



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

---

---

**Hugo Miguel dos Santos Deróide**

**Estudo da espectroscopia no infravermelho via  
transformada de Fourier e dos métodos de  
transmitância e refletância**

Orientador: Prof. Me. Robson Ferrari Muniz

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Francielle Sato

Maringá - PR, Fevereiro de 2016.

---

---



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências exatas

Departamento de Física

---

---

**Estudo da espectroscopia no infravermelho via  
transformada de Fourier e dos métodos de  
transmitância e refletância**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Departamento de Física da Universidade Estadual de  
Maringá.

Orientador: Prof. Me. Robson Ferrari Muniz

Coorientadora: Prof. Dra. Francielle Sato

Acadêmico: Hugo Miguel dos Santos Deróide

RA: 63114

Maringá - PR, Fevereiro de 2016.

---

---

## Resumo

Este trabalho teve como propósito apresentar conceitos referentes ao estudo vibracional das moléculas, bem como das técnicas empregadas na análise composicional e estrutural dos materiais. Em particular, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre os modelos e aproximações consideradas no movimento de uma molécula diatômica e, portanto sobre os conceitos envolvidos na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Do ponto de vista técnico-experimental, abordamos o desenvolvimento e aplicações de equipamentos empregados na espectroscopia, em particular os espectrofotômetros e interferômetros. Fundamentamos as vantagens de utilizar a espectroscopia via transformada de Fourier, em relação aos dos primeiros espectrômetros de infravermelho de dispersão. De acordo com o tipo de amostra e do estado físico em que ela se encontra, diferentes métodos experimentais de espectroscopia de infravermelho podem ser aplicados. Nesse sentido, damos ênfase aos métodos de transmissão e de alguns casos particulares de refletância.

Palavras Chave: Espectroscopia, infravermelho, métodos de transmissão e refletância.

## Sumário

	<b>Página</b>
<b>Introdução.....</b>	<b>4</b>
<b>Conceitos e aspectos gerais.....</b>	<b>7</b>
<b>Vibração das moléculas diatômicas.....</b>	<b>7</b>
<b>Modelo Clássico.....</b>	<b>7</b>
<b>Modelo Quântico.....</b>	<b>11</b>
<b>Regra de Seleção.....</b>	<b>16</b>
<b>Espectrômetros de FTIR.....</b>	<b>18</b>
<b>Interferômetro de Michelson.....</b>	<b>19</b>
<b>Transformada de Fourier.....</b>	<b>21</b>
<b>Métodos de Transmissão.....</b>	<b>22</b>
<b>Líquidos e Soluções.....</b>	<b>23</b>
<b>Sólidos.....</b>	<b>26</b>
<b>Gases.....</b>	<b>27</b>
<b>Métodos de Refletância.....</b>	<b>28</b>
<b>Espectroscopia de Refletância Total Atenuada.....</b>	<b>29</b>
<b>Espectroscopia de Refletância Especular.....</b>	<b>30</b>
<b>Espectroscopia de Refletância Difusa.....</b>	<b>31</b>
<b>Considerações Finais.....</b>	<b>33</b>
<b>Referências.....</b>	<b>34</b>

## 1. Introdução

Há menos de um século, devido às limitações inerentes do entendimento da interação radiação-matéria e das restrições de técnicas experimentais da época, informações químicas e físicas sobre os átomos e suas ligações eram substantivamente restritas. Ao longo dos últimos anos, o esforço desempenhado no entendimento da estrutura molecular tem se mostrado de interesse efetivo da comunidade científica. Nesse sentido, compreender os conceitos acerca das moléculas, das ligações químicas entre átomos, bem como sua interação com algum tipo de radiação, continua despertando a atenção de muitos estudiosos. Muito do que se sabe atualmente é resultado de estudos iniciais nesse domínio. Entre os feitos dessas investigações está o desenvolvimento de técnicas experimentais capazes de fornecer informações intrínsecas sobre vários fenômenos que ocorrem no nível energético das moléculas, ou seja, níveis vibracionais. Entre algumas técnicas, as que mais chamam a atenção é a Espectroscopia Raman e a Espectroscopia de Infravermelho (IR)<sup>1</sup>. Ambas tiveram papel crucial na compreensão do movimento vibracional das moléculas e atualmente são utilizadas em diversas áreas científicas e industriais <sup>[1-4]</sup>.

O campo da física voltado para o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria é chamado de espectroscopia. Cada comprimento de onda carrega consigo um valor de energia diferente, ao relacionarem-se com a matéria, interações específicas são observadas. Com a análise dos espectros moleculares e atômicos que constituem essa interação, pode-se caracterizar o material pesquisado. É possível conseguir diversas informações a respeito da estrutura molecular e das propriedades químicas.

O astrônomo Friedrich William Herschel descobriu a radiação infravermelha como a primeira região não visível do espectro eletromagnético em 1800<sup>[4]</sup>. Em 1923 o espalhamento inelástico da luz foi previsto pelo físico teórico austríaco Adolf Smekal (1895-1959), porém só foi descoberto experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970).

O efeito Raman chamou a atenção dos físicos rapidamente, e em 1934 Placzek publicou sua obra fundamental sobre o assunto, entretanto os trabalhos experimentais nessa época eram restritos apenas a obtenção e comparação de espectros e à atribuição das frequências aos modos vibracionais.

---

<sup>1</sup> Do inglês, *infrared*.

Para a espectroscopia no infravermelho, damos um salto até meados da década de 1960, quando com surgimento dos espectrômetros interferométricos baseados em transformada de Fourier sua tecnologia teve grande avanço. Os antigos instrumentos dispersivos eram muito lentos se comparados com os instrumentos interferométricos, enquanto os espectros para os primeiros eram obtidos de forma consideravelmente lenta, os últimos permitiam obter uma vasta região espectral de uma única vez, rapidamente.

Muitas vezes, cálculos envolvidos em situações de fenomenologia matemática mais complexa, como a transformada de Fourier, envolvem problemas e soluções um tanto quanto não triviais. Sendo assim, técnicas da computação à análise fazem-se extremamente útil e necessário na obtenção dos resultados. Um feito que colaborou para o progresso na espectroscopia vibracional foi o desenvolvimento dos computadores. Eles auxiliam não só no processamento de conversão do sinal, mas também na execução experimental, com o uso de suportes lógicos (*software*) para controle dos dispositivos, análise e manipulação de dados.

As posições relativas dos níveis de energia de átomos e moléculas estão relacionadas às transições observadas no espectro. Essas transições podem ser encontradas em regiões diferentes do espectro eletromagnético, de acordo com os níveis energéticos envolvidos (eletrônicos, vibracionais e rotacionais)<sup>[3-5]</sup>. Cada transição está situada numa região diferente do espectro, rotacional está na região de micro-ondas, eletrônica no ultravioleta e visível, e vibracional no infravermelho<sup>[3]</sup>.

De acordo com Sala<sup>[3]</sup>, a adição da contribuição energética dos níveis individuais da molécula, ou seja, da energia eletrônica ( $E_e$ ), vibracional ( $E_v$ ) e rotacional  $E_r$ , resulta numa energia total ( $E_t$ ), dada por:

$$E_t = E_e + E_i + E_r \quad (1)$$

A energia associada a cada contribuição possui ordem de grandeza diferente. Dessa forma, se considerarmos o problema numa primeira aproximação, esses níveis podem ser analisado individualmente.

O deslocamento periódico que os núcleos (átomos) de uma molécula sofrem é conhecido como movimento vibracional. Para se descrever um movimento de vibração, usa-se a coordenada,  $q$ , chamada de coordenada de vibração, que está relacionada com a combinação linear dos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio de cada núcleo. Enquanto as moléculas poliatômicas apresentam diversos modos vibracionais, as

moléculas diatômicas apresentam apenas um. Isto facilita a análise e o procedimento teórico. Portanto, iniciaremos o trabalho de conclusão de curso utilizando o modelo clássico para o oscilador harmônico, a fim de encontrarmos as equações de movimento a partir das leis de Newton e Hooke. Posteriormente, um resultado similar, via equação de Lagrange será considerada <sup>[2]</sup>.

Para somar informações acerca dos métodos empregados na espectroscopia IR, apresentaremos as vantagens dos espectrômetros de Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)<sup>2</sup>, em relação aos métodos de dispersão por prismas e redes de difração. E, finalmente, apresentaremos os distintos métodos de espectroscopia IR e suas, respectivas, limitações em relação a cada tipo e estado das amostras analisadas.

---

<sup>2</sup> Do inglês *Fourier Transform Infrared*.

## 2. Conceitos e aspectos gerais

### 2.1. Vibrações das moléculas diatômicas

#### 2.2.1 Modelo clássico

Antes de começarmos o estudo da vibração de moléculas diatômicas, faremos uma pequena revisão sobre o modelo de uma massa ligada a uma parede rígida por uma mola de constante elástica  $k$ .

Para um pequeno deslocamento da partícula em relação à posição de equilíbrio, haverá uma força restauradora da forma  $f = -k\Delta x$  (Lei de Hookie), onde  $\Delta x$  é o deslocamento sofrido e o sinal indica a oposição da força em relação ao movimento inicial. Comparando essa equação com a de Newton, temos:

$$f = -k\Delta x = m\Delta\ddot{x} \quad \text{ou} \quad \Delta\ddot{x} + \frac{k}{m}\Delta x = 0 \quad (2)$$

Na qual  $\Delta\ddot{x}$  é a segunda derivada de  $\Delta x$  em relação ao tempo. Esta é a equação do oscilador harmônico e tem como solução:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (3)$$

Na qual  $x_0$  é a posição de equilíbrio,  $\nu$  é a frequência de oscilação e  $\phi$  é a fase.

Substituindo  $\Delta x$  e sua segunda derivada na equação (2), temos:

$$-4\pi^2\nu^2 x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) + \frac{k}{m} x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) = 0 \quad (4)$$

que leva a equação de frequência de vibração da partícula:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5)$$

A equação (3) é solução desde que  $\nu$  satisfaça (5).

Uma forma mais elegante de resolver esse problema é através da equação de Lagrange.

Considerando as energias cinética,  $T = \frac{1}{2}m\Delta\dot{x}^2$ , e potencial,  $V = \frac{1}{2}k\Delta x^2$ , e definindo a função lagrangeana,  $L = T - V$ , podemos resolver o problema utilizando a equação de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \Delta\dot{x}} \right] - \frac{\partial L}{\partial \Delta x} = 0 \quad (6)$$

Como T depende apenas de  $\Delta\dot{x}$ , e V de  $\Delta x$ , podemos reescrever a equação da forma:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{dT}{d\Delta\dot{x}} \right] + \frac{dV}{d\Delta x} = 0 \quad (7)$$

Efetuada as derivadas indicadas, a equação fica:

$$k\Delta x + m\Delta\ddot{x} = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta\ddot{x} + \frac{k}{m}\Delta x = 0 \quad (8)$$

que a mesma equação obtida para o caso do oscilador harmônico, conseqüentemente, obtemos o mesmo valor para a frequência da (5).

Consideremos agora um modelo de molécula diatômica onde duas massas pontuais,  $m_1$  e  $m_2$ , representando os núcleos de dois átomos, são ligadas por uma mola de constante elástica  $k$ , que representa a ligação entre esses átomos (figura 1).

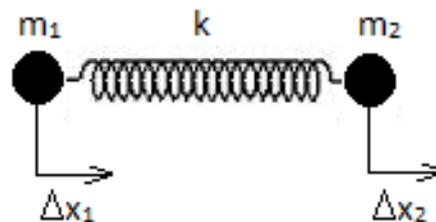


Figura 1. Representação do modelo de uma molécula diatômica <sup>[3]</sup>

Designando  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$  as coordenadas cartesianas de deslocamento para as massas  $m_1$  e  $m_2$ , respectivamente, as expressões para as energias cinética e potencial ficam:

$$T = \frac{1}{2}(m_1\Delta\dot{x}_1^2 + m_2\Delta\dot{x}_2^2) \text{ e } V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (9)$$

A equação de Lagrange deve ser escrita para cada uma das coordenadas, nos deixando com um sistema de equações:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} &= 0 \\ \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Derivando as (9) e substituindo nas (10):

$$\begin{aligned} m_1\Delta\ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) \\ m_2\Delta\ddot{x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) \end{aligned} \quad (11)$$

Supondo como soluções desse sistema de equações diferenciais as equações  $\Delta x_1 = A_1 \text{ sen}(2\pi\nu t + \phi)$  e  $\Delta x_2 = A_2 \text{ sen}(2\pi\nu t + \phi)$ ; podemos usa-las junto com suas derivadas para substituir nas equações (11), obtemos:

$$\begin{aligned} -4\pi^2\nu^2 m_1 A_1 - k(A_2 - A_1) &= 0 \\ -4\pi^2\nu^2 m_2 A_2 + k(A_2 - A_1) &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Reagrupando segundo as amplitudes:

$$\begin{aligned} (-4\pi^2\nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 &= 0 \\ -kA_1 + (-4\pi^2\nu^2 m_2 + k)A_2 &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Para este sistema de equações ter uma solução além da trivial ( $A_1 = A_2 = 0$ ), é necessário que o determinante dos coeficientes da amplitude seja igual a zero, ou seja:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2\nu^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2\nu^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

Este determinante leva a equação:

$$(4\pi^2\nu^2)[4\pi^2\nu^2m_1m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0 \quad (15)$$

cujas raízes são:

$$\nu_1=0 \text{ e } \nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

sendo  $\mu=m_1m_2/(m_1 + m_2)$  a massa reduzida.

Vamos dar um pouco de atenção agora ao significado dessas raízes; substituindo  $\nu=0$  em (13), resulta:  $kA_1 = kA_2$  ou  $A_1 = A_2$  ou ainda  $\Delta x_1=\Delta x_2$ , que é o movimento de translação do centro de massa da molécula, de modo que os átomos se movimentam com a mesma magnitude.

Substituindo o valor da segunda raiz em (13):

$$\begin{aligned} \left[-\frac{k}{\mu}m_1 + k\right]A_1 - kA_2 &= 0 \\ -kA_1 + \left[-\frac{k}{\mu}m_2 + k\right]A_2 &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Somando as duas equações, chegamos a  $-(k/\mu)(m_1A_1 + m_2A_2) = 0$ , ou, simplificando,  $A_1/A_2 = -m_2/m_1$ , que corresponde a  $\Delta x_1/\Delta x_2 = -m_2/m_1$ . Isto significa que as partículas se deslocam em direções opostas e com amplitudes inversamente proporcionais as massas, ou seja, realizam movimento vibracional.

Ainda utilizando o resultado obtido em (16), podemos mostrar que a amplitude de vibração harmônica pode assumir qualquer valor dentro de uma distribuição contínua de energia; fazendo  $q=x_1+x_2$  e  $q_0=A_1+A_2$  e partindo do potencial, temos:

$$dV = -fdq = kqdq \quad (18)$$

Portanto:

$$V = \frac{1}{2}kq^2$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} k q_0^2 \text{sen}^2(2\pi\nu_2 t + \phi) \\
 &= 2\pi^2 \nu^2 \mu q_0^2 \text{sen}^2(2\pi\nu t + \phi)
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

A energia cinética:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \frac{dx_2}{dt} \right)^2 \\
 &= \frac{1}{2} \mu \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 \\
 T &= 2\pi^2 \nu^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi\nu t + \phi)
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Como a energia total é:

$$E = T + V$$

Então:

$$E = 2\pi^2 \nu^2 \mu q_0^2 = \text{constante}$$

Ou seja, a amplitude de vibração harmônica pode possuir qualquer valor dentro de uma distribuição contínua de energia. No entanto, a mecânica quântica restringe os possíveis valores de energia para quantidades discretas e os osciladores podem estar apenas em estados de energia bem definidos. Isso nos levará a importantes diferenças entre os modelos, como veremos a seguir.

### 2.1.2. Modelo quântico

Podemos resolver o problema de outra forma, quanticamente, utilizando agora a função hamiltoniana, que representa a energia total do sistema:  $H = T + V$ . A energia cinética pode ser escrita em função do momento linear,  $p = m\dot{x}$ :

$$T = \frac{1}{2m} \cdot p^2 \tag{21}$$

Na mecânica quântica o operador correspondente ao momento linear, no caso unidimensional, é:

$$\mathbf{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (22)$$

onde  $\hbar = h/2\pi$  e  $h$  é a constante de Planck.

Podemos obter o operador energia cinética,  $\mathbf{T}$ , através de duas operações sucessivas com o operador  $\mathbf{p}$ . Para o caso da molécula diatômica, utilizando a coordenada interna  $q = \Delta r$ ; onde  $\Delta r = \Delta x_2 - \Delta x_1$ , que é a variação das distâncias de ligações químicas e dos ângulos de valência entre as ligações; e a massa reduzida  $\mu$ , teremos:

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad (23)$$

O operador energia potencial para o oscilador harmônico é:

$$V = \frac{1}{2} \cdot kq^2 \quad (24)$$

que atua na função de onde multiplicando-a por esse valor.

Com estes operadores, a equação de Schrödinger,  $\mathbf{H}\Psi = \mathbf{T}\Psi + \mathbf{V}\Psi = \mathbf{E}\Psi$ , fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{kq^2}{2} \cdot \Psi = E\Psi \quad (25)$$

ou na forma mais usual:

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot \left(E - \frac{kq^2}{2}\right) \Psi = 0 \quad (26)$$

Vamos considerar uma função de onda particular:

$$\Psi(q) = A \cdot \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (27)$$

e verificar se satisfaz a equação (26). Derivando-a duas vezes:

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} = -\alpha\Psi + \alpha^2 q^2\Psi \quad (28)$$

Passando o segundo termo de (26) para o segundo membro, podemos igualá-lo com o segundo membro de (28):

$$-\alpha + \alpha^2 q^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E + \frac{\mu k q^2}{\hbar^2} \quad (29)$$

Igualando os termos que depende de  $q^2$  e os que não dependem, temos:

$$\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E \quad (30)$$

e

$$\alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} \quad (31)$$

Substituindo (31) em (30), encontramos o autovalor:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \cdot h\nu \quad (32)$$

sendo  $\nu$  o valor da frequência para um oscilador clássico. Isto significa que se a energia tiver este valor a função de onda considera em (27) satisfaz a equação (26). A equação (32) mostra que o valor da energia para a função de onda escolhida é metade do valor clássico. Este valor representa a energia do estado fundamental do oscilador e é denominada energia do ponto zero. Estados de energia mais alta (excitados) podem ser obtidos multiplicando a função de onda considerada (27) por um polinômio em  $q$ , resultando para as funções de onda do oscilador harmônico:

$$\Psi_v(q) = N_v \cdot H_v(\sqrt{\alpha}q) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (33)$$

Em que  $N_v$  é um fator de normalização e  $H_v(\sqrt{\alpha q})$  são polinômios de Hermite. Fazendo  $x = \sqrt{\alpha q}$ , estes polinômios têm os seguintes valores em função de  $v$  (número quântico vibracional), por exemplo, para  $v$  de 0 a 5:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 14x^4 - 48x^2 + 12 \\ H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x \end{aligned}$$

Os autovalores correspondentes são dados por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu \quad (34)$$

A função de onda particular proposta em (27) corresponde a  $H_0(x) = 1$ .

Nos vários níveis, caracterizados pelo número quântico  $v$ , pode-se pensar que as moléculas estejam oscilando com mesma frequência e as amplitudes destas oscilações, para cada valor de  $v$ , seriam as responsáveis pelas diferentes energias dos níveis.

A diferença crucial, apontada anteriormente, entre o modelo clássico e o quântico é a do estado de mais baixa energia. No modelo quântico o oscilador ainda possui energia  $\frac{1}{2}h\nu_{classico}$ , energia vibracional do ponto zero; classicamente, no mínimo do poço de potencial a energia é zero. O resultado quântico é coerente com o princípio da incerteza, pois no fundo do poço a posição e a energia (zero) seriam perfeitamente determinadas, violando esse princípio.

Sendo as transições vibracionais usualmente dadas em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda), os termos de energia podem ser escritos nesta unidade:

$$G_v(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{hc} \cdot E_v = \frac{\nu}{c} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (35)$$

em que  $\omega_e = \nu/c$  é o valor clássico do número de onda do oscilador, em  $\text{cm}^{-1}$ . Embora a unidade  $\text{cm}^{-1}$  seja de número de onda, ainda é costume em espectroscopia vibracional

denominá-la como frequência, ou frequência em  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta unidade, para  $v = 0$  temos o valor de energia  $E_0 = \omega_e/2$ ; para  $v = 1$ ,  $E_1 = \frac{3}{2}\omega_e$ ; para  $v = 2$ ,  $E_2 = \frac{5}{2}\omega_e$  etc. Se ocorrer transição entre os estados consecutivos (regra de seleção  $\Delta v = \pm 1$ ), ou seja, se houver absorção ou emissão de radiação as diferenças de energia serão sempre iguais a  $\omega_e$ .

Na figura 2 estão representadas as funções de onda do oscilador harmônico (33) já normalizadas, segundo a equação:

$$\psi_v = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{1/2} H_v(\sqrt{\alpha}q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (36)$$

e os correspondentes autovalores (linhas tracejadas). O ponto em que estas linhas cortam a curva poço é o valor máximo de energia potencial para o estado vibracional considerado, definido pelo número quântico vibracional  $v$ . Observa-se que as funções com número quântico vibracional  $v$  par são as funções pares e as com  $v$  ímpar são funções ímpares. ( $f(x)$  é uma função par se  $f(x) = f(-x)$ ; se  $f(x) = -f(-x)$ , a função é ímpar.)

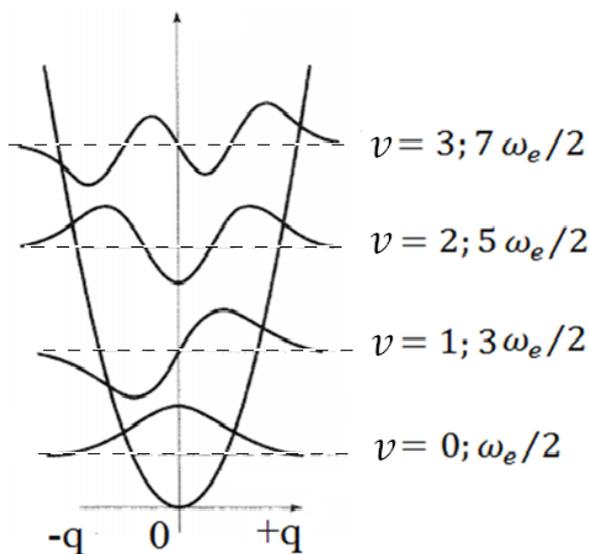


Figura 2. Funções de onda do oscilador harmônico.<sup>[8]</sup>

Obtidos os níveis de energia, precisamos determinar as condições para que ocorra transição entre os estados correspondentes, isto é, obter as regras de seleção do oscilador harmônico.

## 2.2. Regra de Seleção

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica a de oscilação do dipolo. Assim, se o momento de dipolo  $\mu$  (ou um de seus componentes) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear; quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação. Para moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação,  $q$ . Portanto, podemos expandir o momento de dipolo em série de Taylor da coordenada  $q$  para cada um dos componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$ , ou em forma condensada:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (37)$$

onde  $\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Para pequenos deslocamentos em relação a esta posição, podemos desprezar os termos de ordem mais alta. A condição de variação do momento de dipolo com a vibração, para haver absorção no infravermelho, implica em  $(d\mu/dq)_0 \neq 0$  pelo menos para um dos componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$ .

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$ , onde  $m$  e  $n$  são estados genéricos, é descrita pelo momento de transição do dipolo:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (38)$$

ou pelos componentes:

$$(\mu_x)_{mn} = \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau$$

O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores dessas integrais determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição  $|\mu_{mn}|^2$  (ou a soma dos quadrados dos componentes). Para a transição ser permitida é necessário que pelo menos uma das integrais acima seja diferente de zero. O momento de transição é causado pela perturbação do operador hamiltoniano pelo campo da radiação incidente,  $H = H_0 + H'$ , onde  $H'$  é a perturbação no hamiltoniano. O campo elétrico  $E$  atua no momento de dipolo  $\mu$  produzindo uma variação,  $E\mu$ , que é adicionada a energia do sistema.

Substituindo na expressão do momento de transição o momento de dipolo em série de Taylor (34), teremos:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \cdot \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (39)$$

O termo  $\int \Psi_m \Psi_n d\tau$  é igual a zero, pela ortogonalidade das funções de onda (a não ser quando  $m = n$ , caso onde não ocorre transição e  $\mu_{mn}$  é o valor do dipolo permanente e não mais do momento de transição). Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas as condições:

- (1)  $(d\mu/dq)_0 \neq 0$ , ou seja, haja variação do momento de dipolo com a pequena vibração na posição de equilíbrio.
- (2)  $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$ . Para esta integral ser diferente de zero, o produto  $\Psi_m q \Psi_n$  deve ser função par. Como  $q$  é função ímpar é necessário que o produto  $\Psi_m \Psi_n$  seja função ímpar, isto é, as duas funções de onda devem ter diferente paridade. A regra de seleção para o oscilador harmônico é  $\Delta v = \pm 1$ , onde para a absorção vale o sinal “+” e para a emissão o sinal “-“. É importante notar que a integral é no espaço e não no tempo, assim, a dependência com  $\cos(2\pi\nu + \phi)$  não é considerada na integral.

Como consequência da primeira condição, molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo continua sendo nulo durante a vibração.

Para a molécula diatômica heteronuclear o movimento vibracional causará variação do momento de dipolo e haverá atividade no infravermelho. A frequência observada, em  $\text{cm}^{-1}$ , será:

$$G_{v+1} - G_v = \omega_e \left( v + \frac{3}{2} \right) - \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \quad (40)$$

Pode-se observar, no esquema seguinte, que os níveis são igualmente espaçados por uma separação que corresponde a frequência vibracional.

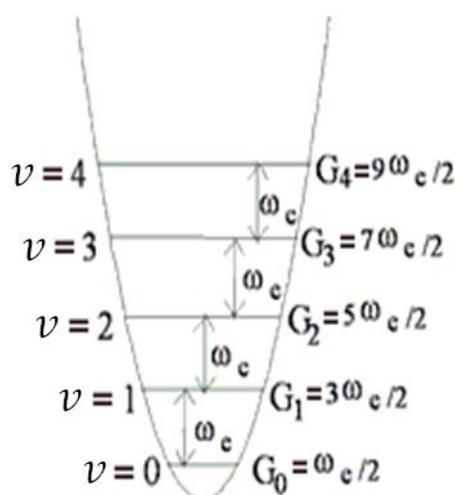


Figura 3. Níveis de energia e transições do oscilador harmônico.<sup>[3]</sup>

Espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro de infravermelho é obtido passando radiação infravermelha através da amostra e determinando a fração de radiação incidente absorvida com uma energia particular. A energia em que qualquer pico no espectro de absorção corresponde com a frequência de radiação de uma molécula da amostra.

### 2.3. Espectrômetros de Transformada de Fourier no Infravermelho

O desenvolvimento dos primeiros espectrômetros de IR baseava-se na dispersão da radiação, emitida pela fonte, por prismas ou redes de difração. Uma das principais dificuldades enfrentadas era o tempo de processo para uma determinada varredura no espectro. A obtenção desses espectros era realizada individualmente para cada frequência, ao invés de uma varredura simultânea. Essa dificuldade foi rapidamente

superada pelo emprego dos interferômetros. Adicionalmente, os modernos sistemas de computação permitiram o desenvolvimento de um novo tipo de equipamento de espectroscopia, os chamados espectrômetros de transformada de Fourier. A espectroscopia via Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR) é baseada na interferência da radiação entre dois feixes no intuito de se obter um interferograma. Um interferograma é um sinal produzido em função da mudança de caminho entre os dois feixes. Os dois domínios, de distâncias e de frequências, são intermutáveis pelo método matemático da transformada de Fourier. Portanto, uma transformada de Fourier converte o interferograma, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar, no domínio de frequências.

Uma vez que na espectroscopia de FTIR o uso de monocromadores não é necessário, o conjunto de toda faixa de radiação passa concomitantemente pela amostra. Isso implica em um ganho substancial de tempo, além de permitir resoluções espectrais extremamente altas. Como o tempo de obtenção dos espectros é muito menor, a possibilidade da realização de várias varreduras pode ser combinada para fazer uma “média” dos espectros obtidos e, conseqüentemente, diminuir o ruído do sinal obtido.

Ainda que exista uma série de modelos e marcas de espectrômetros interferométricos, as características são, basicamente, as mesmas. Esses equipamentos funcionam com o princípio do interferômetro de Michelson, descrito na próxima seção.

#### 2.4. Interferômetro de Michelson

O interferômetro é uma disposição experimental que possibilita dividir um feixe de radiação em dois e então recombiná-los de modo que as variações de intensidade do feixe de saída possam ser medidas por um detector como função da diferença de caminho entre os dois feixes. O interferômetro de Michelson é um dos mais comuns usados na espectroscopia de FTIR. Ele é formado por dois espelhos planos perpendiculares, de modo que um deles pode percorrer em uma direção perpendicular ao plano (ver figura 4). Um filme semi-refletor, o divisor de feixe<sup>3</sup>, bifurca os planos desses dois espelhos<sup>4</sup>.

---

<sup>3</sup> Do inglês *beam splitter*.

<sup>4</sup> O material do *beam splitter* deve ser escolhido de acordo com a região a ser examinada. Materiais como germânio ou óxido de ferro são revestidos em um substrato para regiões “infravermelho transparente”, assim como brometo de potássio ou iodeto de cério são revestidos para regiões do infravermelho médio

Se, por exemplo, um feixe colimador de radiação monocromática com comprimento de onda  $\lambda$  (cm) passar por um *beamsplitter* ideal, metade da radiação incidente será refletida para um dos espelhos, enquanto a outra metade será transmitida para o outro espelho. A partir desses, os dois feixes são refletidos e retornam ao *beamsplitter*, onde se recombina e formam um padrão de interferência. Cinquenta por cento do raio refletido pelo espelho fixo é transmitido através do *beamsplitter*, enquanto o resto é refletido de volta na direção da fonte. O feixe que emerge do interferômetro a  $90^\circ$  do feixe incidente é chamado de feixe transmitido, o qual é detectado pelo espectrômetro de FTIR.

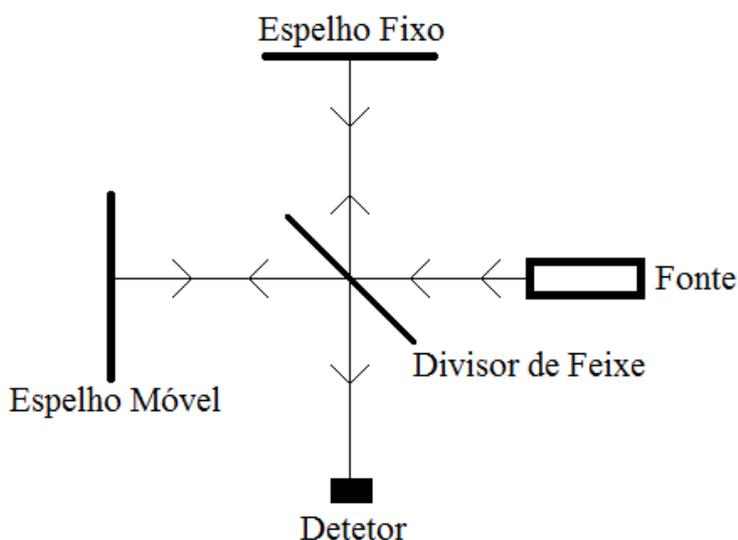


Figura 4. Esquema do interferômetro de Michelson.

O espelho móvel produz uma diferença no caminho óptico entre os dois braços do interferômetro. Se posição deste é tal que o feixe percorra a mesma distância que o feixe do espelho fixo ( $\delta = n\lambda$ , onde  $n=0, 1, 2, \dots$ ), dizemos que os dois feixes estão em fase, adicionando-se um ao outro (interferência construtiva) e, portanto, a energia que chega ao detector será máxima. Do contrário, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho do feixe desse espelho e o originado do espelho fixo for diferente ( $\delta = (n+1/2)\lambda$ ), então os dois feixes estarão defasados, anulando um ao outro. Sendo assim, o deslocamento do espelho móvel, de uma determinada distância, forma um interferograma.

---

ou próximo. Filmes orgânicos finos, como poli(etileno-tereftalato), são usados para região do infravermelho distante.

O padrão de interferência resultante é mostrado na figura 5, para (a) uma fonte de radiação monocromática e (b) uma fonte de radiação policromática. O primeiro é uma função cosseno simples, cuja intensidade pode ser escrita conforme equação 41. O segundo padrão é um pouco mais complicado, pois contém toda a informação do espectro de radiação incidente no detector<sup>[7]</sup>.

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \quad (41)$$

A intensidade que chega ao detector varia como uma função cosseno da retardação óptica  $\delta$ .

Supomos agora que uma fonte de radiação policromática é utilizada. Nesse caso, o interferograma pode ser descrito como a soma dos cossenos das ondas que contribuem para a frequência  $\bar{\nu}$ , para uma fonte contínua de infravermelho. Portanto, a equação 41 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (42)$$

### 2.5. Transformada de Fourier

Embora o interferograma forneça os dados obtidos pelo espectrômetro sob um determinado conjunto de condições, o formato com que essa informação é apresentada não é muito útil para os para a análise espectroscópica. Ela deve ser convertida em espectro, relacionando-se as intensidades com as respectivas frequências. É nesse sentido que a Transformada de Fourier se apresenta com uma ferramenta potencial na espectroscopia IR.

Do ponto de vista prático, a relação entre o interferograma e o espectro desejado é dada pela equação, a partir da equação 42, tal que:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (43)$$

É essa equação, portanto, que relaciona a intensidade da radiação que incide sobre o detector ( $I(\delta)$ ) com a densidade de potência espectral ( $B(\bar{\nu})$ ), devido a um número de onda em particular ( $\bar{\nu}$ ).

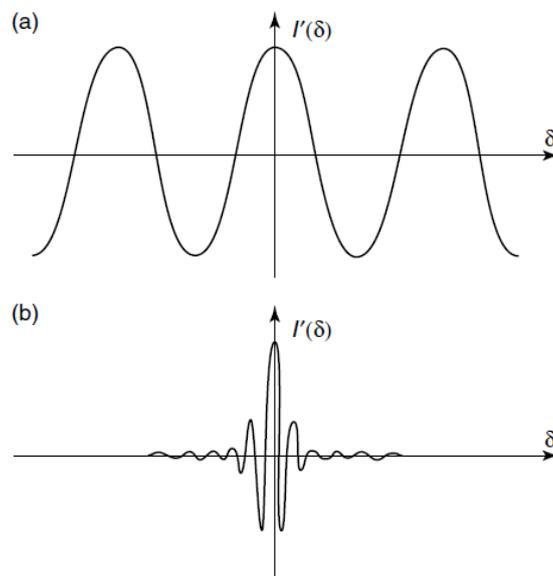


Figura 5. Interferogramas obtidos para a) radiação monocromática e b) radiação policromática<sup>[7]</sup>.

As equações 42 e 43 são ditas intermutáveis e conhecidas como um par de transformadas de Fourier. A primeira esta relacionada com a variação da densidade de potência, em função da diferença do caminho óptico, ou seja, com o padrão de interferência. A segunda é diretamente ligada à variação na intensidade em função do número de onda. Uma pode ser convertida na outra através de uma transformada de Fourier.

Um experimento essencial para se obter um espectro de FTIR é produzir um interferograma com e sem uma amostra no feixe e transformar o interferograma em um espectro da fonte com absorção e um sem absorção. A razão entre os dois corresponde em um duplo feixe de espectro de dispersão<sup>[7]</sup>.

## 2.6 Métodos de Transmissão

Na espectroscopia de infravermelho, vários métodos podem ser aplicados para obtenção dos espectros. A escolha do método depende do tipo de amostra e do estado físico em que ela se encontra. Nessa seção, daremos ênfase ao método de transmissão. A espectroscopia por transmissão é o método de infravermelho mais antigo e direto. A

técnica é baseada na absorção de radiação infravermelha, com comprimentos de ondas específicos, que passa através de uma amostra. Ela está ligada, essencialmente, a interação ressonante entre os fótons, na região do IR, e os autos estados vibracionais da molécula. A energia do fóton absorvido ( $h\nu$ ) deve ser igual à diferença de energia entre dois autos-estados com energias  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente. ( $E_2 - E_1 = h\nu$ ). Essa interação obedece a Beer-Lambert, de modo que a intensidade do feixe transmitido ( $I_t$ ) é dada por:

$$I_t = I_0 e^{-\beta l} \quad (44)$$

em que,  $I_0$  a intensidade do feixe incidente,  $\beta$  é o coeficiente óptico de absorção do material, e  $l$  é a espessura da amostra. Para que ela seja ativa, as regras de seleções apresentadas na seção 2.2 devem ser satisfeitas.

Nesse método, é possível analisar amostras na forma sólida, líquida ou gasosa quando se usa essa abordagem <sup>[7]</sup>.

### 2.6.1. Líquidos e Soluções

Vários tipos células para análise da transmissão de soluções se encontram disponíveis. As células seladas, com caminho óptico fixo, são úteis para líquidos voláteis, mas não podem ser desmontadas, o que dificulta a limpeza. Já as células do tipo semipermanentes são desmontáveis, então a abertura (janela) pode ser limpa.

Uma consideração importante na escolha de células de IR é o tipo de material da janela; ela deve ser transparente para o IR. Normalmente, halogenetos alcalinos são usados nos métodos de transmissão. A título de exemplos, alguns materiais frequentemente utilizados estão listados na tabela 1. Nela são listados a região de alcance, o índice de refração e algumas características.

**Tabela 1.** Resumo de alguns materiais usados na espectroscopia IR de transmissão.<sup>[7]</sup>

<b>Material da Abertura</b>	<b>Alcance Útil (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de Refração</b>	<b>Propriedades</b>
NaCl	40000-600	1,5	Solúvel em água; levemente solúvel em álcool, baixo custo; alta resistência a choque mecânico e térmico; facilmente polido.
Kbr	43500-400	1,5	Solúvel em água e álcool; levemente solúvel em éter; higroscópico; boa resistência a choque mecânico e térmico.
CaF <sub>2</sub>	77000-400	1,4	Insolúvel em água, resistente a maioria de bases e ácidos; não embaça; útil para trabalho com alta pressão.
BaF <sub>2</sub>	66666-800	1,5	Insolúvel em água; solúvel em ácidos e NH <sub>4</sub> Cl; não embaça; sensível a choque térmico e mecânico.
KCl	33000-400	1,5	Propriedades similares ao NaCl, mas menos solúvel; higroscópico
CsBr	42000-250	1,7	Solúvel em água e ácidos; higroscópico.
CsI	42000-200	1,7	Solúvel em água e álcool; higroscópico.

Certas dificuldades aparecem quando se usa água como solvente. Os modos de infravermelho da água são muito intensos e podem sobrepor-se com os modos de interesse da amostra. Esse problema pode ser contornado substituindo água por óxido de deutério (D<sub>2</sub>O). Os modos infravermelhos do D<sub>2</sub>O ocorrem em diferentes números de onda daqueles observados na água. As bandas características observadas tanto em H<sub>2</sub>O quanto em D<sub>2</sub>O estão listadas na tabela 2.

**Tabela 2.** Principais bandas de infravermelho da água e do óxido de deutério.<sup>[7]</sup>

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
3920	Modo de estiramento <sup>5</sup> O-H
3490	Modo de estiramento O-H
3280	Modo de estiramento O-H
1645	Modo de flexão <sup>6</sup> H-O-H
2900	Modo de estiramento O-D
2540	Modo de estiramento O-D
2450	Modo de estiramento O-D
1215	Modo de flexão D-O-D

Para o caso da banda característica com número de onda de 1215 cm<sup>-1</sup>, há um modo de flexão, que surge devido às considerações de moléculas poliatômicas.

Quando água é empregada como solvente, a janela de NaCl não pode ser utilizada, uma vez que este é solúvel em água. No caso de células para líquidos, caminhos ópticos reduzidos (~0,010 mm) ajudam a reduzir as intensidades dos modos infravermelhos muito fortes produzidos no espectro da água. Os pequenos caminhos ópticos também produzem uma cavidade pequena de amostra, o que permite que amostras com pequenas quantidades (miligramas) possam ser examinadas.

Antes de produzir uma amostra em solução, o solvente adequado deve ser escolhido. Ao escolher um solvente para uma amostra, os seguintes fatores devem ser levados em consideração: ele tem que dissolver o material, deve ser tão apolar quanto possível para minimizar as interações soluto-solvente, e não possuir alta absorção no IR.

Se for necessária uma análise quantitativa da amostra, é necessário usar uma célula de caminho óptico conhecido. Como exemplo, um guia para seleção de caminho óptico para diferentes concentração de solução é mostrado na tabela 3.

<sup>5</sup> Do ingles *stretching*.

<sup>6</sup> Do ingles *bending*.

**Tabela 3.** Seleção de caminhos ópticos para células de solução.<sup>[7]</sup>

Concentração (%)	Caminho óptico (mm)
>10	0,05
1-10	0,1
0,1-1	0,2
<0,1	>0,5

### 2.6.2. Sólidos

De modo geral, existem três métodos para examinar amostras sólidas na espectroscopia de IR, por transmitância; discos de haletos alcalinos, *mull*<sup>7</sup> e filmes. A escolha do método depende muito da natureza, da característica óptica e do estado da amostra a ser examinada.

O uso de discos de haleto alcalino é indicado no caso de amostras sólidas, e se resume na mistura dessa amostra com o haleto alcalino seco em pó. A mistura é geralmente moída com um almofariz e pilão de ágata e submetido à alta pressão ( $\sim 1,575 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$ ). A sintetização da mistura resulta num disco transparente. O haleto alcalino mais utilizado é o brometo de potássio (KBr), idealmente transparente na região do IR médio. No preparo desses discos, alguns fatores devem ser considerados. Primeiro, a proporção da amostra em relação ao haleto alcalino; normalmente uma proporção 3:200 é satisfatório. A espessura do disco não deve ser levada em consideração; discos finos são frágeis e difíceis de manusear, discos largos transmitem pouca radiação. Como exemplo idealizado, com 200 mg de material é possível sintetizar um disco com 1 cm de diâmetro e uma espessura de 1 mm. Se o tamanho do cristal da amostra for muito grande, haverá uma dispersão excessiva da radiação, principalmente em modos de alta frequência (efeito *Christiansen*). Sendo assim, o tamanho do cristal deve ser reduzido, normalmente moendo-o com um almofariz e um pilão. Se o haleto alcalino estiver úmido, bandas devido ao espectro da água devem aparecer. Essas contribuições devido à água são difíceis de evitar totalmente, e por isso o haleto alcalino deve ser mantido seco e aquecido antes da utilização de modo a minimizar esse efeito.

O método *mull* para amostras sólidas envolve moer a amostra ( $\sim 50 \text{ mg}$ ) e então dispersá-la em um fluido (agente *mulling*). Um processo de moagem deve ser feito até

<sup>7</sup> Não há uma tradução bem definida para *mull*, nesse trabalho a palavra será entendida como a obtenção de uma pasta durante processos de moagem e mistura.

que pasta homogênea seja obtida. O agente *mulling* mais comum é o composto Nujol (parafina líquida). Apesar de o método *mull* ser rápido e fácil, existem alguns fatores experimentais a serem considerados. A proporção entre a quantidade de agente *mull* e amostra deve ser otimizada. Se pouca quantidade da amostra for utilizada, o sinal será fraco e insuficiente para a obtenção do espectro. Do contrário, se muita amostra for utilizada, o processo resultará numa pasta grossa e conseqüentemente, nenhuma radiação será transmitida pela composição.

Finalmente, os filmes finos podem ser utilizados como solvente. Eles podem ser produzidos tanto por fusão em solvente quanto por derretimento. No primeiro caso, a amostra é dissolvida no solvente apropriado. O ideal é que o solvente selecionado não só dissolva a amostra, mas também produza um filme uniforme. A solução é alocada sobre uma placa de vidro nivelada ou de metal e espalhada até obter uma espessura uniforme desejada. Em seguida, o solvente é evaporado em um forno e, assim que seco, o filme pode ser retirado da placa. Como o uso do forno, o aquecimento da amostra pode causar degradação e, portanto, alguns cuidados devem ser tomados levados em consideração. De modo alternativo, o filme pode ser colocado diretamente na janela de infravermelho. Amostras sólidas que fundem em temperaturas relativamente baixas, sem decomposição, podem ser preparadas por derretimento. Um filme é preparado sobre a amostra que é colocada em uma prensa hidráulica entre duas placas aquecidas, processo conhecido como “pressão a quente”<sup>8</sup>.

### 2.6.3. Gases

É sabido que a densidade dos gases apresenta ordem de magnitude muito menor que líquidos, e conseqüentemente seu caminho óptico tem que ser maior. A figura 6 apresenta o modelo esquemático de uma típica célula gasosa. As paredes são de vidro ou bronze.

---

<sup>8</sup> Do inglês *hot-pressing*.

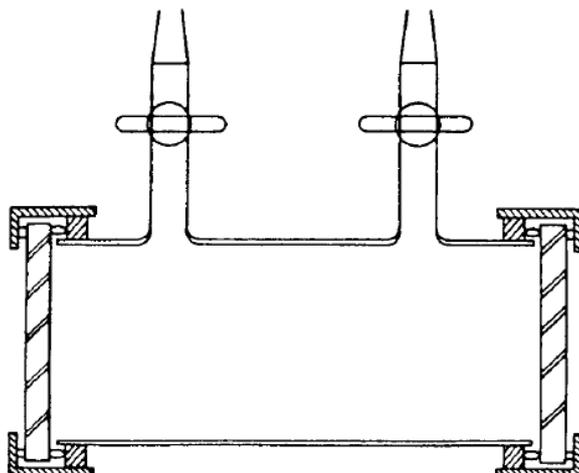


Figura 6. Célula infravermelha gasosa <sup>[7]</sup>.

Para analisar misturas complexas e traços de impurezas, caminhos ópticos mais compridos são necessários. Como o tamanho do compartimento da amostra no instrumento é limitado, uma célula gasosa multireflexiva é indispensável para produzir os caminhos requeridos. Nesse tipo de célula, o raio infravermelho é defletido por uma série de espelhos que o refletem de um lado para o outro até que na saída ele tenha viajado o caminho óptico equivalente necessário. Esse tipo de célula permite que um caminho óptico de até 40 m seja alcançado <sup>[7]</sup>.

### 2.7. Métodos de Refletância

O método de transmissão, discutido na seção anterior, apresenta limitações no que se refere à análise de amostras específicas. Um exemplo são filmes finos, sobretudo se o substrato utilizado não for transparente na região do infravermelho. Estas limitações levaram a ampliação de outros modos experimentais e de acessórios para a espectroscopia do IR, entre eles as técnicas de refletância, abordadas nessa seção. As técnicas de refletância podem ser usadas para amostras que são difíceis de analisar pelos métodos de transmitância convencionais.

Os métodos de refletância podem ser subdivididos em duas categorias, medidas de refletância interna e externas. Medidas de refletância interna podem ser obtidas empregando uma célula de refletância total atenuada em contato com a amostra. Existe também uma variedade de medida de refletância externa que envolve um raio de radiação IR refletido diretamente da superfície da amostra <sup>[7]</sup>.

### 2.7.1. Espectroscopia de Refletância Total Atenuada

A espectroscopia de refletância total atenuada (ATR)<sup>9</sup> se baseia no fenômeno de reflexão interna total (detalhe das reflexões internas múltiplas da figura 8.b). De modo geral, o acessório de reflexão total atenuada atua medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. Ainda consideremos a figura 8, se o ângulo de incidência na interface entre a amostra e o cristal for maior que o ângulo crítico, o feixe de radiação IR direcionado no cristal sofrerá reflexão interna total. O feixe penetra uma fração do comprimento de onda além da superfície de reflexão e quando um material, que seletivamente absorve radiação, está em contato direto com a superfície de reflexão, o raio perde energia no comprimento de onda em que o material absorve. Esse fenômeno está relacionado ao conceito de reflexão interna total frustrada ou penetração de barreira óptica, mostrando assim a existência das ondas evanescentes.

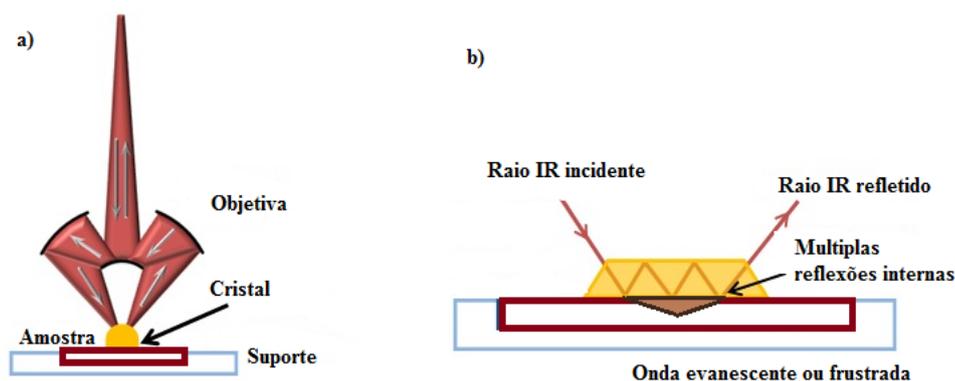


Figura 8. a) Esquema de uma célula de refletância total atenuada. b) Ênfase do porta amostra, evidenciando a criação da onda evanescente [10]

A profundidade de penetração ( $d_p$ ) na espectroscopia de ATR depende do comprimento de onda,  $\lambda$ , do índice de refração do cristal,  $n_2$ , e do ângulo de radiação incidente;

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{\{2\pi[\sin\theta - (n_1/n_2)^2]\}^{1/2}} \quad (43)$$

em que  $n_1$  é o índice de refração da amostra.

<sup>9</sup> Do inglês *Attenuated total reflectance*.

Os cristais usados nas células de ATR são feitos de materiais que possuem baixa solubilidade em água e tem índice de refração, substancialmente, alto. Materiais tais como seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) e iodeto de tálio (KRS-5) são os mais utilizados. Stuart<sup>[7]</sup>, lista esses cristais, bem como suas respectivas propriedades, conforme tabela 4.

**Tabela 4.** Materiais usados como cristais de ATR e suas propriedades. <sup>[7]</sup>

Tipo de Cristal	Alcance Útil (cm <sup>-1</sup> )	Índice de Refração	Propriedades
KRS-5	17000-250	2,4	Solúvel em bases; levemente solúvel em água; insolúvel em ácido; suave; altamente tóxico.
ZnSe	20000-500	2,4	Insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e bases.
Ge	5000-550	4,0	Insolúvel em água; muito frágil.

Os acessórios de ATR são encontrados em diferentes *designs* e modelos. Essa variedade permite, inclusive, que tanto amostras líquidas quanto sólidas possam ser examinadas <sup>[7]</sup>.

### 2.7.2. Espectroscopia de Refletância especular

Em relação à refletância externa, quando a radiação incidente é focalizada na amostra, duas formas de refletância podem ocorrer; especular e difusa (conforme figura 9). A refletância externa mede a radiação da reflexão da superfície. Dessa forma, o material deve ser reflexivo ou conectado a uma base reflexiva. Esse método é uma ferramenta idealmente importante no estudo das superfícies.

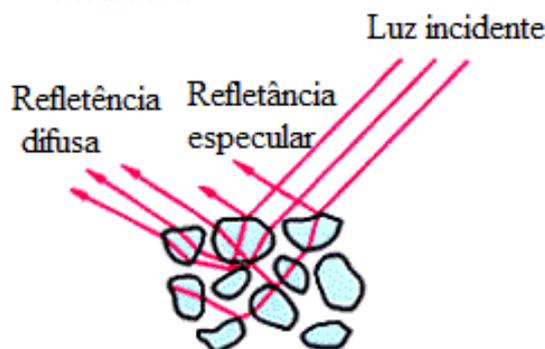


Figura 9. Ilustração esquemática das refletâncias especular e difusa, adaptada de Shimadzu<sup>[11]</sup>.

No caso da especular, a técnica fundamenta-se na medida da intensidade de luz refletida em um comprimento de onda específico. A quantidade de luz refletida depende do ângulo de incidência, do índice de refração, das imperfeições da superfície e das propriedades de absorção da amostra. De acordo com Stuart<sup>[7]</sup>, para a maioria dos materiais, a energia refletida é apenas 5-10%. Porém, em regiões de muita absorção a intensidade refletida é maior.

Em relação ao tipo de amostras, a técnica permite a análise de amostras sólidas, particularmente com superfícies reflexivas, que podem diretamente alocadas em uma superfície plana, um suporte adequado. A técnica também é comumente usada para amostras líquidas que podem ser colocados em um recipiente do tipo “calha” de Teflon. E finalmente, filmes orientados na superfície líquida podem ser investigados usando esse método<sup>[7]</sup>.

Vale destacar que os espectros obtidos nessa técnica não são apresentados em unidades de transmitância usual dos espectros de IR. No entanto, a as transformadas de Kramers–Kronig podem ser empregadas para a conversão desejada.

### 2.7.3. Espectroscopia de Refletância Difusa

Ainda sobre a refletância externa, na técnica de refletância IR difusa (também representada na figura 9), comumente chamada de *DRIFT*<sup>10</sup>, uma amostra em pó é misturada com o KBr. A célula de DRIFT reflete radiação para o pó e coleta a energia refletida de volta sobre um grande ângulo. A luz difusa pode ser coletada diretamente do material alocado em um béquer ou, alternativamente, a partir do material coletado de

<sup>10</sup> Do inglês *diffuse reflectance (infrared) technique*.

um suporte de amostra. DRIFT é particularmente útil para amostras em pó ou fibra. Figura 9 ilustra a refletância difusa da superfície de uma amostra.

A teoria que descreve o processo de refletância difusa foi proposta por Kubelka-Munik. Ela relaciona a concentração de amostra com a intensidade de radiação espalhada. Essa relação é dada por:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{c}{k} \quad (44)$$

em que  $R$  é a refletância absoluta da camada,  $c$  é a concentração e  $k$  é o coeficiente molar de absorção. Atualmente, uma relação alternativa entre a concentração e a intensidade refletida é largamente usada na espectroscopia de refletância difusa de infravermelho curto, dada por:

$$\log(1/R) = k'c \quad (45)$$

$k'$  é uma constante de proporcionalidade<sup>[7]</sup>.

### 3. Considerações finais

A interação da radiação IR com a matéria pôde ser entendida em termos de mudanças de dipolos moleculares associados a vibrações e rotações. Em particular, um tratamento teórico relacionado vibração de uma molécula diatômica mostrou-se uma ferramenta importante na compreensão inicial dos modos de vibração da molécula como um todo.

De modo geral, podemos concluir que a espectroscopia IR é uma técnica versátil para obter informações estruturais das moléculas por meio de espectros de amostras em soluções líquidas, sólidas ou gasosas.

Instrumentos de FTIR apresentam um gama de vantagens em relação a instrumentos dispersivos mais antigos. Uma delas é um aumento na relação sinal-ruído (SNR) por unidade de tempo. Além disso, pelo fato da espectroscopia de FTIR não requerer o uso de fenda ou outro dispositivo restritivo, toda radiação que sai da fonte pode ser passada pela amostra continuamente. Isso resulta em um ganho de energia substancial no detector, conseqüentemente convertido em sinais maiores e melhores SNR's.

Outro destaque da espectroscopia de FTIR é a rapidez das medidas. Os espelhos tem a capacidade de moverem-se pequenas distâncias muito rápidas, e isso, somado as melhorias na SNR, torna possível obter um espectro na escala de milissegundo. Na interferometria, o fator que determina a precisão da posição de uma banda infravermelha é a exatidão com que a posição do espelho é conhecida. Como nessa técnica um laser de hélio-neônio é usado como referência, essa posição bem determinada.

Devido à rapidez, precisão e, relativa, facilidade das técnicas descritas nesse trabalho podemos afirmar que a espectroscopia de FTIR, e os diversos métodos apresentados, são de grande importância para estudiosos analisarem qualquer amostra independente da forma com que essa se encontra.

#### 4. Referências

- 1 NAUMANN, D. Vibrational spectroscopy in microbiology and medical diagnosis. In: LASCH P.; KNEIPP J. (Org(s)). *Biomedical vibrational spectroscopy*. New Jersey: John Wiley, 2008. p. 1-8.
- 2 NORMAN, S. The historical development of experimental techniques in vibrational spectroscopy. In: CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS P.R. (Ed(s)). *Handbook of vibrational spectroscopy: theory and instrumentation*. John Wiley, 2002. p. 1-32.
- 3 SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª edição. São Paulo: Unesp, 2008. 276 p.
- 4 DIAS, J. C. T. *Espectroscopia molecular: fundamentos, métodos e aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 162 p.
- 5 RECHMAN, I.; MOVASAGHI, Z.; RECHAMAN, S. *Vibrational spectroscopy for tissues analysis*. CRC Press, 2013. 303 p.
- 6 CHANG, R. *Basic principles of spectroscopy*. Japan: International student edition, 1971. 304 p
- 7 STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Science (AnTs). Wiley, 2004. 203 p.
- 8 GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. 2 edição. São Paulo: Pearson Education, 2011.
- 9 C. B. J. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. 1994.
- 10 SESAME. <http://www.sesame.org.jo/sesame/component/content/article/85-uncategorised/281-performing-ft-ir-spectroscopy-at-sesame.html>. Acessado em 26/02/2016, 14h05.
- 11 Shimadzu. <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk1/intro.html>. Acessado em 27/02/2016, 17h00.