

O modo de reflexão-absorção no IV desenvolveu-se devido à necessidade de caracterizar espécies adsorvidas em superfícies reflectoras, nomeadamente metálicas, em que a reflexão é exclusivamente especular. O trabalho teórico desenvolvido por Greenler [19] sobre a reflexão da luz em superfícies metálicas levou à compreensão do processo e à optimização das condições experimentais. Nomeadamente, a componente do campo eléctrico da radiação incidente paralela à superfície é anulada na reflexão pelo dipolo imagem criado na superfície metálica, ao passo que a componente perpendicular é reforçada, em especial para incidência rasteira (ângulo de incidência $\sim 85^\circ$). Logo, apenas esta componente interacciona com as moléculas adsorvidas sobre a superfície e por isso só os modos vibracionais com momento dipolar oscilante perpendicular à superfície são activos. Esta regra de selecção adicional, conhecida por *regra de selecção de superfícies metálicas*, limita grandemente os modos vibracionais observáveis, sendo responsável pela simplificação dos espectros obtidos em reflexão-absorção. É um método que pode ser utilizado à pressão atmosférica, para análise de filmes finos. Contudo, sempre que se pretenda analisar pequenas quantidades adsorvidas, da ordem da monocama-

Fig. 11 - Esquema de uma instalação para realização de espectroscopia IV em modo de reflexão-absorção (RAIRS), em ultra-alto-vácuo: 1- Espectrômetro FTIR; 2- caixas contendo sistemas ópticos, purgadas com ar seco e livre de CO_2 (sem este cuidado, os espectros do vapor de água e do CO_2 do ar seriam também visíveis); 3- Câmara de ultra-alto-vácuo; 4- monocristal metálico; 5- detector exterior; 6- computador; 7- impressora ou registrador.

Fig. 12 - Espectro RAIR de ácido acético adsorvido em Ru(0001): a) a baixa temperatura (113 K), após exposição da superfície a 0.02 L de ácido; b) a 133 K, após exposição da superfície a 0.05 L.

da ou inferiores, é necessário garantir a limpeza da superfície e, portanto, trabalhar em condições de ultra-alto-vácuo. Como espectro branco, utiliza-se o da superfície metálica limpa por sucessivos ciclos de bombardeamento com iões Ar^+ , oxidações ou reduções (conforme adequado) e aquecimentos a alta temperatura, para regularizar a superfície.

Na Fig. 11 mostra-se o esquema de uma instalação RAIRS existente no Centro de Química-Física Molecular, em Lisboa, para estudos de reactividade em superfícies de mono-

cristais metálicos, e que obedece a estas exigências.

Exemplos de aplicação desta técnica são os espectros de CO absorvido apresentados na Fig. 3. A reacção de decomposição do ácido acético numa superfície (0001) de um monocristal de ruténio (Fig. 12) foi também realizada por RAIRS [20].

Conclui-se que, a 113 K, para uma exposição de 0.02 L⁸, o ácido é adsorvido sem dissociação, sendo muito intensa a banda que identifica o grupo carbonilo, a $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$. Quando a adsorção ocorre a 133 K, esta banda desaparece e surge no

espectro uma banda forte a 1450 cm^{-1} , atribuída à elongação simétrica do grupo COO^- . Esta modificação no espectro indica que houve decomposição do ácido, catalisada pela superfície metálica, ficando adsorvido o ião acetato (CH_3COO^-) numa configuração bidentada, simétrica (esquematisada na Fig. 12b).

4.5. Microscopia no IV

Quando se pretende examinar amostras de muito pequenas dimensões ou detalhes de amostras como, por exemplo, impurezas, pode acoplar-se ao FTIR um microscópio de IV, que permite realizar ensaios em transmissão e em reflexão. Recolhendo espectros sucessivos em pontos distanciados de algumas décimas de micron, esta técnica torna possível realizar um "mapeamento" detalhado da amostra.

4.6. Espectroscopia IV resolvida no tempo

Utilizando detectores de IV, é hoje possível estudar a cinética de reacções rápidas e, nomeadamente, detectar intermediários. A técnica de fotólise induzida por pulso de laser com detecção no IV, esquematizada na Fig. 13, permitiu recentemente acompanhar a formação e decomposição de um intermediário ceteno numa reacção de Wolff⁹.

Após excitação da α -diazocetona (Fig. 14, I) em acetonitrilo, por

Fig. 13 - Esquema da montagem para realização da técnica de fotólise induzida por pulso de laser com detecção no IV.

Fig. 14 - (I) - estrutura da α -diazocetona; (II) - estrutura do intermediário ceteno; (A) - espectros IV resolvidos no tempo, obtidos após excitação de (I) em acetonitrilo com pulso de laser a 308 nm; (B) - dependência no tempo da absorvência a 2121 cm^{-1} para a amostra (A), mas em presença de dietilamina. (Reproduzida com autorização e por gentileza de J. C. Netto Ferreira).

um pulso de laser a 308 nm, os espectros de IV resolvidos no tempo permitiram detectar uma forte absorção a 2121 cm^{-1} . Os primeiros espectros nesta região de número de ondas mostram-se na Fig. 14A. Esta banda é característica da vibração de elongação C=C=O de um ceteno (Fig. 14, II), que se revelou estável durante cerca de 32 μs . Na presença de aminas, o seu tempo de vida é reduzido. Através da dependência no tempo da absorvência a 2121 cm^{-1} , que se mostra na Fig. 14B, foi possível estudar a cinética da reacção deste intermediário com dietilamina [21].

5. CONCLUSÃO

Apesar de antiga e de utilização rotineira em qualquer laboratório de síntese ou de análises, a espectroscopia de IV está ainda em franco desenvolvimento. Nos anos

80 revelou-se como técnica de caracterização de filmes e de moléculas adsorvidas em superfícies e nos anos 90 como técnica de estudo de cinéticas rápidas.

Os espectrómetros evoluem todos os dias e os pacotes de *software* disponíveis no mercado permitem o tratamento rápido de resultados e a comparação com bibliotecas de espectros vibracionais.

A apresentação dos métodos experimentais não poderia ser exaustiva, mas uma boa revisão dos métodos usados modernamente em espectroscopia IV pode encontrar-se na Ref. 22, Capítulos 2 e 3.

AGRADECIMENTOS:

Agradece-se à Eng^a Ana Rosa Garcia a obtenção dos espectros das Figuras 2 e 5 propositadamente para

este artigo e a colaboração na execução das Figuras. Ao Prof. Gaspar Martinho, às Eng.^{as} Ana Rosa Garcia e Alexandra Fidalgo agradece-se a leitura atenta e crítica do manuscrito.

* Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, I.S.T. - Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

REFERÊNCIAS

1. W. Herschel, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **90** (1800), 284.
2. W. Abney e E. R. Festing, *Phil. Trans.*, **172** (1882), 887.
3. N. Sheppard, H. A. Willis e J. C. Rigg, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985), 105.
4. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 4th Ed., McGraw-Hill, Inc., Singapore, 1995.
5. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, Inc, New York, 1955.
6. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, Princeton, 1945.
7. J. J. C. Teixeira Dias, *Espectroscopia Molecular - Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
8. G. Davidson, *Group Theory for Chemists*, MacMillan Physical Science Series, Hong Kong, 1991.
9. L. J. Bellamy (Ed.), *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Vols 1 e 2, Chapman and Hall, London, 1980.
10. W. D. Perkins, *J. Chem. Ed.*, **64** (1987), A269.
11. J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, Bath, 1996.
12. M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Ed.*, **67** (1990), 757.
13. J. M. G. Martinho, *Química*, **52** (1994), 44.
14. L. F. Vieira Ferreira, J. C. Netto Ferreira, A. S. Oliveira e S. M. Brito Costa, *Química*, **60** (1996), 50.

15. P. Kubelka e F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12** (1931), 593.

16. L. M. Ilharco, A. R. García, J. Lopes da Silva e L. F. Vieira Ferreira, *Langmuir*, **13** (1997), 4126.

17. Z. Krivácsy e J. Hlavay, *Talanta*, **42** (1995), 613.

18. *The Complete Guide to FTIR*, SPECTRA TECH Inc, 1993.

19. R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 310; *Ibid*, **50** (1969), 1963.

20. A. R. García, J. Lopes da Silva e L. M. Ilharco, submetido à *Surface Science*.

21. N. Camara de Lucas, J. C. Netto-Ferreira, J. Andraos, J. Luszyk, B. D. Wagner e J. C. Scaiano, *Tetrahedron Letters*, **38** (1997), 5147.

22. D. L. Andrews (Ed.), *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.

NOTAS

¹ Em número de ondas: $\bar{\nu} = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}$

² Entende-se por massa reduzida do sistema de dois átomos a grandeza $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, onde m_i representa a massa atômica do átomo i .

³ Mais frequentemente, esta energia é expressa em unidades de número de ondas, G_v :

$$G_v = (v+1/2) \bar{\nu} - (v+1/2)^2 \bar{\nu} x_e.$$

⁴ Em número de ondas: $G_{v+1} - G_v = \bar{\nu} [1 - 2x_e(v+1)]$.

⁵ Em rigor, apenas para o oscilador harmónico o ramo Q é centrado na frequência fundamental.

⁶ Entende-se por operação de simetria uma transformação realizada sobre a molécula que a deixa indistinguível da configuração de partida.

⁷ A função de Kubelka-Munk pode ser expressa por: $f(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty = k/s$, onde R_∞ é a reflectância absoluta (luz total reflectida por uma superfície por unidade de intensidade do feixe incidente), k é o coeficiente de absorção molar e s o coeficiente de dispersão molar.

⁸ Langmuir (símbolo L) é uma unidade de exposição: 1L corresponde a expor a superfície a uma pressão de 10^{-6} Torr da substância a adsorver durante 1segundo.

⁹ Reacção fotoquímica de rearranjo, que envolve a conversão de α - diazocetonas em ácidos carboxílicos e seus derivados.

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	5 500\$00
Sócio Estudante	3 000\$00
Sócio Casal	8 500\$00