

Espalhamento Raman

O efeito de espalhamento Raman difere dos espalhamentos mais comuns porque a radiação espalhada sofre variações quantizadas da frequência. Essas variações resultam de transições entre níveis de energia vibracionais que ocorrem nas moléculas em consequência do processo de polarização. A espectroscopia Raman será discutida no Capítulo 18.

6B-11 Polarização da Radiação

Usualmente a radiação consiste de um feixe de ondas eletromagnéticas no qual as vibrações estão igualmente distribuídas no meio de um número enorme de planos centrados ao longo do caminho do feixe. Em uma visão frontal ao caminho, um feixe de radiação monocromática pode ser considerado como um conjunto infinito de vetores elétricos que flutuam em comprimento desde zero até uma amplitude máxima A . A Figura 6-11b mostra uma vista frontal do feixe desses vetores, em vários instantes, durante a passagem de uma onda de radiação monocromática através de um ponto fixo no espaço.

A Figura 6-12a mostra uma pequena parte dos vetores desenhados na Figura 6-11b no instante que a onda está no seu máximo. Os vetores em qualquer plano, por exemplo XY , como mostrado na Figura 6-12a, podem ser decompostos em dois componentes mutuamente perpendiculares AB e CD , como mostrado na Figura 6-12b. Se os dois componentes para todos os planos mostrados na Figura 6-12a forem combinados, a resultante terá a aparência mostrada na Figura 6-12c. A remoção de um dos dois planos de vibração resultantes na Figura 6-12c produz um feixe que é *plano-polarizado*. O vetor elétrico resultante de um feixe plano-polarizado ocupará um único plano no espaço. A Figura 6-11c mostra uma vista frontal ao feixe de radiação plano-polarizada em vários intervalos de tempo.

Radiação eletromagnética plano-polarizada é produzida por algumas fontes de energia radiante. Por exemplo, ondas de rádio emanando de uma antena e as microondas produzidas por um tubo klystron são ambas plano-polarizadas. A radiação visível e ultravioleta resultantes da relaxação de

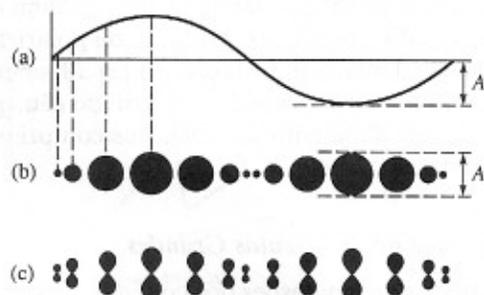


Figure 6-11 Radiação não-polarizada e plano-polarizada: (a) vista da seção transversal de um feixe de radiação monocromática, (b) vistas frontais sucessivas do feixe de radiação em (a) se esta for não-polarizada, (c) vistas frontais sucessivas ao feixe de radiação em (a) se esta for plano-polarizada no eixo vertical.

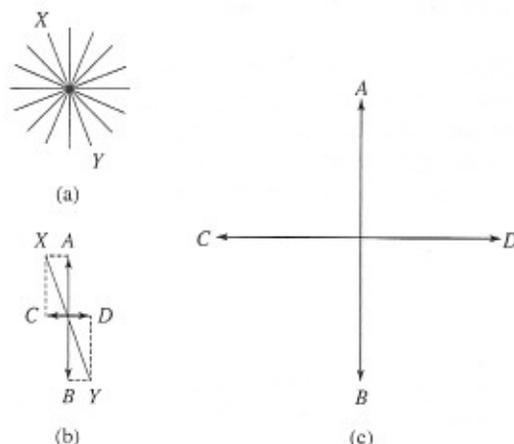


Figura 6-12 (a) Alguns dos vetores campo elétrico de um feixe propagando-se perpendicularmente à página. (b) A decomposição de um vetor no plano XY em dois componentes mutuamente perpendiculares. (c) A resultante quando todos os vetores foram decompostos (sem escala).

um único átomo ou molécula excitados também é polarizada, mas um feixe de radiação de tais fontes não é polarizado uma vez que é constituído de um número enorme de trens de ondas individuais produzidos por um igual número de eventos atômicos ou moleculares. O plano de polarização dessas ondas individuais é aleatório e, dessa forma, suas polarizações individuais desaparecem.

A radiação polarizada ultravioleta e visível é produzida pela passagem da radiação através de meios que seletivamente absorvem, refletem ou refratam a radiação que vibra em um único plano.

6C PROPRIEDADES MECÂNICO-QUÂNTICAS DA RADIAÇÃO

Quando a radiação eletromagnética é emitida ou absorvida, ocorre uma transferência permanente de energia no objeto emissor ou no meio absorvente. Para descrever esse fenômeno, é necessário entender a radiação eletromagnética não como uma coleção de ondas mas sim como uma corrente de partículas discretas chamadas *fótons* ou *quanta*. A necessidade de um modelo de partícula para a radiação surge como consequência da descoberta do efeito fotoelétrico no final do século dezenove.

6C-1 O Efeito Fotoelétrico

A primeira observação do efeito fotoelétrico foi feita em 1887 por Heinrich Hertz, que relatou que uma centelha saltava mais rapidamente entre duas esferas, carregadas quando suas superfícies eram iluminadas. No período decorrido entre a primeira observação do efeito e a sua explicação teórica feita por Einstein em 1905, muitos estudos importantes do efeito fotoelétrico foram realizados empregando-

se um dispositivo que conhecemos hoje como fototubo a vácuo. A explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico foi ao mesmo tempo simples e elegante, mas muito a frente do seu tempo, de forma que não foi universalmente aceita até 1916, quando os estudos sistemáticos de Millikan confirmaram as conclusões teóricas de Einstein em todos os seus detalhes.

A Figura 6-13 mostra um esquema de um circuito de um fototubo similar àquele usado por Millikan para estudar o efeito fotoelétrico. A superfície de um grande *fotocátodo* do lado esquerdo é normalmente recoberta com um metal alcalino ou um de seus compostos, embora outros metais possam ser usados. Quando uma radiação monocromática incide sobre o fotocátodo, elétrons de sua superfície são emitidos com energias cinéticas situadas em uma determinada faixa. Contanto que a voltagem V aplicada entre o ânodo e o cátodo seja positiva, os elétrons são transportados da esquerda para a direita através do fototubo para produzir uma corrente I no circuito. Quando a voltagem através do fototubo é ajustada para que o ânodo seja ligeiramente negativo com respeito ao cátodo, os fotoelétrons são repelidos pelo ânodo e a fotocorrente decresce como esperado. Neste ponto do experimento, entretanto, alguns dos elétrons têm energia cinética suficiente para sobrepassar o potencial negativo aplicado ao ânodo, e uma corrente ainda é observada.

Esse experimento pode ser repetido com fototubos nos quais os fotocátodos são recobertos com diferentes materiais. Em cada experimento, a fotocorrente é medida como uma função da voltagem aplicada e a voltagem V_0 , na qual a fotocorrente torna-se precisamente igual a zero, é obtida. A voltagem negativa na qual a fotocorrente é zero é chamada de *potencial de corte* ou *potencial frenador*. Ela corresponde ao potencial no qual os elétrons mais energéticos do cátodo são repelidos pelo ânodo. Se multiplicarmos o potencial de corte pela carga do elétron, $e = -1,60 \times 10^{-19}$ coulombs, teremos a medida da energia cinética, em joules, dos elétrons mais energéticos emitidos. Quando esse experimento é repe-

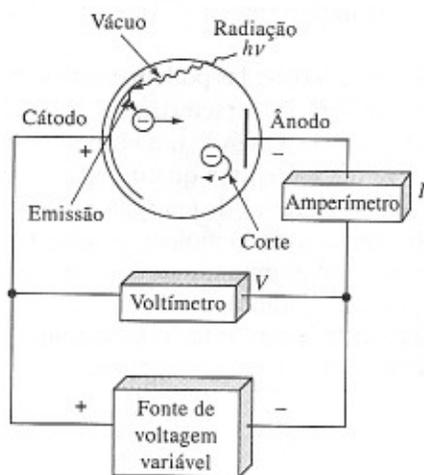


Figura 6-13 Dispositivo para estudo do efeito fotoelétrico.

tido para várias frequências da luz monocromática, os seguintes resultados são observados:

1. Quando luz de frequência constante é focalizada no ânodo com baixo potencial negativo aplicado, a fotocorrente é diretamente proporcional à intensidade da radiação incidente.
2. A magnitude do potencial de corte depende da frequência da radiação que incide no fotocátodo.
3. O potencial de corte depende da composição química da cobertura do fotocátodo.
4. O potencial de corte é independente da intensidade da radiação incidente.

Essas observações sugerem que a radiação eletromagnética é uma forma de energia que libera elétrons de uma superfície metálica e fornece a esses elétrons energia cinética suficiente para que eles viajem para o eletrodo carregado negativamente. Além disso, o número de fotoelétrons liberados é proporcional à intensidade do feixe incidente.

Os resultados desses experimentos são mostrados na Figura 6-14, na qual a energia cinética máxima, ou energia de corte eV_0 , do fotoelétron é colocada em gráfico contra a frequência para superfícies do fotocátodo recobertas com potássio, sódio e cobre. Outras superfícies fornecem gráficos com inclinações idênticas, h , mas com interceptos diferentes, ω . Os gráficos na Figura 6-14 são descritos pela equação

$$eV_0 = h\nu + \omega \quad (6-16)$$

Nessa equação, a inclinação h é a constante de Planck, que é igual a $6,6254 \times 10^{-34}$ joule segundo, e o intercepto ω é a *função trabalho*, uma constante que é característica da superfície do material. Aproximadamente uma década antes do trabalho de Millikan que levou ao desenvolvimento da Equação 6-16, Einstein tinha proposto uma relação entre a frequência da luz ν e a energia E como mostrado na sua, agora famosa, equação

$$E = h\nu \quad (6-17)$$

Substituindo a equação de Einstein na Equação 6-16 e rearranjando, obtemos:

$$E = h\nu = eV_0 + \omega \quad (6-18)$$

Essa equação mostra que a energia de um fóton incidente é igual à energia cinética do fotoelétron ejetado mais a energia requerida para ejetar o fotoelétron da superfície irradiada.

O efeito fotoelétrico não pode ser explicado por um modelo de ondas mas, em vez disso, requer um modelo quântico no qual a radiação é vista como um fluxo de pacotes de energia discretos, ou fótons. Por exemplo, os cálculos indicam que nenhum elétron poderia adquirir energia suficiente para ejeção se a radiação incidente na superfície estivesse uniformemente distribuída sobre toda a face do eletrodo como ocorre em um modelo ondulatório; nenhum elétron poderia acumular de forma tão rápida energia suficiente para gerar as correntes observadas quase que instantaneamente. Assim, é necessário assumir que a energia não está uniformemente distribuída sobre toda a frente de onda mas sim está concentrada em pacotes de energia.

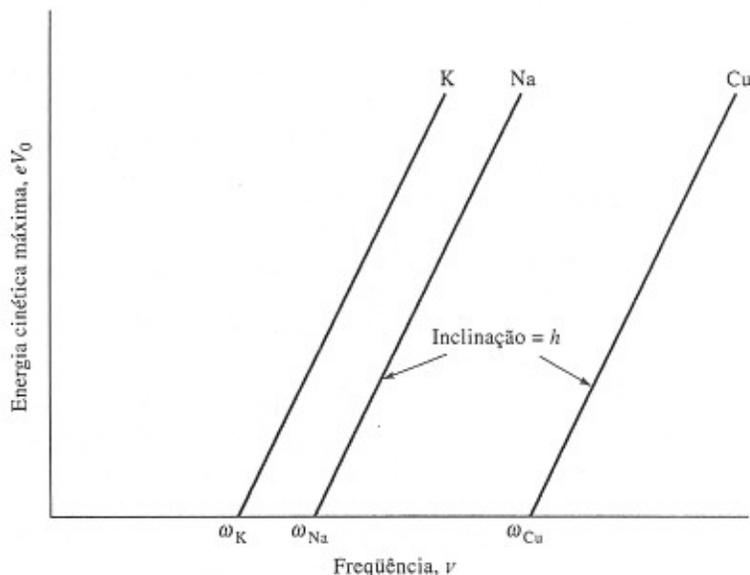


Figura 6-14 Energia cinética máxima dos fotoelétrons emitidos a partir de três superfícies metálicas em função da frequência da radiação.

A Equação 6-18 pode ser expressa em termos de comprimento de onda pela substituição da Equação 6-2, isto é,

$$E = h \frac{c}{\lambda} = eV_0 - \omega \quad (6-19)$$

Observe que, apesar da energia do fóton ser diretamente proporcional à frequência, é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

EXEMPLO 6-3

Calcule a energia de (a) um fóton de raios X de 5,3 Å e (b) um fóton de radiação visível de 530 nm.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$(a) \quad E = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{5,30 \text{ Å} \times (10^{-10} \text{ m/Å})} = 3,75 \times 10^{-16} \text{ J}$$

A energia da radiação na região dos raios X é expressa comumente em elétron-volts, a energia adquirida por um elétron que foi acelerado por um potencial de um volt. Na tabela de conversão da contracapa deste livro, vemos que $1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$.

$$E = 3,75 \times 10^{-16} \text{ J} \times (6,24 \times 10^{18} \text{ eV/J}) = 2,34 \times 10^3 \text{ eV}$$

$$(b) \quad E = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{5,30 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m/nm})} = 3,75 \times 10^{-19} \text{ J}$$

A energia da radiação na região visível é sempre expressa em kJ/mol em vez de kJ/fóton para auxiliar a discussão das relações entre energia dos fótons absorvidos e a energia das ligações químicas.

$$E = 3,75 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{fóton}} \times \frac{(6,02 \times 10^{23} \text{ fótons})}{\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} = 226 \text{ kJ/mol}$$

6C-2 Estados Energéticos das Espécies Químicas

A teoria quântica foi primeiramente proposta em 1900 por Max Planck, um físico alemão, para explicar as propriedades da radiação emitida por corpos aquecidos. A teoria foi posteriormente estendida para racionalizar outros tipos de processos de emissão e absorção. A teoria quântica inclui dois postulados importantes:

1. Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades definidas de energia. Quando uma espécie altera seu estado, absorve ou emite uma quantidade de energia *exatamente* igual à diferença de energia entre os estados.
2. Quando átomos, íons ou moléculas absorvem ou emitem radiação ao efetuar uma transição de um estado de energia para outro, a radiação de frequência ν ou de comprimento de onda λ está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados pela equação

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6-20)$$

onde E_1 é a energia do estado mais alto e E_0 é a energia do estado mais baixo. Os termos c e h são a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente.

Para átomos ou íons no estado elementar, a energia de um dado estado provém do movimento dos elétrons em torno do núcleo positivamente carregado. Como consequência, os vários estados energéticos são chamados de *estados eletrônicos*. Além de apresentarem estados eletrônicos, as moléculas também apresentam *estados vibracionais* quantizados que estão associados à energia das vibrações interatômicas e *estados rotacionais* quantizados que provêm da rotação das moléculas em torno de seus centros de gravidade.

O estado de menor energia de um átomo ou molécula é o *estado fundamental*. Os estados de energia mais altos são os *estados excitados*. Geralmente, à temperatura ambiente, as espécies químicas estão em seus estados fundamentais.

6C-3 Emissão de Radiação

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons. A excitação pode ser produzida por uma grande variedade de formas, incluindo (1) bombardeamento

com elétrons, ou outra partícula elementar, que geralmente leva à emissão de radiação X; (2) exposição a uma corrente elétrica ca, uma centelha ou ao calor de uma chama, um arco ou um forno, que produz radiação ultravioleta visível ou infravermelha; (3) irradiação com um feixe de radiação eletromagnética, com produção de radiação fluorescente; uma reação química exotérmica que produz quimiluminescência.

A radiação de uma fonte excitada é convenientemente caracterizada por meio do *espectro de emissão*, que normalmente toma a forma de um gráfico de potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou frequência. A Figura 6-15 ilustra um espectro de emissão típico, que foi obtido pela aspiração de uma solução de salmoura em uma chama oxihidrogênica. Três tipos de espectros são evidentes na figura: *linhas*, *bandas* e *contínuo*. O espectro de linhas é composto por uma série de picos estreitos e bem-definidos gerados pela excitação de átomos individuais. O espectro de bandas consiste de muitos grupos de linhas tão próximas que não são completamente resolvidas. Finalmente, a porção contínua do espectro é responsável pelo aumento da radiação de fundo que ocorre acima de 350 nm. Os espectros de linha são superpostos a este contínuo. A descrição da origem do contínuo está na página 131.

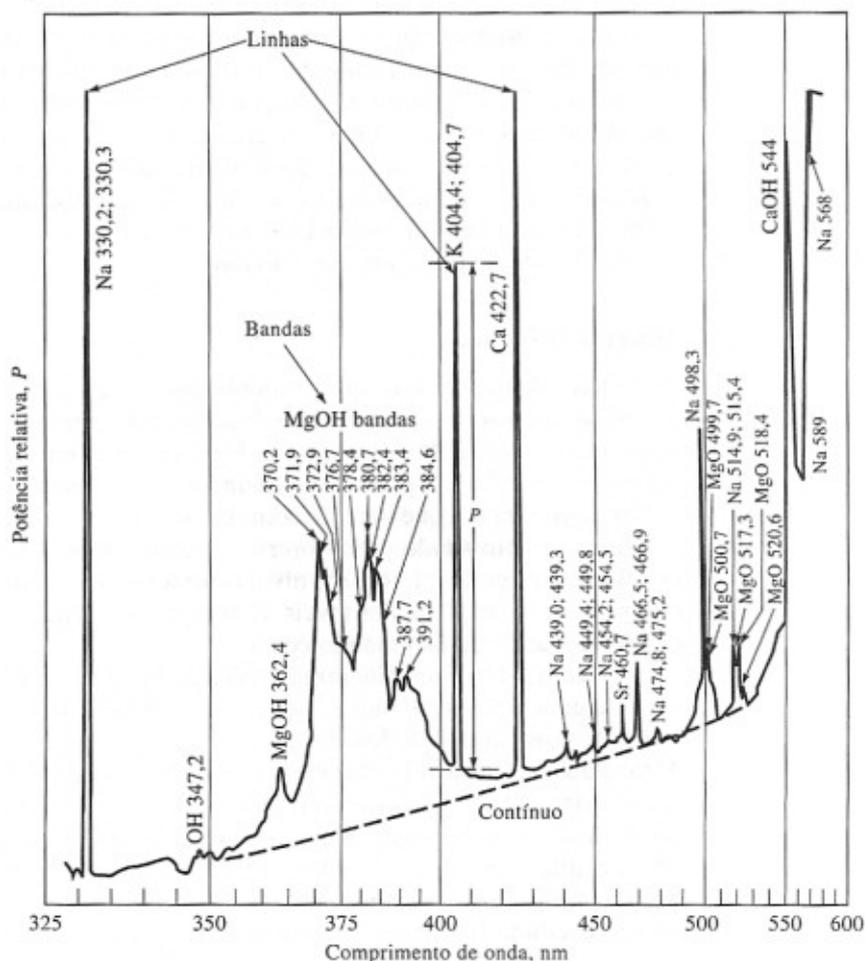


Figura 6-15 Espectro de emissão de uma solução salina obtido com uma chama oxihidrogênica (O_2+H_2) (F. Hermann and C. T. J. Alkemade, Chemical Analysis by Flame Photometry, 2a. ed., p. 484. New York: Interscience, 1963; com permissão)

A Figura 6-16 é um espectro de emissão de raios X, produzido por uma amostra de molibdênio, bombardeada por um feixe de elétrons energéticos. Observe que, na Figura 6-16, existe também a superposição do espectro de linhas com um contínuo. A origem deste contínuo está descrita na Seção 12A-1.

Espectro de Linhas

Os espectros de linhas nas regiões visível e ultravioleta são produzidos quando espécies irradiantes são partículas atômicas individuais que estão bem separadas, em fase gasosa. As partículas individuais no gás comportam-se independentemente uma das outras, e o espectro consiste de uma série de linhas estreitas com larguras de cerca de 10^{-4} Å. Na Figura 6-15, estão identificadas linhas para sódio, potássio, estrôncio e cálcio na fase gasosa.

O diagrama de níveis de energia na Figura 6-17a mostra a fonte de duas das linhas de um espectro de emissão típico para um elemento. A linha horizontal E_0 corresponde ao estado de energia mais baixo de um átomo, ou estado fundamental. As linhas horizontais chamadas E_1 e E_2 são dois níveis de energia eletrônica mais altos das espécies. Por exemplo, o único elétron mais externo no estado fundamental do átomo de sódio está localizado no orbital 3s. O nível de energia E_1 representa então a energia do átomo quando este elétron foi promovido para o estado 3p pela absorção de energia térmica, elétrica ou radiante. A promoção está indicada pela flecha ondulada menor, à esquerda da Figura 6-17a. Após, talvez, 10^{-8} s, o átomo retorna ao estado fundamental, emitindo um fóton cuja frequência e comprimento de onda são dados pela Equação 6-20

$$\nu_1 = (E_1 - E_0)/h$$

$$\lambda_1 = hc/(E_1 - E_0)$$

Esse processo de emissão está ilustrado pelas setas retas do lado direito da Figura 6-17a.

Para o átomo de sódio, E_2 na Figura 6-17a corresponde ao estado mais energético 4p, a radiação emitida resultante λ_2 aparece a um comprimento de onda menor, ou a uma fre-

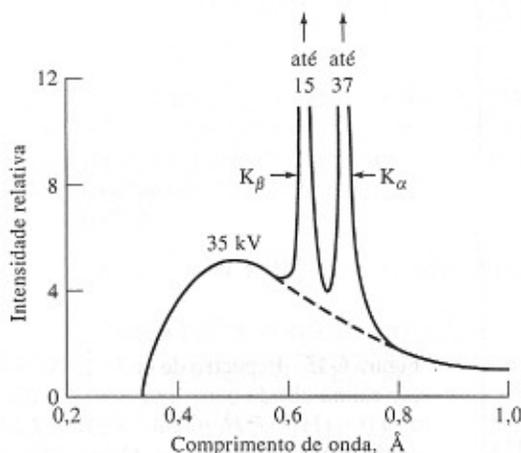


Figura 6-16 Espectro de emissão de raios X do molibdênio metálico.

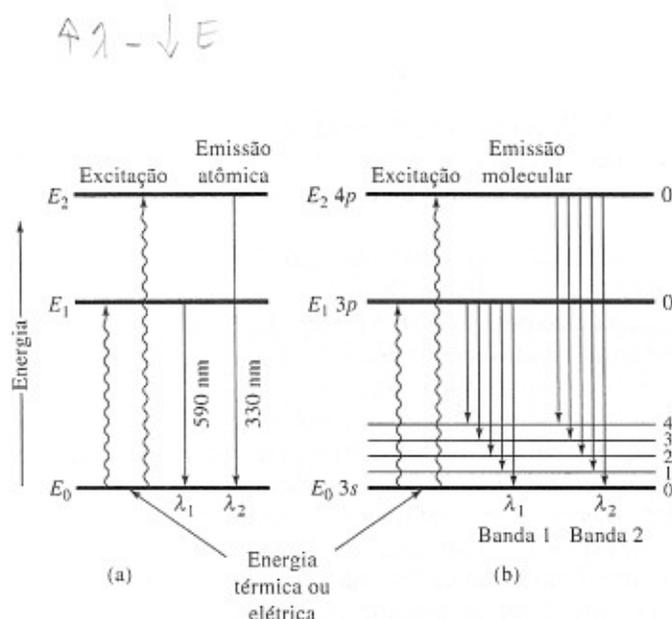


Figura 6-17 Diagrama de níveis de energia para (a) um átomo de sódio, mostrando a origem do espectro de linhas; e (b) para uma molécula simples, mostrando a origem de uma banda no espectro.

quência maior. A linha em torno de 330 nm na Figura 6-15 é resultado dessa transição; a transição 3p para 3s produz a linha próxima a 590 nm.

As linhas do espectro de raios X são também produzidas por transições eletrônicas. Neste caso, entretanto, os elétrons envolvidos são aqueles dos orbitais mais internos. Assim, em contraste com as emissões ultravioleta e visível, o espectro de raios X para um elemento é independente de seu ambiente. Por exemplo, o espectro de emissão para o molibdênio é o mesmo independentemente da amostra excitada ser o molibdênio metálico, o sulfeto de molibdênio sólido, o hexafluoreto de molibdênio gasoso ou uma solução aquosa de um complexo aniônico do metal.

Espectro de Bandas

O espectro de bandas é freqüentemente encontrado quando radicais gasosos ou pequenas moléculas estão presentes nas fontes espectrais. Por exemplo, na Figura 6-15, as bandas indicadas como OH, MgOH e MgO consistem de uma série de linhas próximas e que não são completamente resolvidas pelo instrumento usado para obter o espectro. As bandas são provenientes de numerosos níveis vibracionais quantizados que se superpõem aos níveis de energia eletrônica do estado fundamental de uma molécula.

A Figura 6-17b é um diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula e mostra seu estado fundamental E_0 e dois de seus vários estados eletrônicos excitados, E_1 e E_2 . Alguns dos muitos níveis vibracionais associados com o estado fundamental também são mostrados. Os estados vibracionais associados com os dois estados excitados foram omitidos porque o tempo de vida de um estado excitado vibracional é muito curto se comparado com o de um estado eletrônico excitado (cerca de 10^{-15} contra 10^{-8} s). Uma consequência dessa enorme diferença de tempo de vida é que,

quando um elétron é excitado para um nível vibracional mais alto de um estado eletrônico, a relaxação para o nível vibracional mais baixo desse estado ocorre antes que a transição eletrônica para o estado fundamental possa ocorrer. Por essa razão, a radiação produzida pela excitação elétrica ou térmica de espécies poliatômicas quase sempre resulta de uma transição *do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado* para um dos muitos níveis vibracionais do estado fundamental.

O mecanismo pelo qual uma espécie excitada vibracionalmente relaxa para o estado eletrônico mais próximo envolve a transferência de seu excesso de energia para outros átomos do sistema através de uma série de colisões. Como relatado, esse processo ocorre com enorme velocidade. A relaxação de um estado eletrônico para outro pode ocorrer também por transferência de energia colisional, mas a velocidade desse processo é mais lenta, de forma que a relaxação pela liberação de fótons é favorecida.

O diagrama de níveis de energia da Figura 6-17b ilustra o mecanismo pelo qual duas bandas de radiação, que consistem de cinco linhas pouco espaçadas, são emitidas por uma molécula excitada por energia térmica ou elétrica. Para uma molécula real, o número de linhas individuais é muito maior porque, além dos numerosos estados vibracionais, uma grande quantidade de estados rotacionais poderia estar a eles superposta. As diferenças de energia entre os níveis rotacionais é talvez uma ordem de grandeza menor que a dos estados vibracionais. Assim, a banda de uma molécula real deveria ser composta de muito mais linhas que as que mostramos na Figura 6-17b, e essas linhas deveriam estar muito mais próximas.

Espectro Contínuo

Como mostrado na Figura 6-18, um espectro contínuo verdadeiro é produzido quando sólidos são aquecidos até a incandescência. Essa classe de radiação térmica, que é chamada de *radiação do corpo negro*, é característica da temperatura da superfície emissora, e não do material que compõe esta superfície. A radiação do corpo negro é produzida por inúmeras oscilações de átomos e moléculas, no estado sólido, excitados por energia térmica. Observe que os picos de energia na Figura 6-18 se deslocam para comprimentos de onda menores com o aumento da temperatura. Fica claro que são necessárias temperaturas muito altas para que uma fonte termicamente excitada emita uma fração considerável de sua energia como radiação ultravioleta.

Como observado anteriormente, parte da radiação contínua de fundo exibida no espectro de chama, mostrado na Figura 6-15, é provavelmente emissão térmica das partículas incandescentes na chama. Observe que essa radiação de fundo diminui rapidamente quando se aproxima da região ultravioleta.

Sólidos aquecidos são fontes importantes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo nos instrumentos analíticos.

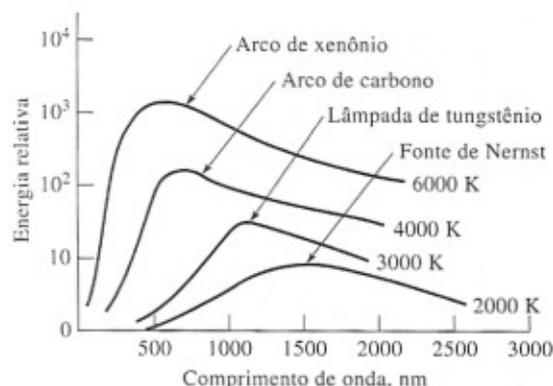


Figura 6-18 Curvas da radiação do corpo negro.

6C-4 Absorção da Radiação

Quando a radiação atravessa uma camada de um sólido, líquido ou gás, algumas frequências são seletivamente removidas pela *absorção*, um processo no qual a energia eletromagnética é transferida para átomos, íons ou moléculas que compõem a amostra. A absorção promove essas partículas de seu estado normal à temperatura ambiente, ou estado fundamental, para um ou mais estados excitados de maior energia.

De acordo com a teoria quântica, átomos, íons ou moléculas têm somente um número limitado de níveis de energia discretos. Para que a absorção da radiação ocorra, a energia do fóton de excitação deve ser *exatamente* igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado da amostra absorvedora. Uma vez que essa diferença de energia é única para cada espécie, um estudo das frequências da radiação absorvida fornece um meio de caracterizar os constituintes de uma amostra de matéria. Para isso, determina-se experimentalmente um gráfico da absorvância em função do comprimento de onda, ou da frequência (*absorvância* é uma medida do decréscimo na potência radiante, definida na Equação 6-32 na Seção 6D-2). Um espectro de absorção típico é mostrado na Figura 6-19.

O exame dos quatro gráficos da Figura 6-19 revela que o espectro de absorção varia muito na sua aparência: alguns são constituídos por numerosos picos estreitos, enquanto outros consistem de curvas contínuas e largas. Em geral, a natureza de um espectro é influenciada por variáveis, tais como complexidade, estado físico e vizinhanças da espécie absorvedora. Mais significativo, entretanto, são as diferenças entre os espectros de absorção para moléculas e para átomos.

Absorção Atômica

A passagem de radiação visível ou ultravioleta policromática através de um meio constituído de partículas monoatômicas, como mercúrio ou sódio gasosos, provoca a absorção de algumas frequências bem-definidas (veja a Figura 6-19). A relativa simplicidade desses espectros é devido ao peque-