

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida pelo aluno Flávio Caldas da Cruz e aprovada pela comissão julgadora.
Campinas, 05/07/90 Daniel Pereira

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL EM METANOL E ISÓTOPOS

Flávio Caldas da Cruz

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora : Prof. Dr. Daniel Pereira (Orientador)
Prof. Dr. Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP)
Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio (IFQSC-USP)
Prof. Dr. Artêmio Scalabrin (IFGW-UNICAMP)
Prof. Dr. Hugo Fragnito (IFGW-UNICAMP)

Campinas - Maio de 1990

*A meu pai, Waldemir
à minha mãe, Corina
e a meus irmãos, Marcos
Cintia e Luciana*

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese.

Ao Prof.Dr. Daniel Pereira, pela orientação, sugestões e análise crítica.

Aos meus colegas do laboratório e do Instituto de Física, pelo convívio e amizade.

As secretárias Vera e Córa, pela simpatia e realização de trabalhos essenciais.

Ao Prof.Dr. Yoshiyuki Hase, do Instituto de Química da UNICAMP, pela inestimável colaboração e concessão do programa para Análise de Coordenadas Normais.

Ao Prof.Dr. Pedro M. Vazquez, também do Instituto de Química, pela colaboração e ajuda na utilização do espectrômetro a Transformada de Fourier.

Aos amigos Leandro, Fernando, André e Márcio pelo convívio, amizade, discussões e estímulo; ao Jin e Rui, pelo convívio, amizade e "parceria musical".

Aos meus pais, irmãos e amigos de BH, pela oportunidade, estímulo, preocupação e saudades.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos durante todo o período de realização deste trabalho.

Ao CNPq/PADCT, FAPESP, FAP-UNICAMP pelo apoio à pesquisa.

RESUMO

Os espectros infravermelho de oito isótopos do metanol, na fase gasosa, foram observados, usando um espectrômetro a Transformada de Fourier. Os isótopos utilizados foram: CH_3OH , CH_2OD , CD_3OH , CD_2OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_2\text{OD}$ e CHD_2OH ; os espectros foram obtidos à resolução de 4 cm^{-1} e 0.12 cm^{-1} , na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros para os isótopos $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_2\text{OD}$ são obtidos, até onde sabemos, pela primeira vez.

Determinaram-se as frequências fundamentais para todos os isótopos e foi feita uma atribuição dos modos normais de vibração. Utilizando-se estas frequências fundamentais, um novo conjunto de constantes de força para o metanol é obtido, considerando um campo de força de valência, através de um ajuste convergente pelo método dos mínimos quadrados a um total de 81 frequências observadas.

A partir deste novo conjunto de constantes de força, calculam-se as frequências fundamentais que são comparadas às frequências observadas. Um acordo melhor é obtido, devido à inclusão, nos nossos cálculos, das frequências para os novos isótopos citados acima.

ABSTRACT

We have obtained the infrared spectra of eight different methanol isotopes, namely CH_3OH , CH_2OD , CD_3OH , CD_2OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_2\text{OD}$, CHD_2OH , using a Fourier Transform Infrared Spectrometer. The spectra were obtained with resolutions of 4 cm^{-1} and 0.12 cm^{-1} , from 400 to 4000 cm^{-1} . We note that the spectra of the isotopes $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ and $^{13}\text{CD}_2\text{OD}$ were obtained for the first time.

The fundamental frequencies were determined and we performed the assignment of the vibrational normal modes. A normal coordinate calculation was carried out.

Assuming a valence force field for the methanol, the fundamental frequencies observed in the spectra were used to obtain a new set of force constant parameters, by a simultaneous least-square adjustment to a total of 81 observed frequencies. Using this new set of force constants, the fundamental frequencies were calculated and then compared to the observed ones. The agreement between them are improved in this work due to the addition of new observed frequencies, from the new isotopes referred above, in the calculation.

ÍNDICE

	Pág.
1 - <u>Introdução</u>	1
2 - <u>Teoria</u>	
2.1 - Análise de Coordenadas Normais	3
2.2 - O problema inverso e a função potencial	12
2.3 - Substituição isotópica e a regra do produto	16
3 - <u>Resultados Experimentais</u>	17
3.1 - Obtenção dos Espectros	17
3.2 - Espectros Observados	19
4 - <u>Análise e Discussão</u>	41
4.1 - Estrutura e Simetria da Molécula de Metanol	41
4.2 - Atribuição das frequências observadas	45
4.3 - Aplicação da regra do produto ao metanol	67
4.4 - Cálculo das constantes de força e frequências	73
5 - <u>Conclusão e Sugestões</u>	83
Apêndice → Espectroscopia a Transformada de Fourier	85
Constantes Utilizadas	120
Referências Bibliográficas	121

1-INTRODUÇÃO

O espectro vibracional do metanol (CH_3OH) ou álcool metílico, tem sido objeto de inúmeros trabalhos. Em 1970, o metanol foi uma das primeiras moléculas a ser reconhecida como um eficiente meio ativo para lasers operando na região do infravermelho longínquo (IVL)¹. Desde então, centenas de linhas laser têm sido geradas usando-se o metanol normal ou suas espécies isotópicas².

A molécula de metanol é um pião levemente assimétrico com 12 modos fundamentais de vibração, dos quais 11 são infravermelho ativos, com as frequências fundamentais localizadas entre 400 e 4000 cm^{-1} . A principal razão para o sucesso da molécula como fonte laser é a excelente superposição do forte modo de absorção de estiramento C-O com as linhas de emissão do laser de CO_2 , geralmente usado como fonte de bombeamento. Igualmente importantes são a complexidade do seu espectro vibro-rotacional e as componentes relativamente altas do momento de dipolo elétrico permanente, tanto paralelo quanto perpendicular ao eixo de quase-simetria da molécula³. O advento do laser de metanol no infravermelho longínquo (IVL) tem determinado um aumento do interesse no estudo das propriedades espectroscópicas desta molécula, ressaltando-se, em particular, o de se fazer as atribuições das transições envolvidas na operação de lasers IVL.

Neste trabalho, fazemos um estudo de espectroscopia vibracional da molécula de metanol.

Vários trabalhos têm sido realizados neste sentido, usando-se dados de espectros infravermelho, Raman e de matrizes de Ar para o metanol e isótopos, assim como análises teóricas têm sido efetuadas para a determinação da geometria de equilíbrio, constantes de força, frequências* vibracionais, modos normais e intensidades de absorção⁴⁻²⁰.

Brakaspathy e Singh²¹ fazem um bom levantamento da bibliografia relacionada à espectroscopia vibracional do metanol até 1985. Eles incluem artigos com resultados experimentais e teóricos, com tratamentos clássico e quântico do problema vibracional para a molécula de metanol. Até o momento, grande parte dos trabalhos baseiam-se nos espectros obtidos por Serrallach et al¹⁴ para as amostras de $\text{CH}_3\text{OH(D)}$, $\text{CD}_3\text{OH(D)}$. Também

* Ao longo da tese, o termo "frequência" é utilizado muitas vezes com o significado de "número de onda".

são apresentados neste trabalho os espectros das espécies assimétricas CH_2DOD , CH_2DOH e CD_2HOD . Até onde sabemos, não existem, até o momento, publicações com espectros infravermelho de espécies com ^{13}C , ou seja, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}(\text{D})$ e $^{13}\text{CD}_2\text{OH}(\text{D})$ e esta foi uma das motivações para que realizássemos este trabalho. As frequências fundamentais para o isótopo $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ foram dadas recentemente por Ioli et al.⁹

Devido à complexidade do espectro do metanol, as atribuições propostas na literatura diferem consideravelmente umas das outras.

Neste trabalho, obtivemos os espectros infravermelho de oito isótopos do metanol na fase gasosa, a saber: CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ e CHD_2OH . Os espectros foram obtidos com um espectrômetro interferométrico (Espectrômetro a transformada de Fourier) modelo Nicolet 60 SXB, na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Com a resolução maior (0.12 cm^{-1}), esperamos ter conseguido realizar uma atribuição de frequências mais confiável.

As frequências de vibração foram determinadas e feita uma atribuição com exceção da espécie assimétrica CHD_2OH . Realizamos um tratamento clássico do problema vibracional para a molécula de metanol, através da análise de coordenadas normais, e determinamos um conjunto de constantes de forças, assumindo um campo de força de valência, através de um ajuste convergente pelo método dos mínimos quadrados a um total de 81 observáveis, incluindo-se as frequências para o $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$.⁹

Ressaltamos que neste cálculo a inclusão dos isótopos com ^{13}C e do $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$, permitiu que praticamente dobrássemos o número de frequências fundamentais observadas, o que garante uma maior precisão na determinação das constantes de força para o metanol normal.

No capítulo 2, apresentamos a teoria da análise de coordenadas normais, necessária para a compreensão dos cálculos e de alguns resultados. No capítulo 3, é descrita a parte experimental, incluindo características do espectrômetro, espectros obtidos e precisão e resolução destes espectros. No capítulo 4 tratamos da atribuição das frequências fundamentais, da aplicação da teoria do capítulo 2 à molécula de metanol e da análise e discussão dos resultados obtidos. No capítulo 5

apresentamos algumas conclusões e sugestões para próximos trabalhos e, no final, um apêndice sobre Espectroscopia a transformada de Fourier permite que o leitor se familiarize com esta técnica instrumental de importância crescente.

2-TEORIA

Apresentamos neste capítulo o tratamento teórico clássico para a vibração de moléculas. Este tratamento é satisfatório para gases; para líquidos é uma aproximação útil, enquanto para sólidos requer uma extensão.⁽²⁸⁾

Podemos citar três aplicações principais dos resultados obtidos a partir de espectros infravermelho e Raman: o estudo da natureza das forças atuando entre os átomos da molécula, a determinação da estrutura molecular e o cálculo de quantidades termodinâmicas.

As frequências fundamentais de vibração obtidas de espectros infravermelho, Raman ou de matrizes de Ar, fornecem informação considerável sobre as forças atômicas em várias moléculas. O espaçamento entre as linhas rotacionais nos espectros permite que se determinem os momentos de inércia. Conhecendo-se os momentos de inércia e frequências de vibração da molécula, pode-se ainda calcular a capacidade calorífica, entropia e energia livre de moléculas gasosas.

2.1-ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS

O conceito da coordenadas normais é comum aos tratamentos clássico e quântico de vibrações moleculares. A análise de coordenadas normais é feita, em geral, utilizando-se o método da matriz GF de Wilson⁽²⁸⁾.

Este método é executado em notação matricial e simplifica o tratamento matemático no caso de moléculas com um maior número de átomos (na prática, moléculas com mais de dois ou três átomos). Vejamos então os aspectos básicos da análise de coordenadas normais.

Consideremos uma molécula de N átomos. O tratamento clássico baseia-se na consideração de que os átomos executam pequenas

oscilações em torno de suas posições de equilíbrio tal que se possa considerar as vibrações como harmônicas simples.

Um tratamento mecânico completo das moléculas deve incluir o movimento dos elétrons assim como o dos núcleos. Considera-se portanto a aproximação de Born-Oppenheimer onde, devido à diferença de massa entre o elétron e o núcleo, podemos, como uma boa aproximação, considerar os respectivos movimentos como separáveis. Na prática, isto significa que não precisamos incluir os elétrons explicitamente nas equações mecânicas.

No modelo molecular mecânico, os núcleos são representados por massas pontuais com uma certa configuração de equilíbrio, mas sujeitos a um potencial intramolecular em que os deslocamentos dos núcleos causam forças restauradoras que originam movimentos vibracionais. Para prosseguir com o tratamento matemático, vamos supor que o campo de força é quadrático, isto é, que os movimentos vibracionais são representáveis como superposições de movimentos harmônicos simples (os modos normais).

Uma molécula não linear possui três eixos principais de inércia ortogonais, passando através do seu centro de massa. Como um primeiro sistema de coordenadas a ser empregado, escolhemos estes eixos como um sistema de eixos cartesianos (X,Y,Z) que é fixo na molécula e roda com ela. Sejam as quantidades independentes do tempo X_{0i} , Y_{0i} , Z_{0i} as coordenadas correspondentes à posição de equilíbrio do i-ésimo núcleo.

Sejam também X_i , Y_i , Z_i as coordenadas de deslocamento vibracional do i-ésimo núcleo, cuja origem está na posição de equilíbrio e os eixos são paralelos aos eixos X,Y e Z.

Para uma molécula de N átomos, tem-se 3N graus de liberdade e a energia cinética total da molécula pode ser representada por:

$$K_{tot} = K_{trans} + K_{vibr} + K_{rot} + K_{vibr-rot} \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo a direita representa a energia associada ao movimento translacional, o segundo está associado ao movimento vibracional, o terceiro ao movimento rotacional e o último representa a energia associada à interação entre o movimento de vibração e o de rotação. Em forma matricial, podemos escrever:

movimento translacional e outros tipos de movimento. Em particular, o sistema vibrará da mesma maneira se ele está simultaneamente se deslocando através do espaço ou não.

O movimento vibracional é acoplado ao movimento rotacional. Forças centrífugas e de Coriolis estão presentes²⁰. O que se faz, usualmente, é considerar estas forças suficientemente pequenas tal que possam ser ignoradas numa aproximação de uma molécula que roda livremente. Portanto consideramos que a energia associada à interação entre vibração e rotação é desprezível, tal que o termo $K_{\text{vibr-rot}}$ na equação (2.1), seja nulo.

Feita a aproximação acima, podemos acrescentar às três relações expressas pela equação (2.2) mais três entre as 3N coordenadas de deslocamento nuclear, de maneira a excluir o movimento rotacional do problema.

Estas três relações são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i m_i (Y_{oi} Z_i - Z_{oi} Y_i) = 0 \\ \sum_i m_i (Z_{oi} X_i - X_{oi} Z_i) = 0 \\ \sum_i m_i (X_{oi} Y_i - Y_{oi} X_i) = 0 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

e implicam momento angular nulo com respeito ao sistema fixo na molécula.

Reunindo as equações (2.2) e (2.3) temos 6 equações conectando 3N deslocamentos de uma molécula contendo N núcleos. O número de equações lineares que descrevem o problema puramente vibracional é, portanto, 3N - 6. Uma molécula não linear possuirá este número de modos vibracionais normais e frequências fundamentais de vibração. Se a molécula for linear, tem-se 3N - 5 modos normais e frequências fundamentais.

É conveniente realizar o tratamento vibracional clássico empregando um conjunto de 3N - 6 coordenadas internas R, que descrevem as posições relativas dos núcleos e que são suficientes para expressar as energias potencial e cinética puramente vibracional. Elas não levam em conta a posição da molécula como um todo nem sua orientação no espaço.

Existem cinco tipos de coordenadas internas:

1) Estiramento da ligação química (Δr)

("stretching")

2) Deformação do ângulo de valência ($\Delta \alpha$)

("bending")

3) Deformação do ângulo linear ($\Delta \phi$)

("linear bending")

4) Deformação do ângulo fora do plano ($\Delta \omega$)

("wagging")

5) Torção ($\Delta \tau$)

("torsion")

As coordenadas de deformação e torção representam deformações angulares, mas são usualmente multiplicadas por um fator com unidade de comprimento, de forma que todas elas ficam expressas na mesma unidade.

Podemos formar uma matriz coluna \mathbb{R} cujos elementos são as $3N - 6$ coordenadas internas empregadas. A matriz \mathbb{R} relaciona-se com \mathbb{X} através de uma matriz de transformação \mathbb{B} ($3N - 6 \times 3N$):

$$\mathbb{R} = \mathbb{B} \mathbb{X} \quad (2.4)$$

A energia cinética associada à vibração pode ser escrita como:

$$2K_{\text{vibr}} = \dot{\mathbb{R}}^+ \mathbb{G}^{-1} \dot{\mathbb{R}} \quad (2.5) \quad \text{onde } \dot{\mathbb{R}}^+ \text{ denota a matriz}$$

transposta de $\dot{\mathbb{R}}$ e $\mathbb{G} = \mathbb{B} \mathbb{M}^{-1} \mathbb{B}^+ \quad (2.6)$ é uma matriz simétrica conhecida como matriz \mathbb{G} de Wilson. Ela pode ser construída diretamente a partir da equação (2.6) mas isto se torna complicado para moléculas maiores. Um método mais elegante e conveniente para se obter \mathbb{G} foi introduzido por Wilson^(2B).

A matriz \mathbb{X} pode ser considerada como composta de N vetores de 3 componentes cada, associados a cada núcleo:

$$\mathbb{X} = \begin{bmatrix} x^{(1)} \\ x^{(2)} \\ \vdots \\ x^{(n)} \end{bmatrix} \quad \text{onde } x^{(i)} = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$$

A matriz \mathbb{B} pode ser escrita como:

$$B = \begin{bmatrix} \overset{(1)}{b_1} & \overset{(2)}{b_1} & \dots & \overset{(n)}{b_1} \\ \overset{(1)}{b_i} & \overset{(2)}{b_i} & \dots & \overset{(n)}{b_i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \overset{(1)}{b_{3N-6}} & \overset{(2)}{b_{3N-6}} & \dots & \overset{(n)}{b_{3N-6}} \end{bmatrix}$$

onde os $b_i^{(t)}$ representam um conjunto de três componentes na linha i .

Como $R = \sum B$, temos:

$$R_i = \sum_{t=1}^{t=3n} \left[b_i^{(t)} \cdot x^{(t)} \right] \quad (2.7)$$

Avaliado o produto $B M^{-1} B^*$, temos que a contribuição para G_{ij} associadas ao t -ésimo núcleo é $\left(b_i^{(t)} \cdot b_j^{(t)} \right) \frac{1}{m_t}$ e, portanto:

$$G_{ij} = \sum_t \left(b_i^{(t)} \cdot b_j^{(t)} \right) \frac{1}{m_t} \quad (2.8)$$

A característica especial do método de Wilson consiste em construir a matriz G de maneira que a expressão (2.8) é facilitada expressando-se os vetores b em termos de vetores unitários dirigidos convenientemente na molécula⁽²⁸⁾ (por exemplo ao longo das ligações). Os produtos escalares que aparecem em (2.8) podem ser convertidos em produtos escalares destes vetores unitários e, evidentemente, estes últimos podem ser obtidos facilmente a partir do conhecimento da geometria da molécula.

A energia potencial da molécula pode ser expandida em série de Taylor:

$$V(R_1, R_2, R_3, \dots) = V_0 + \sum_i \left[\frac{\partial V}{\partial R_i} \right]_0 R_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right]_0 R_i R_j + \dots \quad (2.9)$$

O primeiro termo à direita pode ser escolhido arbitrariamente como zero, uma vez que V_0 é a energia do sistema na configuração de equilíbrio. Além disso, o segundo termo se anula uma vez que as derivadas parciais são avaliadas na configuração de equilíbrio e, portanto, $\left(\frac{\partial V}{\partial R_i}\right)_0 = 0$, (os índices zero referem-se aos valores tomados na configuração de equilíbrio). Dentro da aproximação quadrática já mencionada para o potencial, ficaremos apenas com o terceiro termo à direita de (2.9), desprezando os de ordem superior (termos anarmônicos). Em forma matricial, podemos escrever a energia potencial como:

$$2V = \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R} \quad (2.10) \quad \text{onde } \mathbf{F} = (F_{ij}) = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}$$

é uma matriz simétrica, $3N - 6 \times 3N - 6$, cujos elementos são as constantes de força F_{ij} .

Substituindo as expressões encontradas para K_{vibr} e V , em termos das matrizes G e F (equações (2.6) e (2.10)), na equação de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad \text{obtem-se a equação secular do}$$

problema vibracional:

$$|\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (2.11) \quad \text{onde } \mathbf{I} \text{ é a matriz identidade.}$$

A resolução desta equação nos fornece as $3N - 6$ frequências normais de vibração, ν_i (associadas aos autovalores λ_i por $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$) e os $3N - 6$ modos normais de vibração (autovetores associados aos λ_i). Em cada modo normal, cada núcleo executa um movimento harmônico simples com a mesma frequência característica. Todos se movem em fase, mas geralmente com amplitudes diferentes. Estas amplitudes dependem das condições iniciais em $t=0$, mas num modo normal particular, a razão entre elas é determinada pela natureza do sistema.

Pode ser conveniente empregar outros tipos de coordenadas. As coordenadas normais, Q_k , $k = 1, 2, \dots, 3N$, são definidas em

termos das coordenadas cartesianas por:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} t_{ik} \sqrt{m_i} x_i \quad k=1, 2, \dots, 3N \quad (2.12)$$

onde os coeficientes t_{ik} são escolhidos tais que, em termos de coordenadas normais, a energia cinética e potencial assumem formas quadráticas em Q e \dot{Q} , sem termos cruzados:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 ; \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad \text{onde } \lambda_k \text{ são os autovalores da}$$

equação secular.

Mostra-se que há uma coordenada normal associada a cada modo normal e vice-versa.

Se a molécula possui simetria, é conveniente empregar coordenadas de simetria, S , em termos das quais a equação secular é fatorada. As coordenadas de simetria formam uma base de uma representação unitária completamente reduzida do grupo de ponto da molécula. Há vários tipos de coordenadas de simetria e um dos mais simples consiste em formar combinações lineares das coordenadas internas, de forma que cada combinação (ou nova coordenada) pertença a uma das espécies de simetria do grupo de ponto da molécula.

As coordenadas de simetria relacionam-se com as coordenadas internas através de uma matriz ortonormal de transformação U , ou seja, $S = U R$. As matrizes F_s e G_s , no espaço de coordenadas de simetria, são dadas por:

$$F_s = U^+ F_R U ; \quad G_s = U^+ G_R U \quad \text{e portanto:}$$

$2V = S^+ F_s S$ e $2T = S^+ G_s^{-1} S$ e o problema vibracional é resolvido pela equação secular:

$$|G_s F_s - \lambda I| = 0$$

No espaço de coordenadas de simetria, as energias cinética e potencial não possuem termos cruzados e as matrizes G e F são diagonais. A hamiltoniana vibracional do sistema assume a forma geral:

$$H = \sum_i \left[g_{ii} (P_i^0)^2 + f_{ii} S_i^2 \right] \quad \text{onde } P_i^0 \text{ é o momento conjugado à coordenada } S_i \text{ e onde } H_i \text{ é a hamiltoniana de um oscilador harmônico simples unidimensional na coordenada } S_i.$$

Para resolver a equação secular no espaço de coordenadas de simetria, é usual utilizar métodos numéricos para encontrar uma transformação que simultaneamente diagonalize G e F (G_r e F_r dadas no espaço de coordenadas internas). Isto é feito em alguns passos⁽²⁷⁾. Primeiro a matriz G é diagonalizada com uma transformação ortogonal:

$$A^+ G A = \Gamma \quad \text{onde } \Gamma \text{ é uma matriz diagonal dos autovalores de } G \text{ e } A \text{ é uma matriz quadrada dos autovetores. Formamos então a matriz } \Gamma^{1/2}, \text{ tomando a raiz de cada elemento diagonal de } \Gamma, \text{ e multiplicamos por } A \text{ para formar a matriz } L_G^0:$$

$$L_G^0 = A \Gamma^{1/2}$$

A matriz F é então transformada com a matriz L_G^0 :

$$F_c = L_G^{0+} F L_G^0 \text{ e } F_c \text{ é diagonalizada numericamente:}$$

$$L_c^+ F_c L_c = \Lambda. \quad \text{O produto } L_G^0 L_c = L \text{ é a transformação de coordenadas que procuramos. Ela transformará } G \text{ numa matriz unitária e } F \text{ numa matriz diagonal } \Lambda, \text{ cujos elementos são os autovalores } \lambda_i. \text{ A matriz } L \text{ é a matriz de transformação entre as coordenadas normais e as coordenadas de simetria: } S = L Q.$$

2.2-0 PROBLEMA INVERSO E A FUNÇÃO POTENCIAL

Até aqui, foi suposto que a função energia potencial podia ser expandida numa série de potências envolvendo coordenadas de deslocamento e que apenas termos quadráticos seriam considerados. Os coeficientes desta expansão seriam constantes conhecidas e o problema seria determinar as frequências de vibração a partir deste conjunto conhecido de constantes de força. Na verdade, as constantes de força têm sido determinadas "a priori" para poucas moléculas diatómicas e moléculas poliatômicas simples²⁸.

Na prática o problema inverso é mais importante, ou seja, a determinação das constantes de força a partir das frequências vibracionais conhecidas. Para fazer isto, é necessário fazer algumas hipóteses sobre a natureza da energia potencial.

Se considerarmos apenas termos quadráticos, a energia potencial pode ser escrita, de forma geral, como:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \xi_i \xi_j \text{ onde } \xi_i \text{ representa uma das } 3N \text{ coordenadas}$$

cartesianas de deslocamento e f_{ij} são as constantes de força. A primeira vista, como temos $3N$ coordenadas, pareceria que teríamos que avaliar $(3N)^2$ constantes de força. Entretanto estas constantes não são, em geral, independentes.

A energia potencial puramente vibracional depende de $3N - 6$ coordenadas internas e pode ser escrita como:

$$2V = \sum_{l,l'=1}^{3N-6} F_{ll'} R_l R_{l'}. \text{ Num caso geral, teríamos um total de}$$

$\frac{(3N - 6)(3N - 5)}{2}$ constantes de força para serem avaliadas,⁽²⁸⁾ no caso de moléculas assimétricas. A existência de simetria reduz o número de constantes independentes e este número não depende do conjunto de coordenadas usado para descrever V .

Outras espécies isotópicas da molécula, particularmente as que envolvem deuteração, são úteis ao acrescentar dados experimentais adicionais para a determinação de constantes de força, uma vez que uma hipótese válida é que a função potencial

permanece inalterada pela substituição isotópica. Esta hipótese depende da validade da separação de Born-Öppenheimer das coordenadas dos núcleos e dos elétrons. As constantes de força são teoricamente determinadas a partir da equação de movimento dos elétrons, que envolve as cargas e a configuração dos núcleos, mas não suas massas⁽²⁰⁾.

Uma aproximação que é empregada a fim de reduzir o número de constantes de força independentes é a aproximação de forças de valência. É suposto que as forças que mantêm os átomos em suas posições de equilíbrio são as que resistem à extensão ou compressão de ligações de valência, assim como as que se opõem à deformação ou torção das ligações. As forças entre átomos não são consideradas diretamente⁽²⁰⁾. Esta aproximação é útil também em relacionar frequências espectrais observadas com os modos normais de vibração⁽²⁰⁾, dando uma interpretação físico-químico simples.

Observa-se ainda que as constantes de força são de certa forma características do tipo de ligação, não importando a molécula em que elas ocorrem. Um método que tem sido empregado com sucesso em alguns casos é a transferência dos valores de constantes de força de uma molécula para outra similar, com o objetivo também de reduzir o número de constantes desconhecidas. Evidentemente deve haver um termo similar nas expressões da energia potencial para ambas as moléculas em questão. Esta transferência é também bastante sensível às diferenças de vizinhança entre as ligações nas moléculas, assim como ao número de constantes de interação empregadas nas funções potencial⁽²⁰⁾. As constantes de interação levam em consideração a mudança na "rigidez" de uma ligação resultando da distorção de outras ligações.

Mais adiante veremos estas considerações aplicadas à molécula de metanol. Na expressão para a função energia potencial que utilizamos, existem vários termos de interação entre coordenadas de deformação ou entre coordenadas de estiramento e deformação.

Brakaspathy e Singh⁽²¹⁾ realizam cálculos de campo de força para o metanol, determinando um campo de força (função energia potencial) inicial tomando constantes de força de interação e de deformação a partir de cálculos semi-empíricos (CNDO) e realizam transferências de constantes de força de moléculas quimicamente

relacionadas. Este campo de força foi refinado através de um ajuste por mínimos quadrados, levando em consideração o ajuste de frequências (calculadas x observadas) e a distribuição de energia potencial (por coordenada de simetria). Os dados experimentais utilizados por eles foram os de Serrallach et al⁽¹¹⁾.

Novikov e Malyshev⁽⁸⁰⁾ também relatam um procedimento geral para o refinamento do campo de força de valência de moléculas usando o método dos mínimos quadrados.

Schlegel et al⁽²²⁾ calculam constantes de força para o metanol pelo método *ab initio* (cálculos de Hartree-Fock) e calculam campo de força, analisando, inclusive, o efeito de termos anarmônicos.

Gribov et al⁽⁸¹⁾ apresentam um método variacional para resolver o problema de vibrações anarmônicas e onde a presença de rotações internas simultâneas é possível.

Chalapati Rao⁽²⁵⁾ calcula probabilidades de transferência de energia entre modos de vibração e entre vibração e rotação, para o metanol e espécies deuteradas, o que está em conexão com o que foi dito na seq. 2.1, nas que não é discutido no nosso trabalho. Uma análise vibracional é feita pelo autor, considerando um campo de força de valência e tomando as constantes de forças relevantes do conhecido trabalho de Margottin-Maclou⁽¹⁴⁾ (1960).

Serrallach et al⁽¹¹⁾ fazem um dos mais completos estudos do espectro vibracional do metanol e apresentam dados experimentais para sete espécies deuteradas. Discutiremos mais adiante alguns dos aspectos deste trabalho, inclusive na parte referente à função energia potencial assumida pelos autores.

Naqvi e Cyvin⁽⁸²⁾ apresentam um método variacional para tratar vibrações em moléculas e empregam analogias com as matrizes G e F para derivar propriedades variacionais das frequências vibracionais.

Kuczera⁽¹⁰⁾ discute as propriedades de parâmetros aparecendo em termos lineares de funções potencial harmônicas definidas em coordenadas redundantes. É mostrado que a introdução de constantes de força lineares não acrescenta informação adicional sobre a energia potencial quando comparada a um potencial quadrático. Os termos lineares na função potencial foram tomadas como nulos na seção 2.1. O argumento era que no equilíbrio, a energia potencial

deveria ser mínima, tal que $\left(\frac{\partial V}{\partial R_i}\right)_0 = 0$ para $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$. Mas este argumento é válido apenas se as coordenadas são independentes⁽²⁸⁾.

Coordenadas redundantes, ou seja, que podem ser expressas como combinação das outras, são algumas vezes empregadas para aproximar a simetria da molécula, mas sua inclusão implica na definição de constantes de força redundantes⁽²⁸⁾.

Uma aproximação simples, porém pouco usada, para reduzir o número de constantes de força independentes é supor que as forças são centrais, ou seja, que as forças entre cada par de átomos atuam ao longo da linha que os une.

Outro tipo de função potencial é a de Urey-Bradley, que é basicamente uma função do tipo força de valência, mas que inclui alguns termos de forças centrais entre átomos não ligados. Fisicamente, este tipo de potencial procura levar em consideração as forças de Van der Waal entre alguns átomos não ligados²⁸.

A figura abaixo ilustra três átomos ligados e define as coordenadas internas Δr_i , Δq_{ij} , $\Delta \alpha_{ij}$.

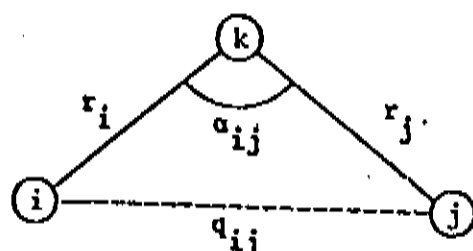


Fig.2.2.1 - Ilustração das coordenadas internas

Resumindo o que foi dito nesta seção, para um campo de força central, a energia potencial é dada por:

$$2V = \sum k_i (\Delta r_i)^2 + \sum f_{ij} (\Delta q_{ij})^2$$

Para um campo de força de valência, a energia potencial é dada por:

$2V = \sum k_i (\Delta r_i)^2 + \sum h_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2$ onde r_i e r_j são usualmente incluídos para que as coordenadas internas possuam a

mesma unidade.

Para um campo de força de Urey-Bradley, a energia potencial é dada por:

$$2V = \sum k_i (\Delta r_i)^2 + \sum H_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2 + \sum 2F_{ij} q_{ij} (\Delta q_{ij}) + \sum F_{ij} (\Delta q_{ij})^2 \text{ onde}$$

q_{ij}^2 e Δq_{ij} são funções de r_i , r_j , α_{ij} e q_{ij} e são dados na ref. (33).

2.3-SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA E A REGRA DO PRODUTO

Quando um átomo da molécula é substituído por um isótopo do mesmo elemento, supõe-se que a função energia potencial e a configuração da molécula variam de forma desprezível. As frequências de vibração podem ser consideravelmente alteradas, mas devido apenas à mudança de massa envolvida.

Este deslocamento isotópico das frequências é útil para vários propósitos. Em primeiro lugar, ele pode auxiliar na atribuição das frequências observadas aos modos normais de vibração.

As frequências observadas são, na verdade, influenciadas por termos de terceira e quarta ordem da energia potencial, de modo que a vibração não é estritamente harmônica como foi suposto no tratamento teórico. Isto explica algumas discrepâncias observadas entre frequências observadas e calculadas, deslocadas pelo efeito isotópico, e onde se esperaria uma mudança devido apenas à variação de massa.

Existem relações entre as frequências da molécula original e da molécula com substituição isotópica conhecidas como regras do produto, ou regras de Teller-Redlich, que primeiro derivaram estas relações⁽²⁹⁾.

As regras do produto seguem do fato de que o produto $\Pi \lambda$, de todas as raízes λ da equação $|GF - \lambda I| = 0$, é igual ao valor do determinante $|GF|$ ⁽²⁹⁾. Para algum bloco de simetria particular da equação secular vibracional completamente fatorada, segue-se que:

$$\Pi \lambda = |GF| = |G| |F| \quad (2.3.1)$$

A substituição isotópica de um conjunto de núcleos simetricamente equivalente deixa inalterado o grupo de ponto da molécula e, como já foi dito, apenas a mudança de massa altera as raízes da equação secular. Em outras palavras, a substituição deixa a matriz F inalterada, mas altera a matriz G . Se λ' e λ indicam as raízes da equação secular para a molécula isotópica e para a molécula original, respectivamente, segue-se de (2.3.1) que:

$$\frac{\prod \lambda}{\prod \lambda'} = \frac{|G|}{|G'|} \quad (2.3.2)$$

Existe uma relação destas para cada bloco de simetria da molécula. A forma geral da regra do produto, mais conveniente para aplicação às frequências observadas, é (lembrando que $\lambda_i = c^2 \omega_i^2 = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$):

$$\frac{\prod \omega_i'}{\prod \omega_i} = \left[\left(\frac{M'}{M} \right)^l \left(\frac{I_{x'}}{I_x} \right)^{r_1} \left(\frac{I_{y'}}{I_y} \right)^{r_2} \left(\frac{I_{z'}}{I_z} \right)^{r_3} \left(\frac{m_1}{m_1'} \right)^\alpha \left(\frac{m_2}{m_2'} \right)^\beta \dots \right]^{1/2} \quad (2.3.3)$$

onde o símbolo (') (linha) refere-se à molécula isotópica e o produtório à esquerda estende-se sobre o número de frequências de vibrações genuínas do bloco de simetria considerado; M é a massa da molécula e l é o número de translações do bloco de simetria considerado; I_x , I_y e I_z são os momentos de inércia em torno dos eixos X, Y, Z, que passam pelo centro de massa, e r_1 , r_2 , r_3 são 1 ou 0 dependendo da rotação em torno de X, Y, Z ser ou não uma vibração não genuína para o bloco de simetria considerado. Os expoentes α , β , ... são os números de vibrações em que cada átomo participa dentro do bloco de simetria considerado.

Na seção (4-3) veremos a aplicação desta regra à molécula de metanol e aos isotópos por nós estudados.

3-RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1-OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

Obtivemos os espectros infravermelho de oito espécies isotópicas do metanol na fase gasosa: CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD , $^{13}CH_3OH$, $^{13}CD_3OH$, $^{13}CD_3OD$ e CHD_2OH . Os espectros foram obtidos num espectrômetro intreferençométrico (ou espectrômetro a transformada de

Fourier) modelo Nicolet 60 SXB. Um apêndice sobre Espectroscopia a Transformada de Fourier é incluído no final desta tese. Neste apêndice são apresentados, de forma geral, os fundamentos desta técnica, assim como os fatores mais importantes que limitam a resolução e precisão dos espectrômetros a transformada de Fourier. No final, mostramos um esquema da parte óptica do espectrômetro Nicolet 60 SXB assim como algumas de suas características.

Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000cm^{-1} com resoluções de 4cm^{-1} e 0.12cm^{-1} . Foram utilizadas celas de gás com janelas de KBr e um caminho óptico de 10cm . Um vácuo da ordem de 10^{-2} torr era feito na cela e, após isto, esta era preenchida com o isótopo a ser estudado até uma pressão de aproximadamente 3 torr. Os espectros foram tomadas à temperatura ambiente.

A obtenção de um espectro envolve o registro de um interferograma da amostra (isto é, da cela contendo a amostra) e do "background" (a cela sem a amostra). Obtem-se, então, os respectivos espectros, através da transformação de Fourier. O espectro final é obtido subtraindo-se os espectros da amostra dos espectros do "background", podendo, então, ser armazenado na memória do computador e gravado em disquetes. Um espectro de baixa resolução (4cm^{-1}) era obtido em poucos minutos. Um espectro com alta resolução (0.12cm^{-1}) podia ser obtido em pouco mais de 4 horas. Um "plotter" acoplado ao computador permitia que se registrasse estes espectros em vários tamanhos, escolhendo-se a região particular (em número de onda) para o registro, assim como fornecia a posição de picos, no espectro, acima de um determinado valor de absorbância (ou transmitância), determinado pelo usuário ("peak-picker").

Todos os interferogramas foram apodizados com uma função do tipo "boxcar" (ver apêndice), a qual permite uma maior resolução, às custas de uma certa perda de qualidade na forma da linhas.

Para as espécies isotópicas $^{12}\text{CH}_3\text{OD}$, $^{12}\text{CD}_3\text{OD}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ foi observada, nos espectros, a contaminação por troca com $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, respectivamente. Para a espécie $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, foi observada a contaminação com $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$, devido ao menor grau de pureza da amostra. Ambos os tipos de contaminação foram eliminados, nos espectros, através da técnica computacional de subtração iterativa, possibilitando, assim, a obtenção de

espectros puros. Notemos que não se observa a troca de ^{13}C por ^{12}C , nas amostras.

Em particular, a troca de OD por OH, nas amostras de $^{12}\text{CH}_3\text{OD}$, $^{12}\text{CD}_3\text{OD}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ é bastante rápida e mais acentuada. Provavelmente esta troca se deva principalmente ao vapor d'água ainda presente na cela ao se fazer o vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr. Talvez uma forma de diminuir esta contaminação seja através do preenchimento da cela com uma pequena quantidade de água deuterada.

As amostras que utilizamos têm a seguinte procedência:

$^{13}\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 91\% \text{ } ^{13}\text{C}$ - Isotopic Labeling Corp. - USA

$^{13}\text{CD}_3\text{OH} \rightarrow 99\% \text{ } ^{13}\text{C}$, 99% D_3 - Sigma Aldrich - Suíça

$^{13}\text{CD}_3\text{OD} \rightarrow 99\% \text{ } ^{13}\text{C}$, 99.5% D_4 - Cambridge Isotope Laboratories

$\text{CH}_3\text{OD} \rightarrow 99\% \text{ D}$ - Sigma Aldrich - Suíça

$\text{CD}_3\text{OH} \rightarrow 99\% \text{ D}_3$ - Merck Sharp & Dohme - Canadá

$\text{CD}_3\text{OD} \rightarrow 99.5\% \text{ D}_4$ - Merck Sharp & Dohme - Canadá

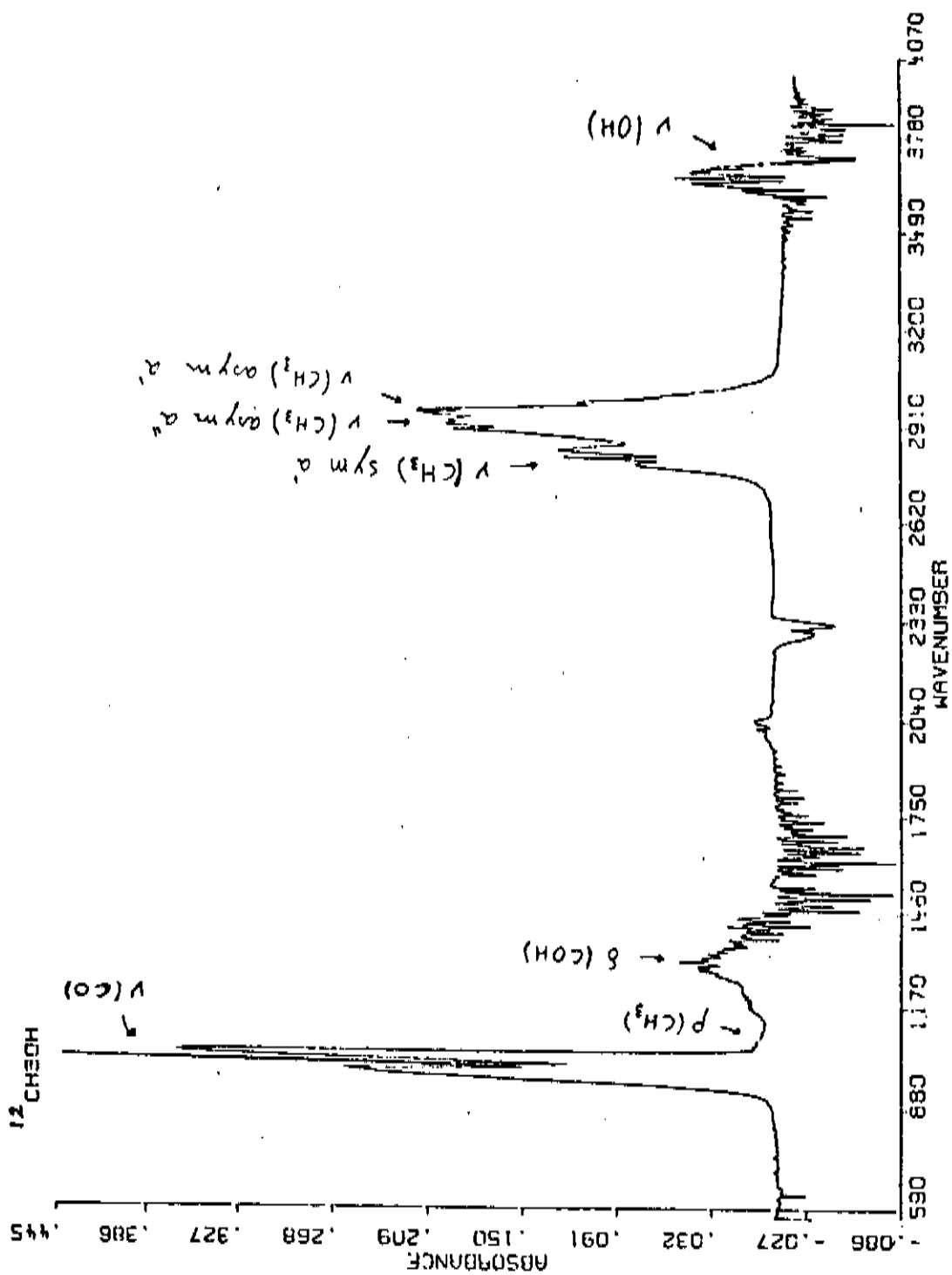
$\text{CHD}_2\text{OH} \rightarrow 70\% \text{ D}_2$ - Merck Sharp & Dohme - Canadá

3.2-ESPECTROS OBSERVADOS

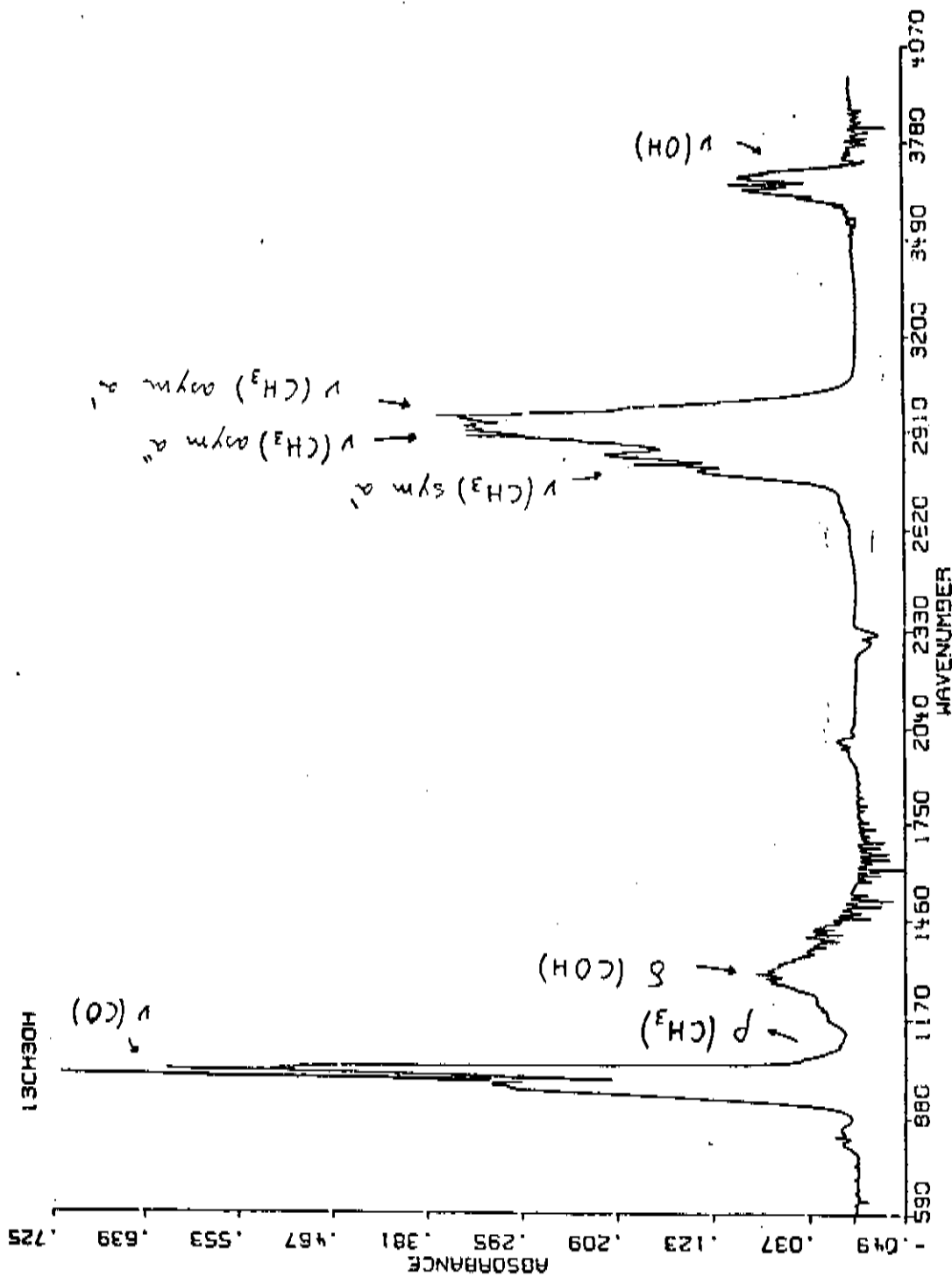
Apresentamos nesta seção alguns espectros obtidos. São mostrados espectros com resolução de 4cm^{-1} , nas regiões de 400^{-1} à 4000cm^{-1} , e de 900 à 1100cm^{-1} . Os espectros com resolução de $0,12\text{cm}^{-1}$ são apresentados apenas na região de 900 à 1100cm^{-1} , onde se localiza o modo de estiramento C-O, envolvido na operação de lasers IVL. Nota-se a resolução de linhas correspondentes a transições entre níveis rotacionais, que não aparecem resolvidos nos espectros com resolução de 4cm^{-1} . Este modo apresenta uma estrutura de bandas P, Q e R, correspondente a transições com $\Delta J = -1, 0, 1$, respectivamente.

As regiões de aproximadamente 1200 a 1750 cm^{-1} e de 3450 a 3900 cm^{-1} correspondem a bandas de absorção do vapor d'água, e a região em torno de 2350 cm^{-1} corresponde a banda de absorção do dióxido de carbono, ambos ainda presentes no equipamento.

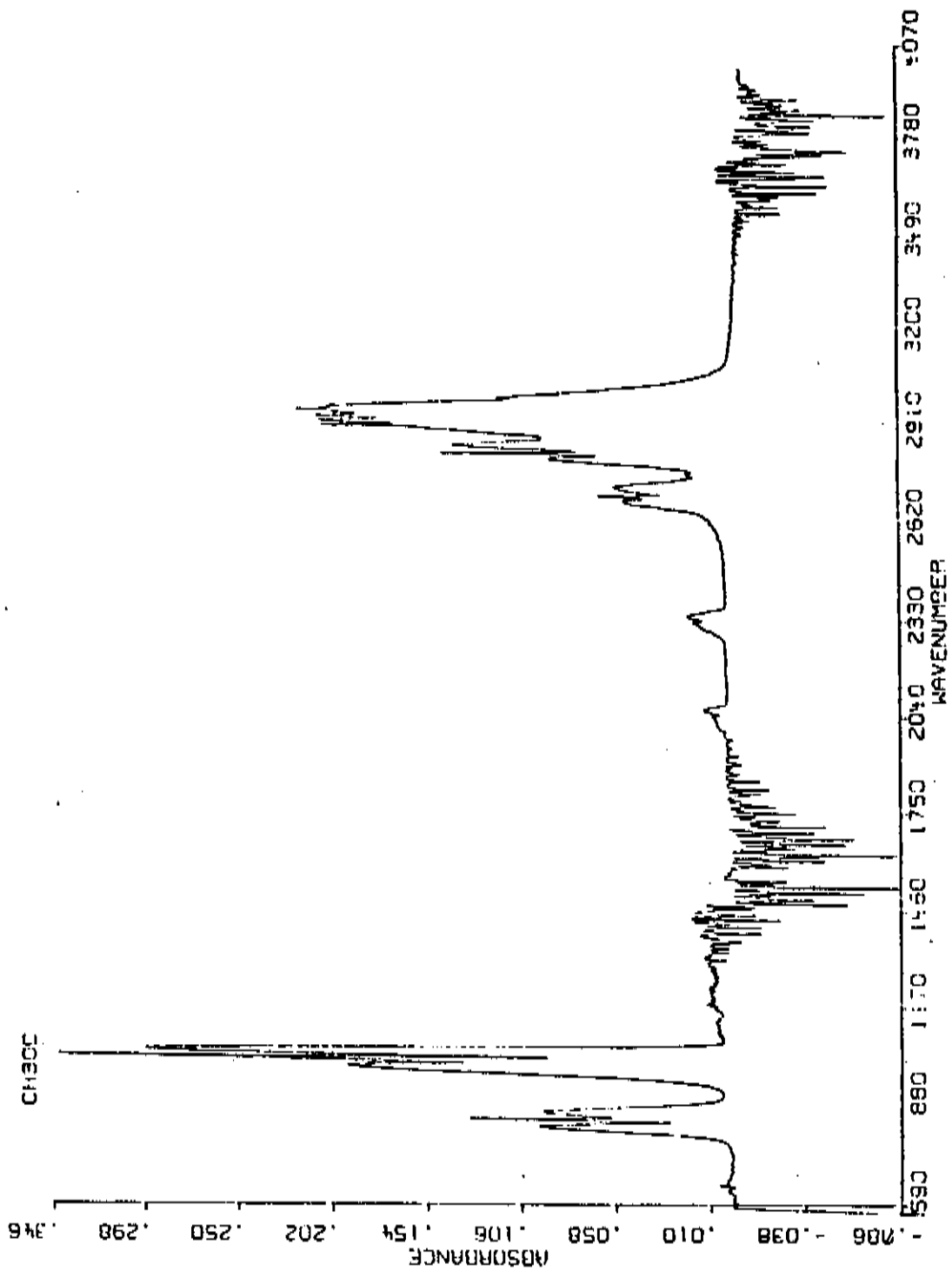
As bandas correspondentes aos modos normais de vibração são indicadas nos espectros de baixa resolução, de aproximadamente 500 a 4000 cm^{-1} , de acordo com a nossa atribuição. A unidade no eixo



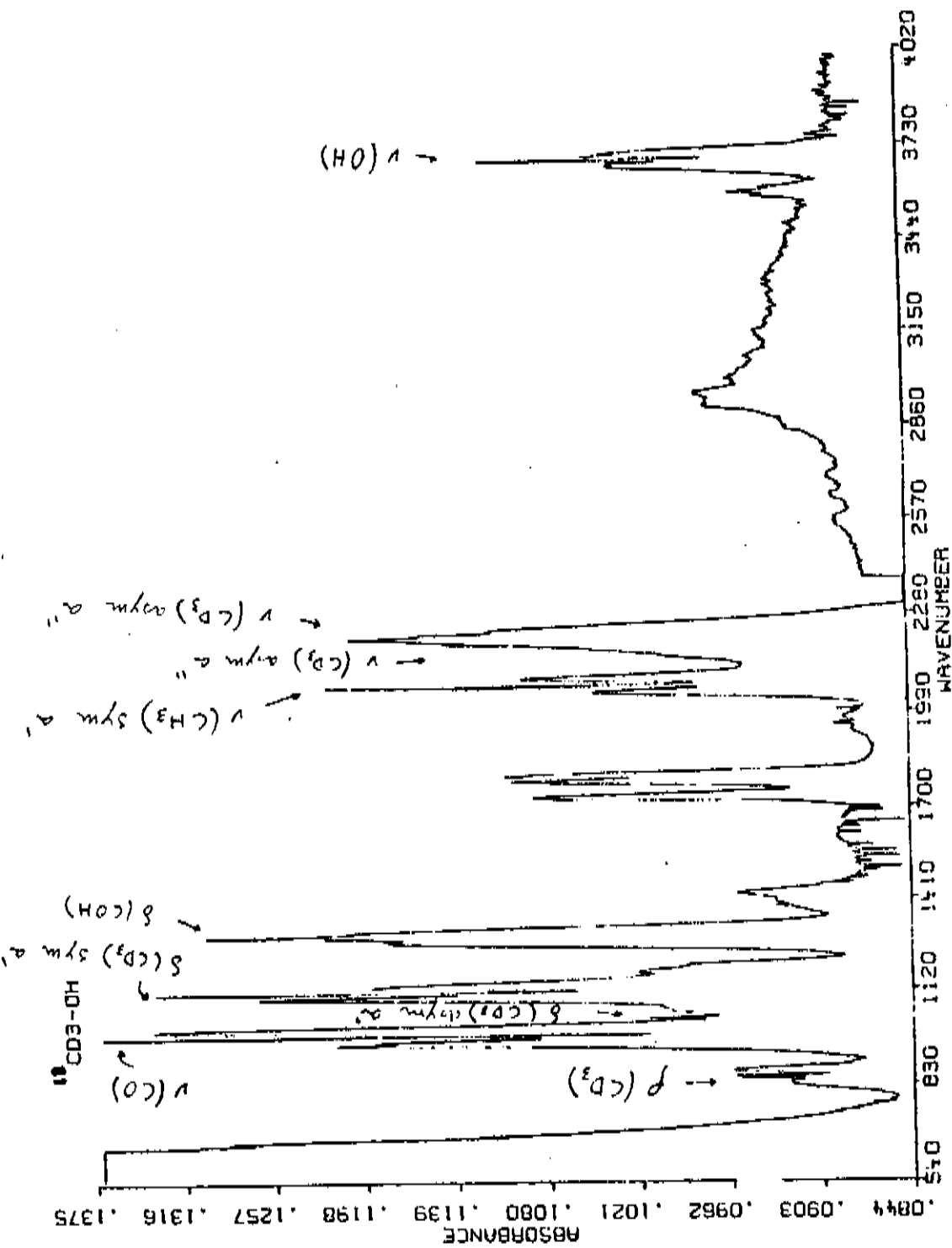
Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} .



Espectro de absorção IV do $^{13}\text{C}_3\text{OH}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Não foi feita a subtração do $^{12}\text{C}_3\text{OH}$.

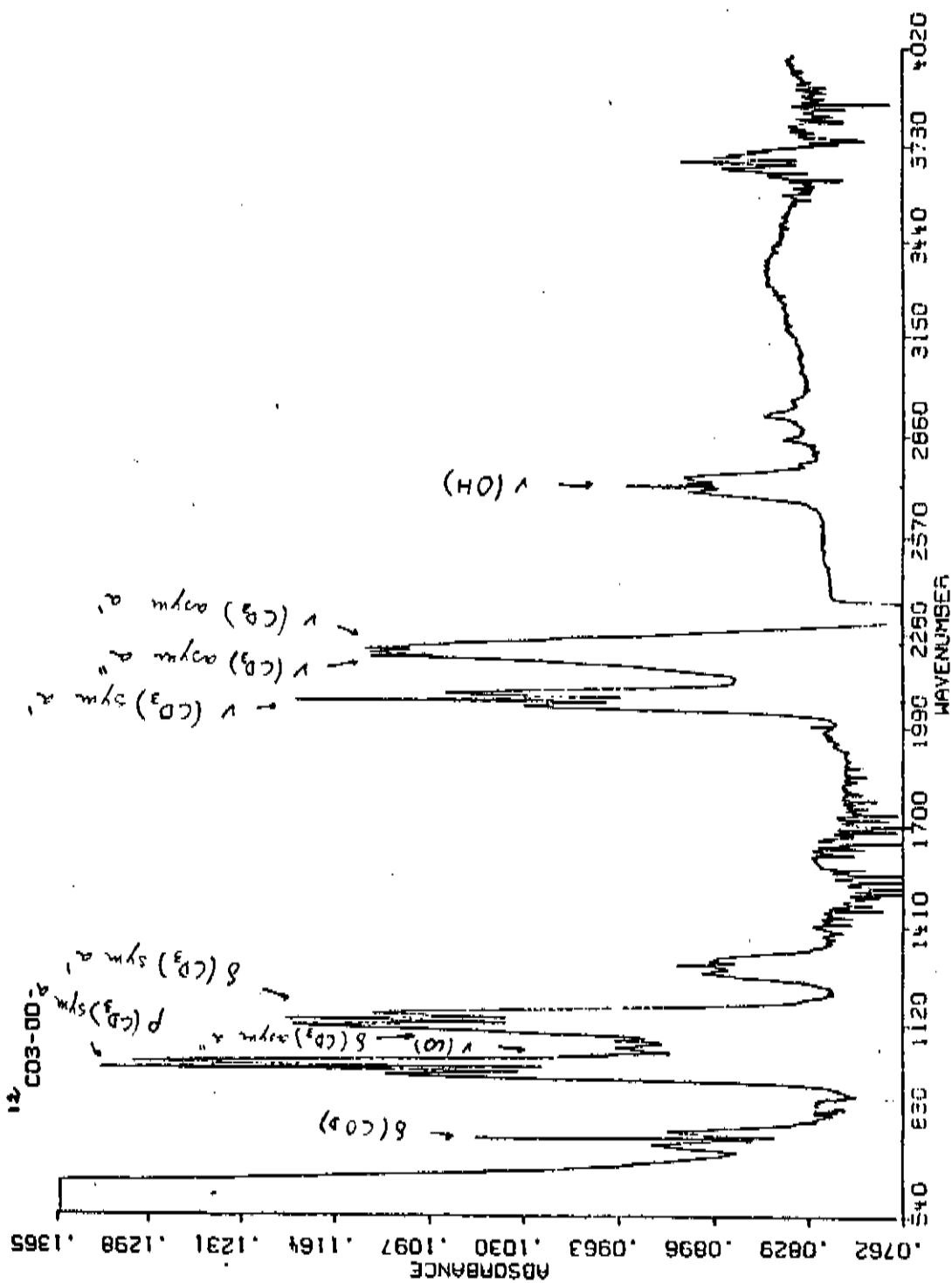


Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CH}_3\text{OD}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Não foi feita a subtração do $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$.

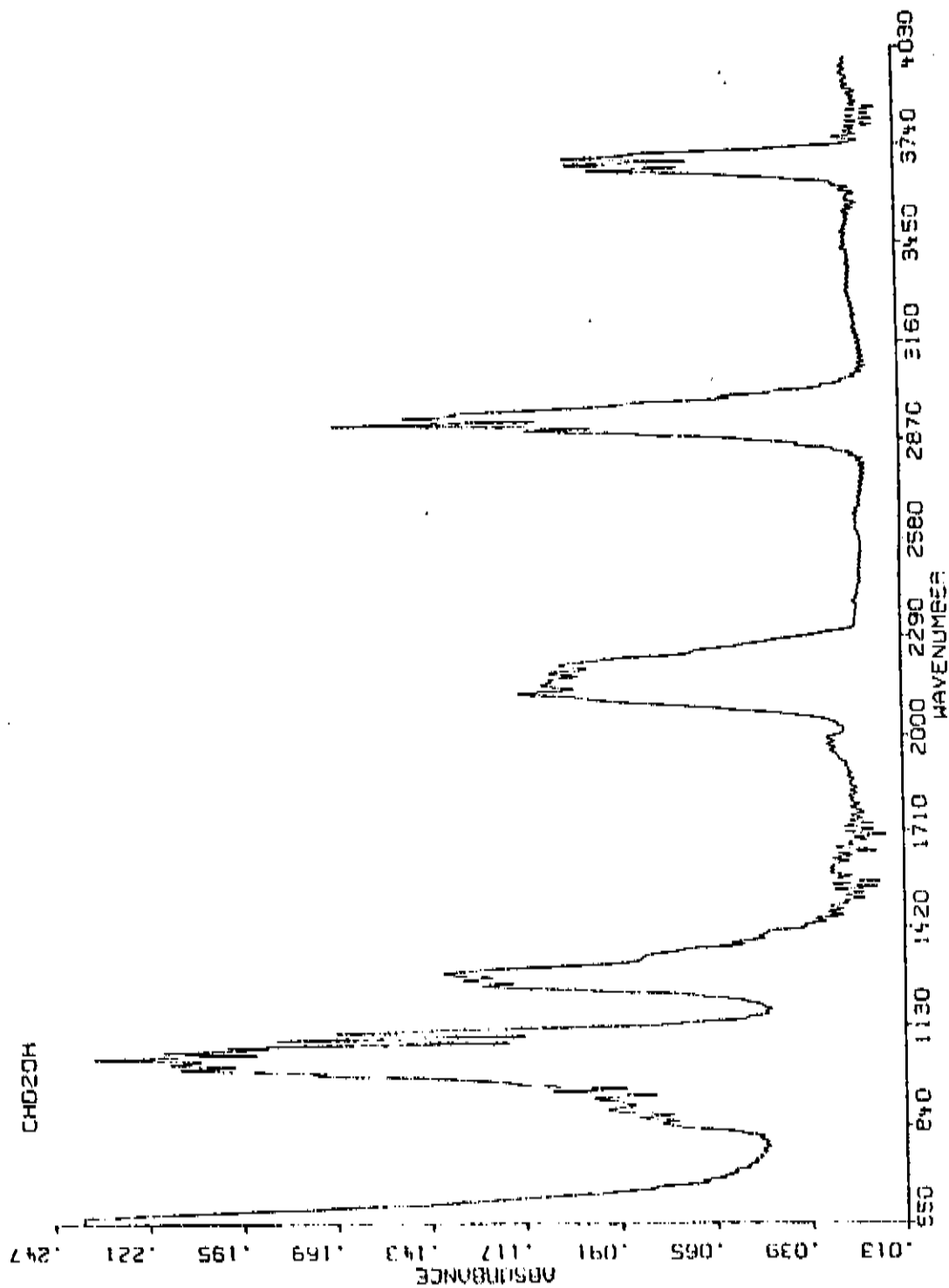


Espectro de absorção IV do $^{13}\text{C D}_3\text{OH}$, obtido com resolução

de 4 cm^{-1} .

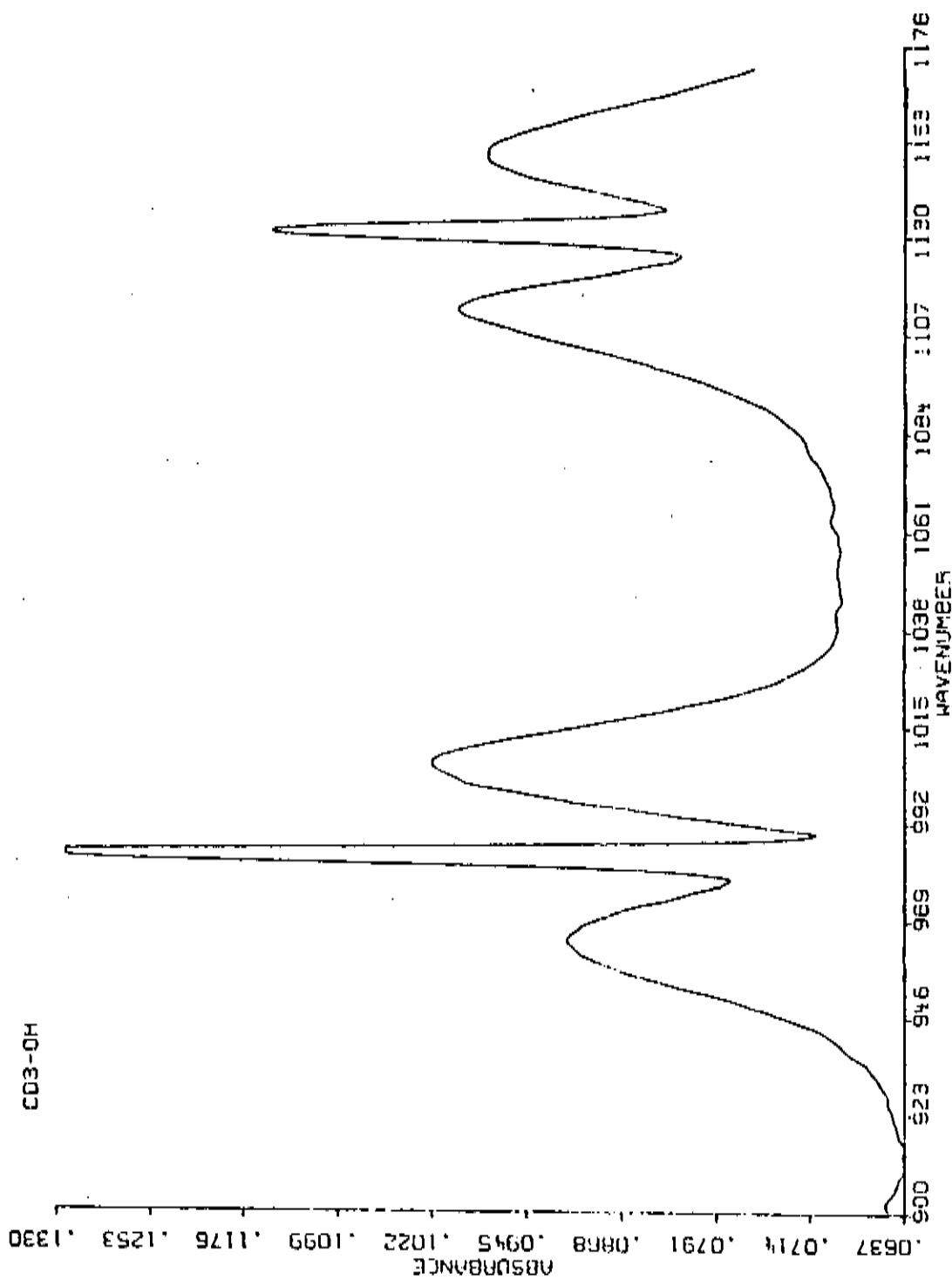


Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CD}_3\text{OD}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Não foi feita a subtração do $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$.



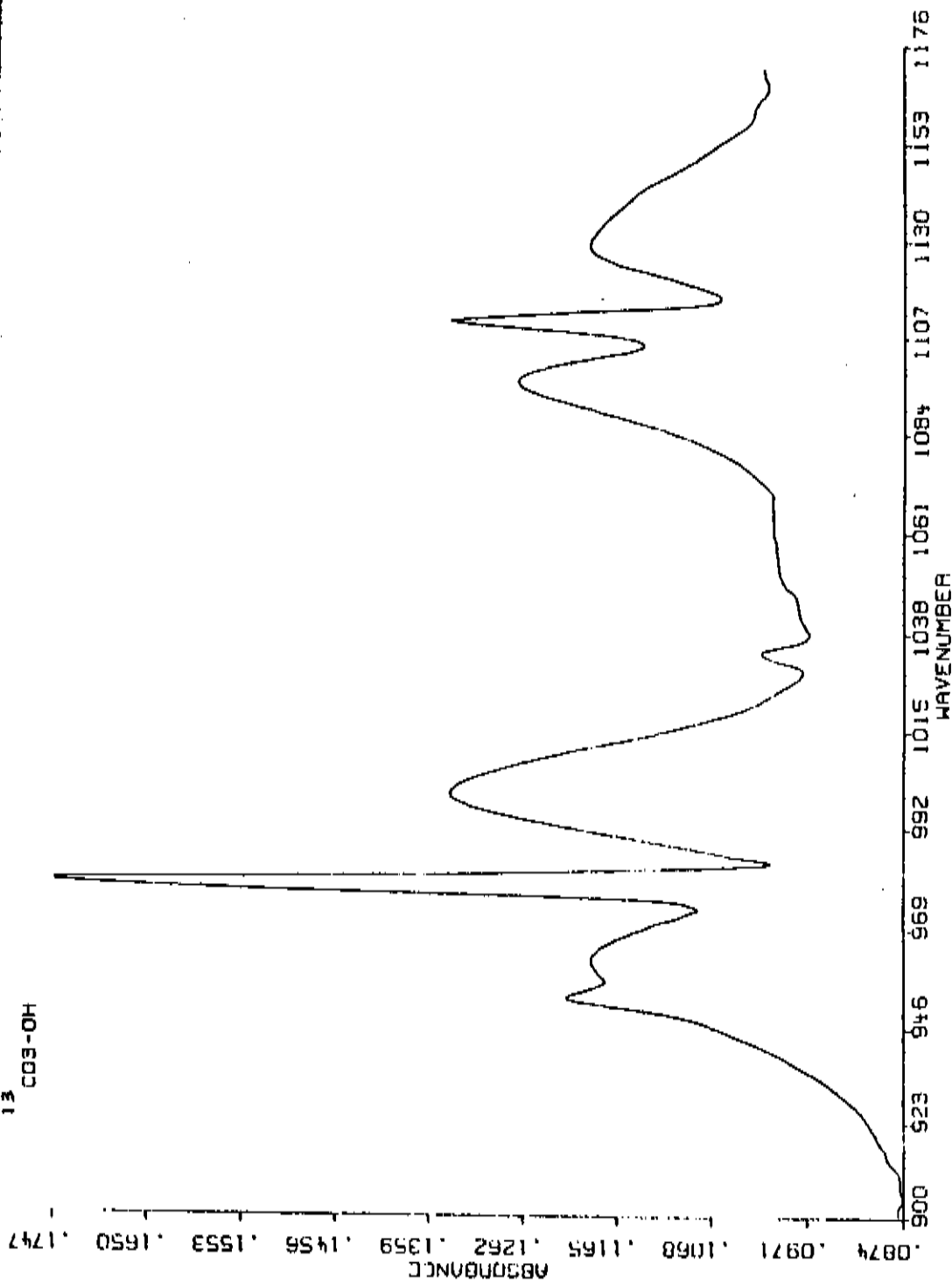
Espectro de absorção IV da espécie assimétrica CHD₂OH. obtido com resolução de 4 cm⁻¹. A unidade, no eixo horizontal, para todos os espectros apresentados nesta seção é cm⁻¹.

CD3-OH



Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Nesta região observamos duas bandas bem definidas, com ramos P, Q e R, correspondentes ao modo de estiramento CO e ao modo de deformação CH_3 simétrico α' .

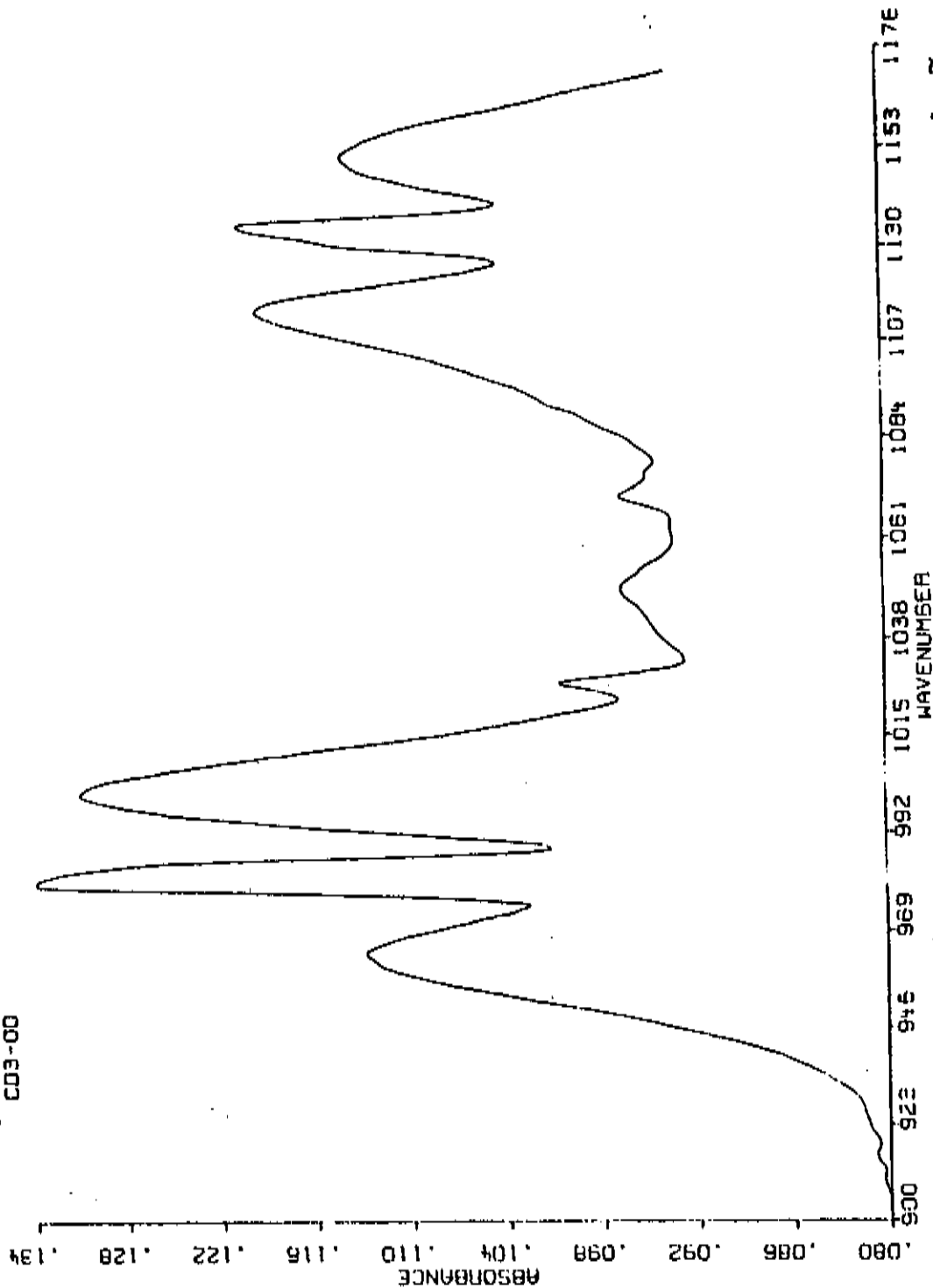
^{13}C O3-OH



Espectro de absorção IV do ^{13}C D₃OH. obtido com resolução

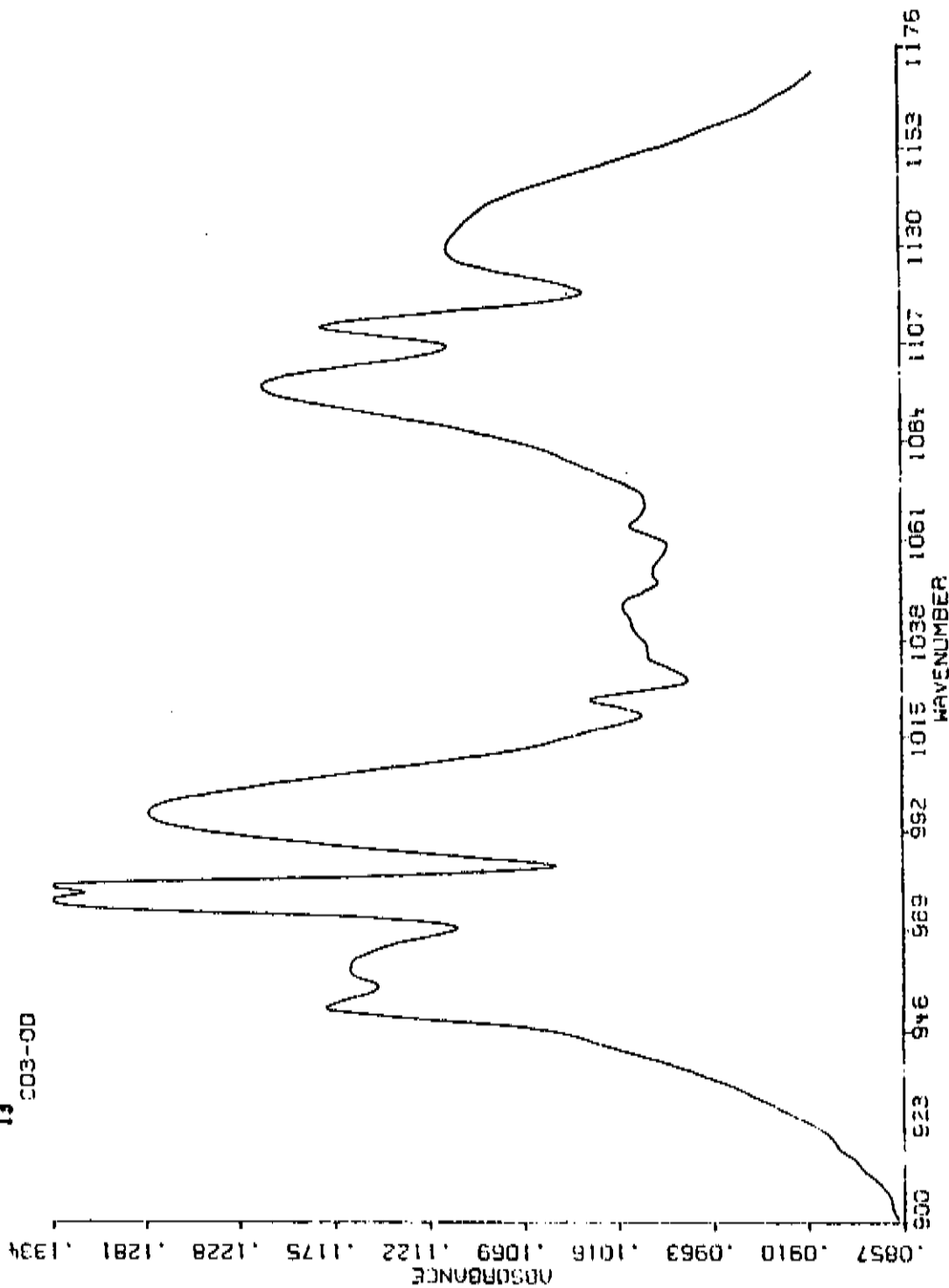
de 4 cm⁻¹.

$^{12}\text{CD}_3\text{-OD}$

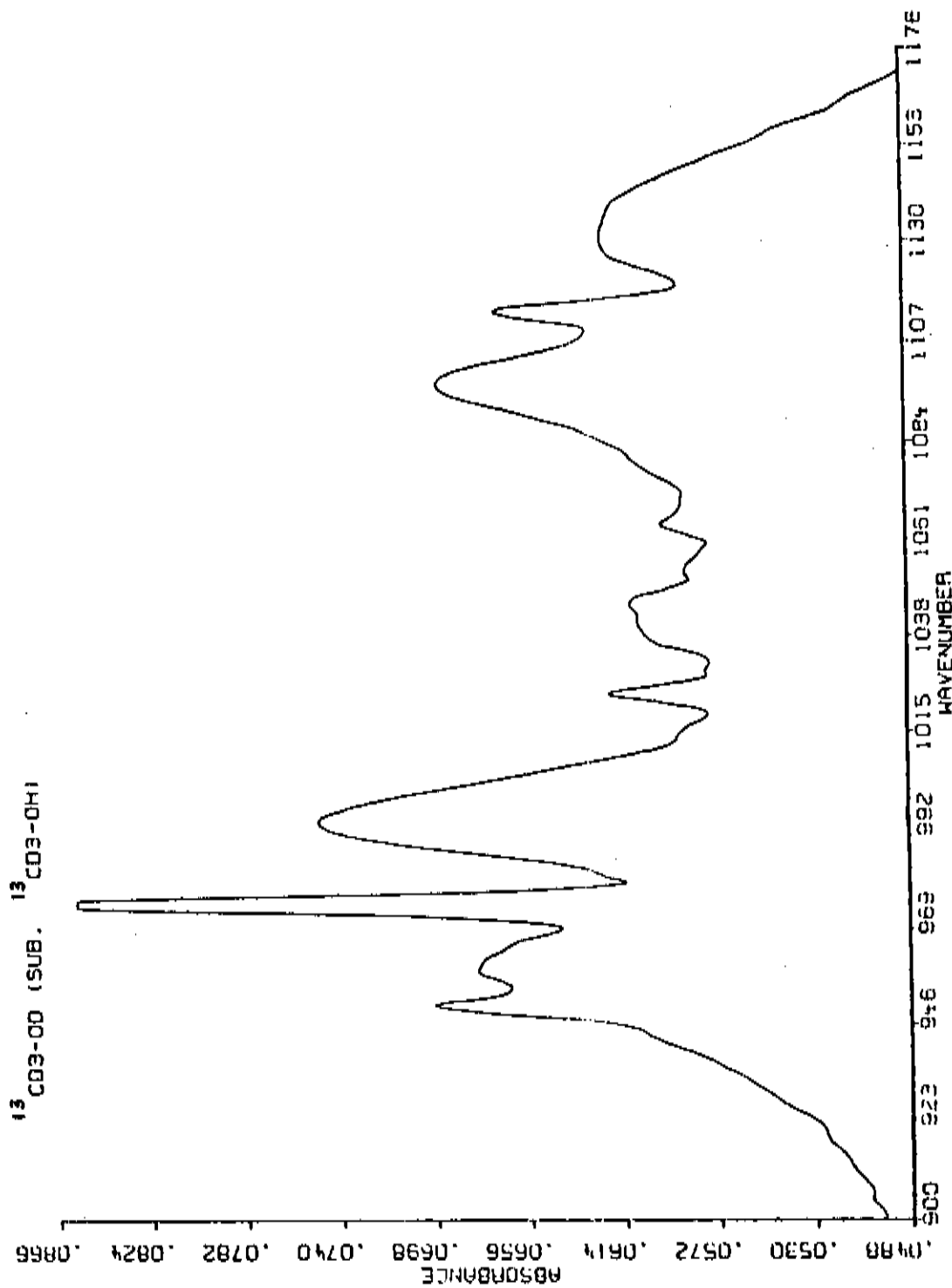


Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CD}_3\text{OD}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Não foi feita a subtração do $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$ neste espectro. Observam-se duas bandas bem definidas, correspondentes ao modo de estiramento CO a ao modo de deformação CD_3 simétrico α' .

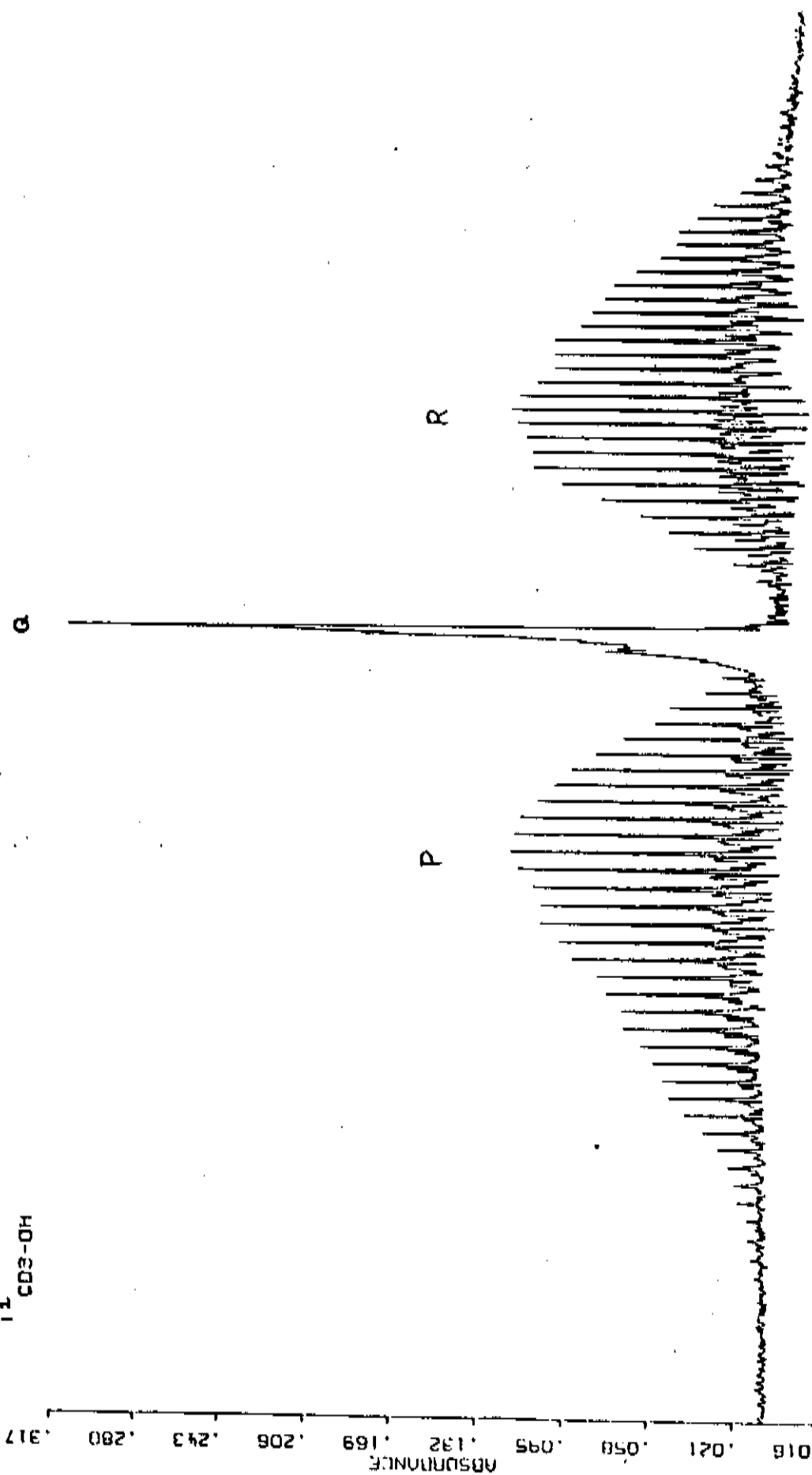
^{13}C 203-00



Espectro de absorção IV do $^{13}\text{C}_3\text{D}_3\text{OD}$, obtido com resolução de 4 cm^{-1} . Não foi feita a subtração do $^{13}\text{C}_3\text{D}_3\text{OH}$. O pico duplo com intensidade maior deve-se à contaminação e deixa de ser duplo no espectro subtraído.



Espectro de absorção IV do $^{13}\text{C} \text{O}3 \text{O}0$ subtraído do $^{13}\text{C} \text{O}3 \text{O}1$.
obtido com resolução de 4 cm^{-1} .

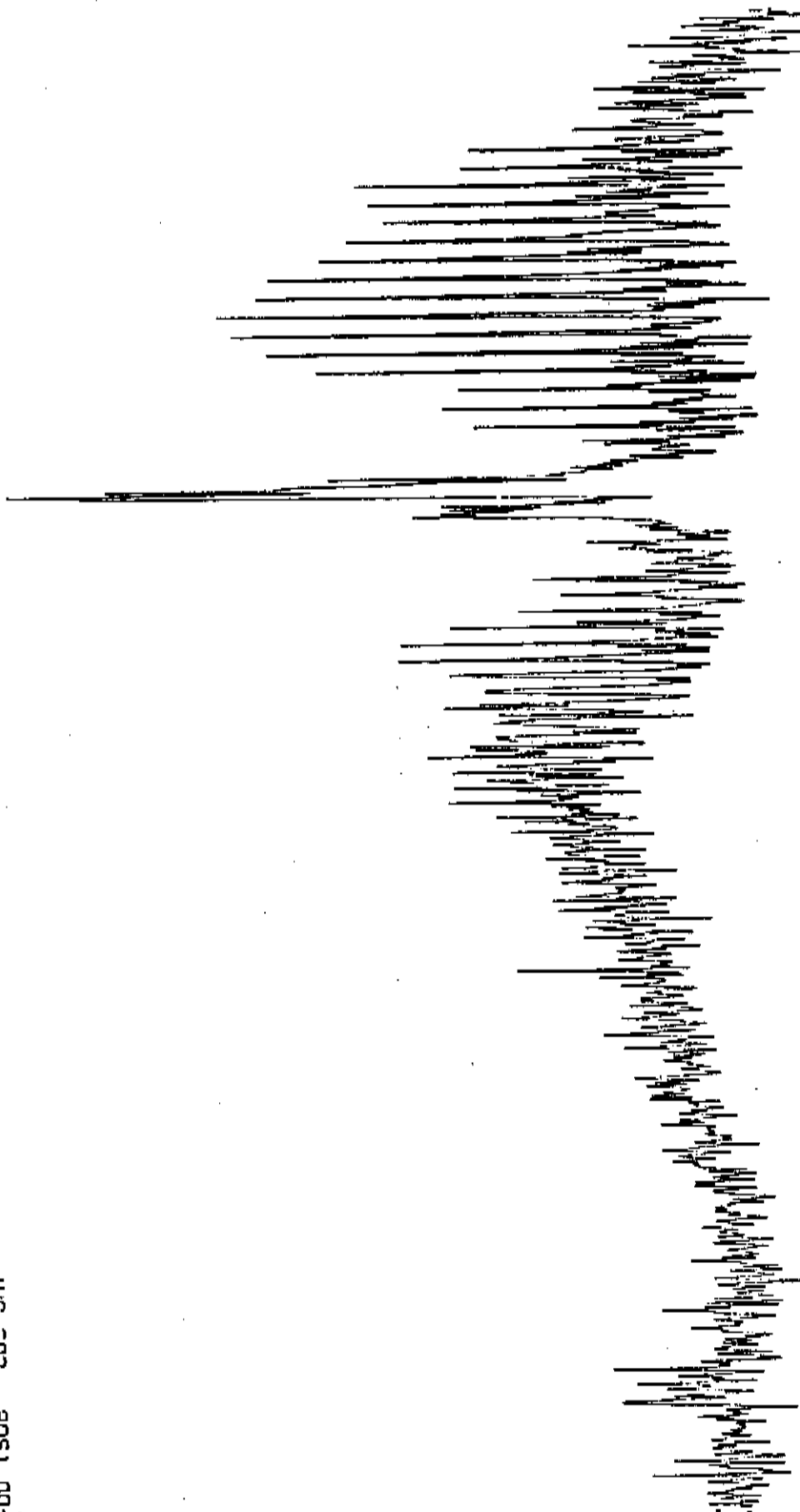


1920.0 927.3 934.6 941.9 949.2 956.5 963.8 971.1 978.4 985.7 993.0 1000.3 1007.6 1014.9 1022.2 1929.5 .C
WAVENUMBERS

Espectro de absorção IV do $^{12}\text{CD}_3\text{OH}$, obtido com resolução de 0.12 cm^{-1} . Observa-se a banda correspondente ao modo de estiramento CO , com ramos P, Q e R. Nota-se a resolução da estrutura rotacional.

$^{12}\text{C}_2\text{O}_3$ (SUB $^{12}\text{C}_2\text{O}_3\text{-OH}$)

ABSORBANCE (ARBITRARY UNITS)



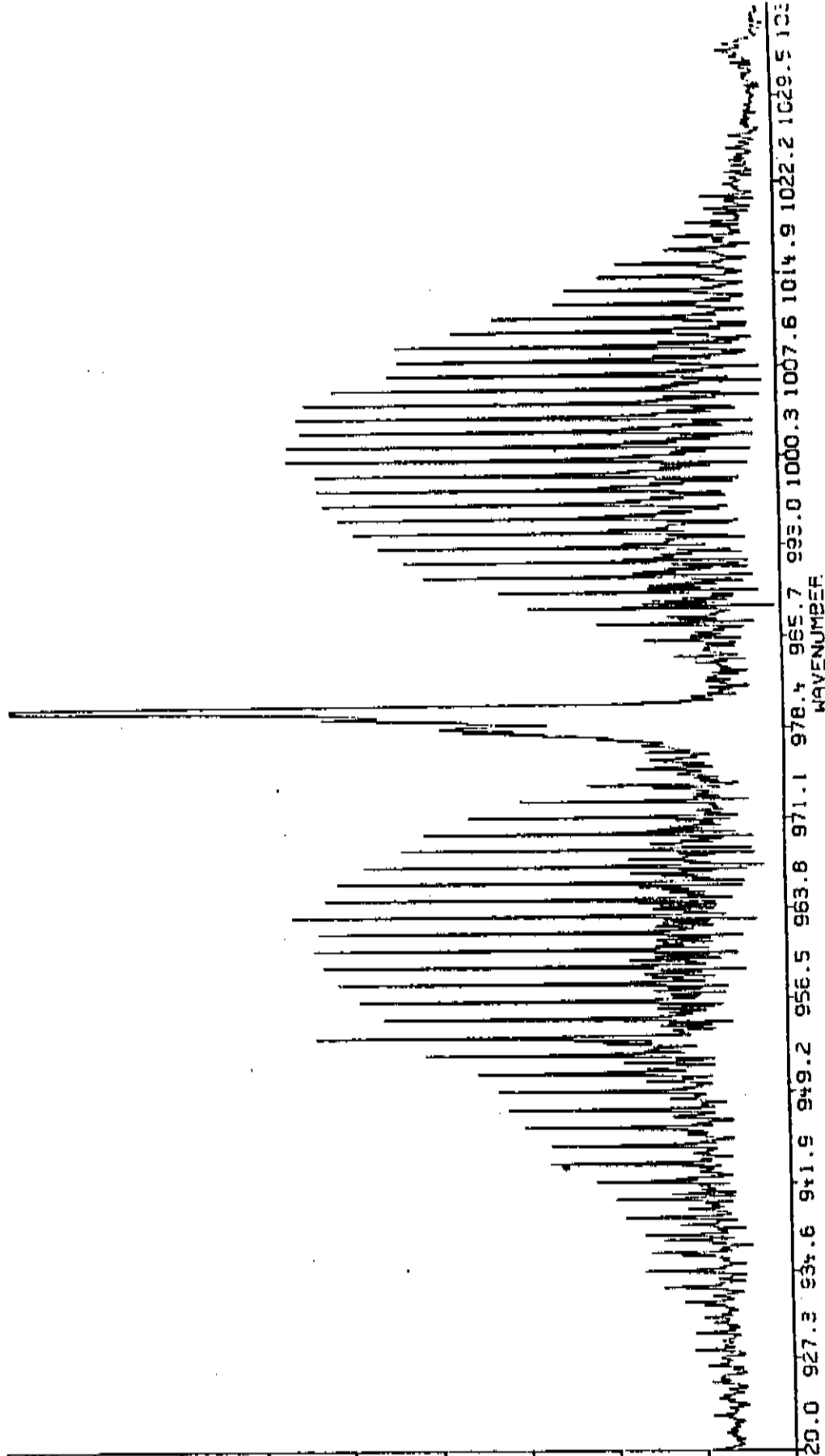
1063.3 1070.5 1076.7 1083.4 1090.1 1096.8 1103.5 1110.2 1116.9 1123.6 1130.3 1137.0 1143.7 1150.4 1157.1 1163.8 1170.5
WAVENUMBER

Espectro de absorção IV do $^{12}\text{C}_2\text{O}_3$ subtraído do $^{12}\text{C}_2\text{O}_3\text{OH}$.

obtido à resolução de 0.12 cm^{-1} .

¹³CO₃-OH

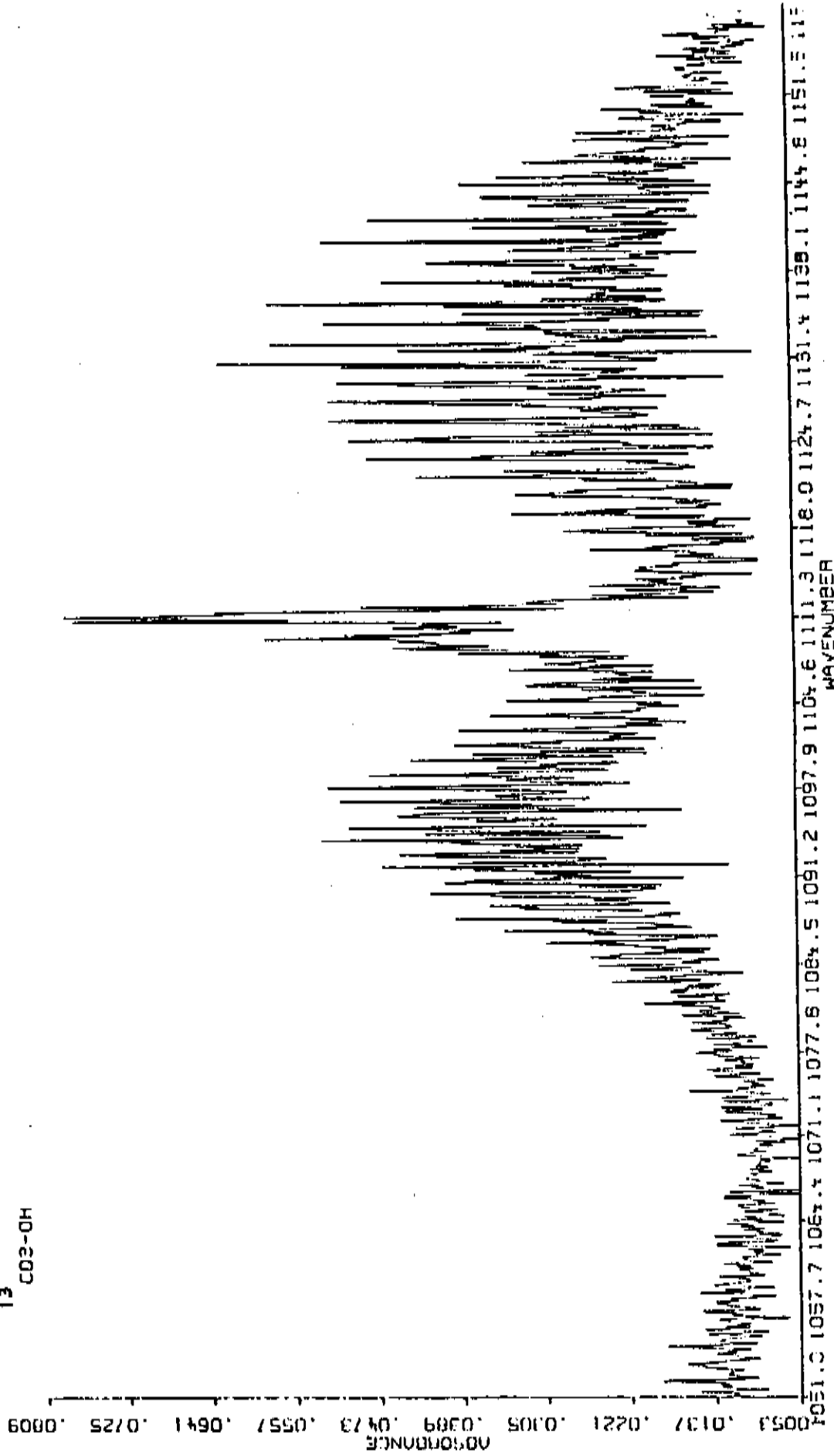
0.11
0.039
0.067
0.095
0.123
0.151
0.179
0.207
0.235
0.263



Espectro de absorção IV do ¹³CD₃OH, obtido à resolução

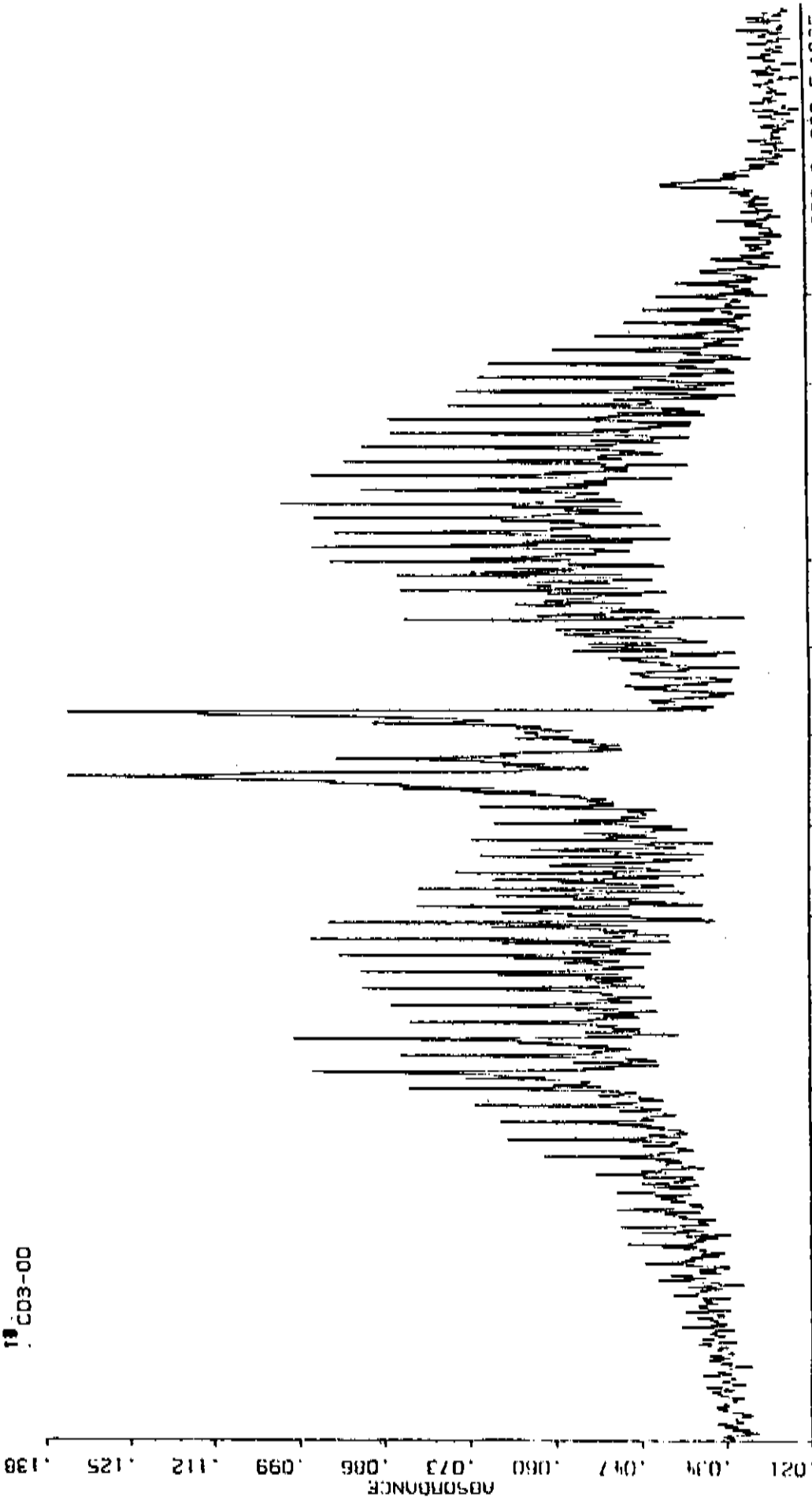
de 0.12 cm⁻¹.

¹³C O2-OH



Espectro de absorção IV do ¹³CD₃OH, obtido à resolução de 0.12 cm⁻¹.

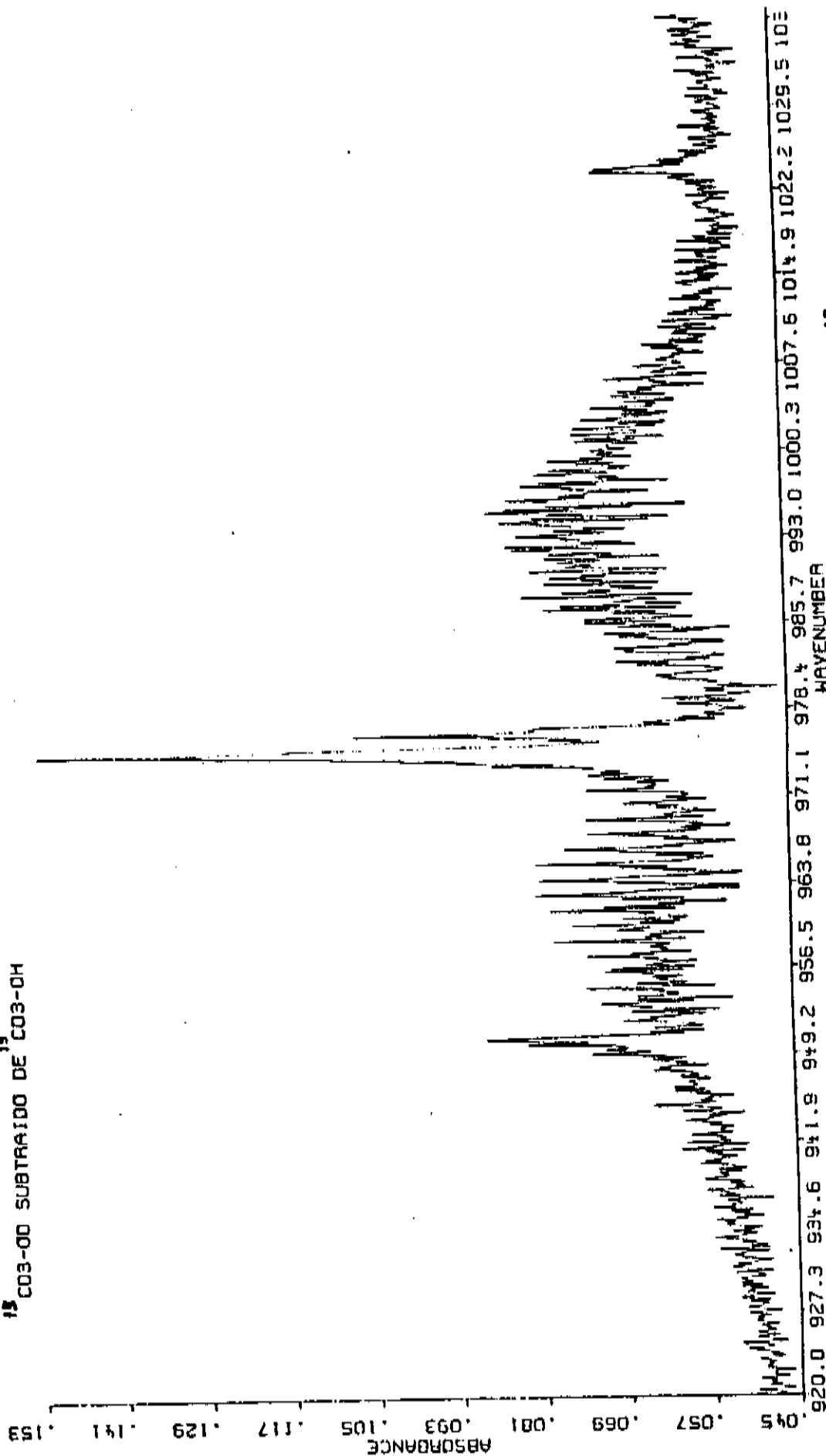
¹³C03-00



920.0 927.3 937.6 941.9 949.2 956.5 963.8 971.1 975.7 985.7 993.0 1000.2 1007.6 1014.9 1022.2 1029.5 1036

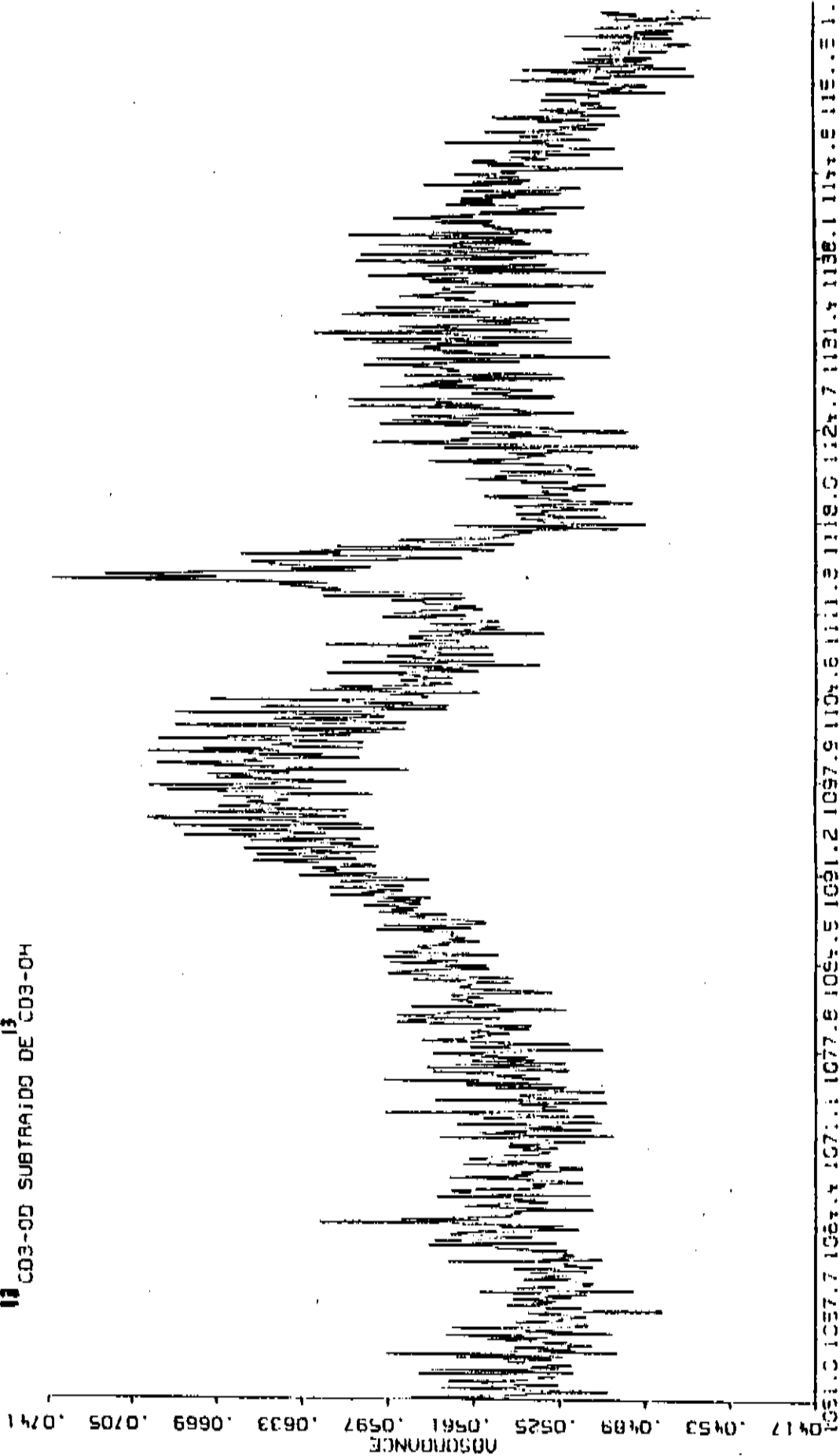
WAVENUMBER

Espectro de absorção IV do ¹³CD₃OD, obtido à resolução de 0,12 cm⁻¹. Nota-se claramente o efeito da contaminação com o ¹³CD₃OH. Um dos ramos Q que aparece no centro da figura corresponde ao ¹³CD₃OH, assim como os vários picos dos ramos P e R. O espectro subtraído é mostrado a seguir.



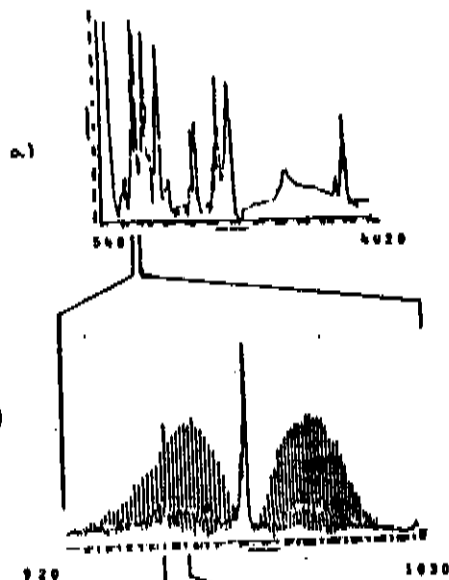
Espectro de absorção IV do ¹³CD₃OD subtraído do ¹³CD₃OH, obtido à resolução de 0.12 cm⁻¹. Observa-se nitidamente a banda correspondente ao modo de estiramento CO. O pico em 1024 cm⁻¹ corresponde ao modo de deformação CD₃ assimétrico α'. O pico em aproximadamente 949 cm⁻¹ não foi analisado, mas pode corresponder a um "overtone" ou banda de combinação.

¹³COD SUBTRAÍDO DE COD-OH

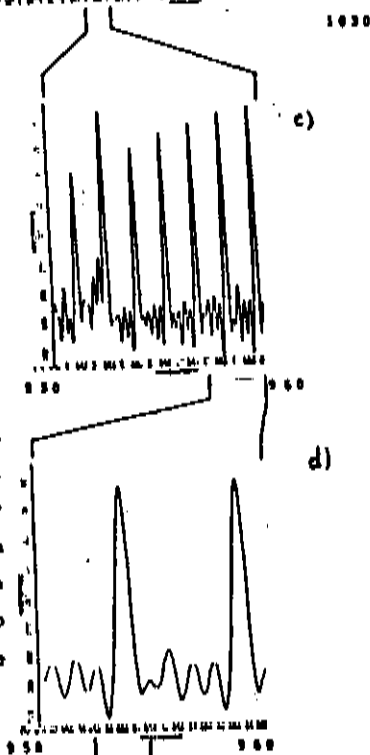


Espectro de absorção IV do ¹³CD₃OD subtraído do ¹³CD₃OH. obtido à resolução de 0.12 cm⁻¹. Nota-se a banda correspondente ao modo de deformação CD₃ simétrico α'. O espectro apresenta-se bastante complicado.

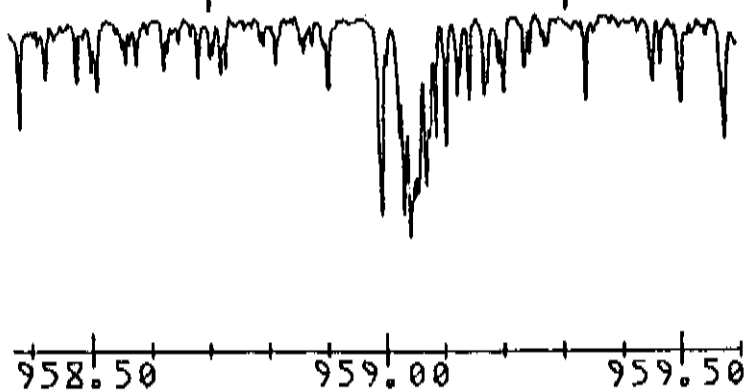
Ex.: $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$



Espectros IV do $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, a diferentes resoluções:
 a) espectro de 540 a 4020cm^{-1} , resolução de 4cm^{-1} ; b) espectro de 920 a 1030cm^{-1} , resolução de 0.12cm^{-1} ; c) espectro à mesma resolução que em b), mas ampliado de 950 a 960cm^{-1} ; d) o mesmo que em c), porém mais ampliado, de 958 a 960cm^{-1} ; e) espectro de 958 a 960cm^{-1} , com resolução de $4 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ (espectrômetro Bommer - Universidade de Bologna)



e)



horizontal é cm^{-1} .

Notemos aqui que não observamos, nos espectros, a banda correspondente ao modo de rotação interna, uma vez que, para todos os isótopos, a frequência (ou seja, número de onda) associada a este modo está abaixo de 300 cm^{-1} . Este modo é observado em espectros de absorção IV, mas como já dissemos, nossos espectros foram obtidos somente a partir de 400 cm^{-1} .

4- ANÁLISE E DISCUSSÃO

4.1. ESTRUTURA E SIMETRIA DA MOLÉCULA DE METANOL

A estrutura de equilíbrio da molécula de metanol é mostrada na figura (4.1.1), de acordo com Ivash e Dennison³⁴.

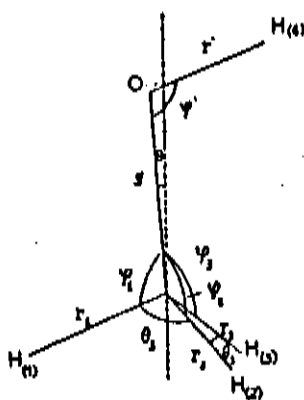


Fig.4.1.1 - Geometria de equilíbrio da molécula de metanol de acordo com a ref.34.

A molécula de metanol é formada por um grupo metílico ligado a um grupo hidroxílico. O oxigênio do grupo hidroxílico está levemente deslocado em relação ao eixo de simetria do grupo metílico. As distâncias e ângulos internucleares são dadas por³⁴:

$$r' = 0,937 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$s = 1,434 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$r_3 = r_4 = r_5 = 1,093 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$\phi' = 105^{\circ} 56'$$

$$\theta_2 = \theta_4 = \theta_5 = 109^{\circ} 28'$$

$$\theta = 3^{\circ} 9'$$

$$\phi_3 = 106^{\circ} 19'$$

$$\phi_4 = \phi_5 = 121^{\circ} 1'$$

A molécula possui apenas um elemento de simetria: o plano que contém os átomos 3, 1, 2 e 6, (denominado plano σ) e pertence ao grupo de simetria C_s . Se uma operação de simetria (variação de uma coordenada de simetria) em relação a este plano não altera a molécula, a operação é dita simétrica e denominada a' . No caso contrário, a operação é dita assimétrica e denominada a'' .

Outras estruturas de equilíbrio foram propostas. Serrallach et al¹¹ calculam os desvios rms de frequências para as geometrias propostas por Ivash e Dennison³⁴, Venkateswarw e Gorly³⁵ e Lees-Baker³⁶, depois de um ajuste de constantes de força. Eles concluem que o melhor ajuste de frequência (ou menor desvio rms) se dá para a geometria de Lees e Baker, modificada, entretanto, ao se considerar o ângulo de inclinação entre a ligação C-O e o eixo da simetria do grupo metílico como sendo igual a zero. Esta geometria de equilíbrio está ilustrada na figura (4.1.2) e é a que empregamos nos nossos cálculos.

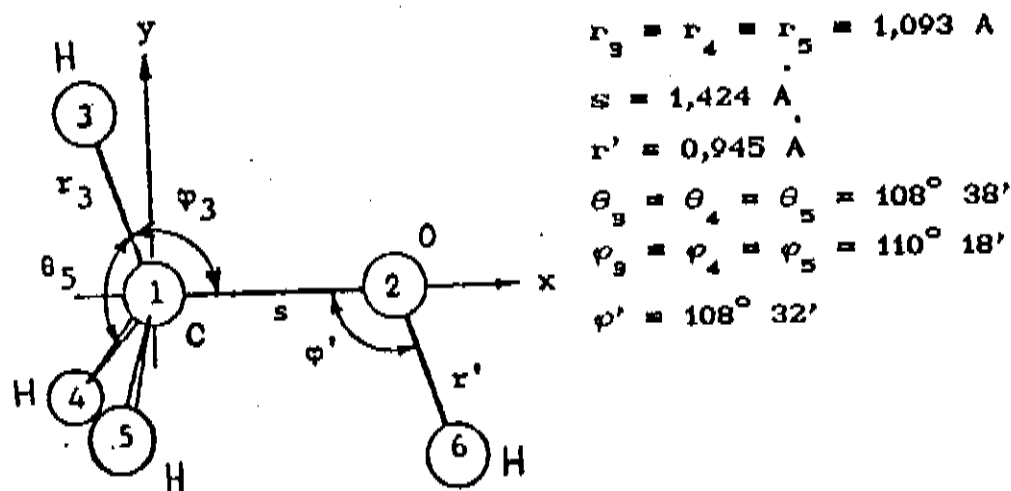


Fig.4.1.2 - Geometria de equilíbrio da molécula de metanol de acordo com a ref.11.

Consideraremos também a conformação "staggered" para a molécula, concordando ainda com Serrallach et al¹¹ que obtêm evidência experimental em favor da conformação "staggered" através da comparação entre dados observados e resultados calculados baseados nos modelos "staggered" e "eclipsed". Esta conformação está ilustrada na figura (4.1.3).

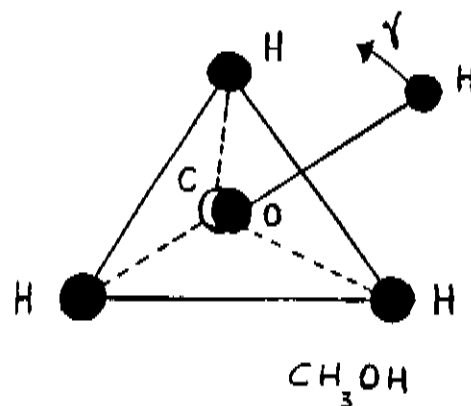


Fig.4.1.3 - Configuração "staggered" (o eixo de simetria do grupo metílico é perpendicular ao plano da figura).

Baseados na geometria de equilíbrio da figura 4.1.2, utilizamos o seguinte conjunto de coordenadas internas, representando variações de distâncias e ângulos interatômicos:

$$R_1 \rightarrow \Delta r_3$$

$$R_2 \rightarrow \Delta r_4$$

$$R_3 \rightarrow \Delta r_5$$

$$R_4 \rightarrow \Delta s$$

$$R_5 \rightarrow \Delta r'$$

$$R_6 \rightarrow \Delta \theta_3$$

$$R_7 \rightarrow \Delta \theta_4$$

$$R_8 \rightarrow \Delta \theta_5$$

$$R_9 \rightarrow \Delta \varphi_3$$

$$R_{10} \rightarrow \Delta \varphi_4$$

$$R_{11} \rightarrow \Delta \varphi_5$$

$$R_{12} \rightarrow \Delta \varphi'$$

$$R_{13} \rightarrow \Delta \tau$$

Temos então 5 coordenadas de estiramento, 7 coordenadas de deformação do ângulo de valência e 1 de torsão.

A coordenada torsional $\Delta \tau$ é definida, de acordo com Serrallach et al.⁽⁴⁴⁾, como a variação da média $\tau = (\tau_{312\sigma} + \tau_{412\sigma} + \tau_{512\sigma})/3$ dos três ângulos diédricos. Esta coordenada é definida para incluir, nos cálculos, a torsão do grupo hidroxílico em relação ao grupo metílico. Este tipo de vibração é também chamado de rotação interna. Devido à simetria do grupo metílico, cada átomo de hidrogênio (numerados por 3, 4 e 5 na fig. 4.1.2.) pode estar no plano σ . Os grupos metílico e hidroxílico estão sujeitos a um potencial de impedimento com a mesma tripla simetria do grupo metílico (ver fig. 4.1.4).

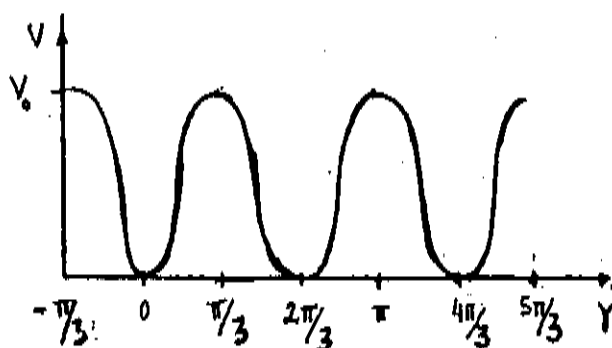


Fig.4.1.4 - Potencial de impedimento para a rotação interna (γ é o ângulo definido na fig.4.1.3.).

A altura deste potencial corresponde a uma frequência de 375cm^{-1} , para o metanol normal, que é maior que a frequência de torsão $\tau(\text{OH})$, mas a rotação é possível através do efeito de tunelamento. A rotação interna deve ser entendida como um movimento de vibração, diferente da rotação pura. Considerando a distribuição de Boltzman à temperatura ambiente, para os níveis de rotação interna, vemos que a rotação do grupo OH com respeito ao grupo CH_3 pode ser livre para algumas moléculas, isto é, estas moléculas possuem energia de rotação OH maior que 375cm^{-1} e o grupo OH pode, então, rodar livremente em torno do grupo CH_3 .

Para a molécula de metanol, $N=6$ e tem-se portanto, $3N - 6 = 12$ modos normais de vibração. Descreveremos estes modos e apresentaremos a notação usual para cada um (subentende-se a troca de H por D, O por ^{18}O e ^{12}C por ^{13}C , dependendo do isótopo):

Temos 8 vibrações simétricas em relação ao plano σ , ou seja, vibrações a' :

- 1- ν (OH) + vibração de estiramento OH
- 2- ν (CH_3) asym + vibração de estiramento CH, assimétrica em relação ao grupo metílico
- 3- ν (CH_3) sym + vibração de estiramento CH, simétrica em relação ao grupo metílico
- 4- δ (CH_3) asym + vibração de deformação angular HCH assimétrica em relação ao grupo metílico
- 5- δ (CH_3) sym + vibração de deformação angular HCH simétrica em relação ao grupo metílico
- 6- δ (COH) + vibração de deformação angular COH
- 7- ρ (CH_3) + vibração de balanceio (rocking) CH_3
- 8- ν (C-O) + vibração de estiramento C-O

Temos 4 vibrações assimétricas em relação ao plano σ , ou seja, vibração a'' :

9- ν (CH_3) asym \rightarrow vibração de estiramento CH, assimétrica em relação ao grupo metílico

10- δ (CH_3) asym \rightarrow vibração de deformação angular HCH, assimétrica em relação ao grupo metílico

11- ρ (OH) \rightarrow vibração de balanceio (rocking) CH_3

12- τ (OH) \rightarrow torsão do grupo hidroxílico em relação ao grupo metílico

Os modos normais de vibração estão esquematizados na figura (4.1.5).

Dos 12 modos normais de vibração do metanol, 11 são infravermelho ativos e estão entre 400 e 4000cm^{-1} . Os modos $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{COH})$, $\nu(\text{CH}_3)$ sym e $\delta(\text{CH}_3)$ sym (todos a') têm uma estrutura de banda similar à de uma banda paralela de moléculas simétricas, ou seja, mudança no momento de dipolo elétrico permanente somente ao longo do eixo de quase simetria da molécula. Os outros oito modos estão associados, predominantemente, com mudanças no momento de dipolo elétrico permanente nas direções perpendiculares ao eixo C-O.⁽³⁷⁾

4.2-ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS OBSERVADAS

As atribuições foram revistas para a espécie CH_3OHCD e CD_3OHCD , comparando-se com as atribuições feitas por vários autores e em particular, por Serrallach et al⁽⁴¹⁾. A atribuição para as espécies com ^{13}C foi feita por comparação com os espectros das respectivas moléculas com ^{12}C , testando-se a consistência através do cálculo de coordenadas normais e da aplicação da regra do produto. A atribuição foi testada também através da distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para cada molécula. A tabela (4.2.1) apresenta as frequências fundamentais observadas para as moléculas CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH e CD_3OD e a tabela (4.2.2) apresenta as frequências fundamentais para o $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$ que, como dissemos, são

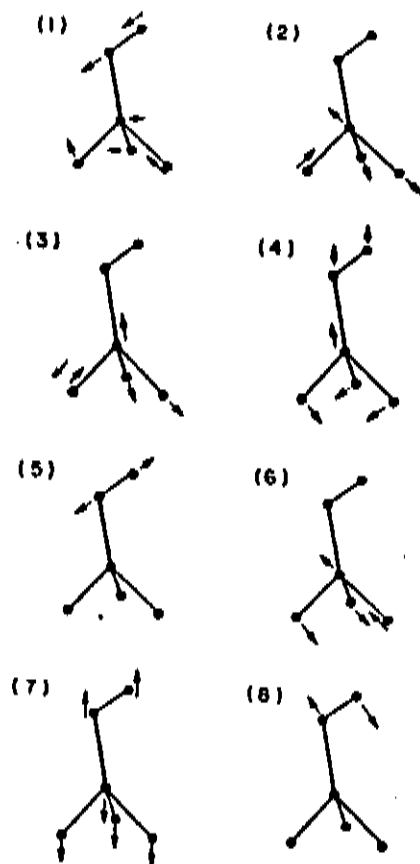


Fig.4.1.5 - Modos normais de vibração do metanol (somente os modos no plano são mostrados).

- 1) $\nu(\text{CH}_3)$ a' e a''
- 2) $\nu(\text{CH}_3)$ asym, a' e a''
- 3) $\nu(\text{CH}_3)$ sym
- 4) $\delta(\text{CH}_3)$ sym
- 5) $\nu(\text{OH})$
- 6) $\delta(\text{CH}_3)$ asym, a' e a''
- 7) $\nu(\text{CO})$
- 8) $\delta(\text{COH})$

Tab.4.2.1 a) - Frequências fundamentais observadas (em cm^{-1})

	CH_2OH	CH_2OD
a'		
$\nu(\text{CH}_2)$ asym	2999.0	3001.0
$\nu(\text{CH}_2)$ sym	2844.2	2840.8
$\delta(\text{CH}_2)$ asym	$\left\{ \begin{array}{l} 1479.5 \\ 1477.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1480.0 \\ 1477.5 \end{array} \right.$
$\delta(\text{CH}_2)$ sym	1454.5	1455.0
$\rho(\text{CH}_2)$	1074.5	1224.5
$\nu(\text{CO})$	1033.5	1038.4
$\nu(\text{OH})$	3681.5	2717.6
$\delta(\text{COH})$	$\left\{ \begin{array}{l} 1339.5 \\ 1332.0 \end{array} \right.$	864.0
a''		
$\nu(\text{CH}_2)$ asym	2970.0	2970.0
$\delta(\text{CH}_2)$ asym	1465.0	1463.0
$\rho(\text{CH}_2)$	1145.0	1142.0
$\tau(\text{CH}_2)$	271.5 ^a	

a - Serralach et al (11)

Tab.4.2.1 b) - Frequências fundamentais observadas (em cm^{-1})

	CD_2OH	CD_2OD
a'		
$\nu(\text{CH}_3)$ asym	2238.3	2237.6
$\nu(\text{CH}_3)$ sym	2074.4	2074.0
$\delta(\text{CH}_3)$ asym	1068.2	1027.9
$\delta(\text{CH}_3)$ sym	1130.6	1134.3
$\rho(\text{CH}_3)$	851.3	1070.5
$\nu(\text{CO})$	984.4	981.8
$\nu(\text{OH})$	3683.0	2717.9
$\delta(\text{COH})$	1296.2	775.2
a''		
$\nu(\text{CH}_3)$ asym	2213.9	2212.5
$\delta(\text{CH}_3)$ asym	1068.2	1070.5
$\rho(\text{CH}_3)$	897.5	895.0
$\tau(\text{CH}_3)$	259.0 ^a	—

a - Serralach et al (11)

Tab.4.2.2 - Frequências fundamentais observadas (em cm^{-1})

	$^{13}\text{CH}_2\text{OH}$	$^{13}\text{CD}_2\text{OH}$	$^{13}\text{CD}_2\text{OD}$
a'			
$\nu(\text{CH}_2)$ asym	2996.4	-----	-----
$\nu(\text{CH}_2)$ sym	2838.4	2068.5	2068.3
$\delta(\text{CH}_2)$ asym	-----	1033.4	1024.0
$\delta(\text{CH}_2)$ sym	1448.3	1111.5	1113.6
$\rho(\text{CH}_2)$	1068.1	855.0	1064.5
$\nu(\text{CO})$	1018.1	980.2	974.9
$\nu(\text{OH})$	3682.7	3683.8	2718.0
$\delta(\text{COH})$	{ 1332.7 1339.5	1291.7	773.2
a''			
$\nu(\text{CH}_2)$ asym	2972.7	2211.8	2196.5
$\delta(\text{CH}_2)$ asym	-----	-----	-----
$\rho(\text{CH}_2)$	-----	-----	-----
$\tau(\text{CH}_2)$	-----	-----	-----

apresentadas pela primeira vez.

Não foi feita uma atribuição para a molécula de CHD_2OH que, não foi incluída na análise de coordenadas normais, devido apenas à mudança de simetria da molécula (e a inclusão disto nos cálculos).

As coordenadas de simetria são definidas em termos das coordenadas internas como:

vibração a'

$$S_1 = \Delta s$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta \theta_3 + \Delta \theta_4 + \Delta \theta_5 - \Delta \varphi_3 - \Delta \varphi_4 - \Delta \varphi_5)$$

$$S_4 = \Delta r'$$

$$S_5 = \Delta \varphi'$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_5)$$

$$S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta \varphi_3 - \Delta \varphi_4 - \Delta \varphi_5)$$

$$S_8 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta \theta_3 - \Delta \theta_4 - \Delta \theta_5)$$

vibração a''

$$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_4 - \Delta r_5)$$

$$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \varphi_4 - \Delta \varphi_5)$$

$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \theta_4 - \Delta \theta_5)$$

$$S_{12} = \Delta \tau$$

As matrizes de transformação L entre as coordenadas de simetria e as coordenadas normais ($S=LQ$) são dadas nas tabelas (4.2.3). Chalapati Rao⁽²⁵⁾ também apresenta tabelas de L para os isótopos com ^{12}C .

Tab. 4.2.3a) Matriz L para o CH3OH

α'	1 (3671.5) ^a	2 (2993.0)	3 (2844.1)	4 (1437.4)	5 (1464.5)	6 (1335.9)
S(1)	.859713	-.148891	.395771	-.006902	-.000420	-.000876
S(2)	-.005930	1.478838	-.201121	-.000906	-.003384	-.001083
S(3)	-.302048	-.291205	.762382	-.002623	-.001943	-.002616
S(4)	.010000	-.000357	-.002320	.999786	-.146642	-.015837
S(5)	-.006602	-.002811	-.001503	.104734	1.441937	-.030748
S(6)	-.030611	.003138	-.012038	-.034468	-.134018	.349718
S(7)	-.105665	-.008709	-.141288	-.028777	-.002021	-.008202
S(8)	.512325	-.096918	-.182495	-.015720	-.009939	.019651

	7 (1074.5)	8 (1033.5)
S(1)	-.046409	-.426707
S(2)	.043811	.008397
S(3)	-.094297	.490521
S(4)	.029795	-.002650
S(5)	.009400	.011527
S(6)	-.037097	-.043973
S(7)	.992795	-.192382
S(8)	-.223618	.962630

α''	1 (2930.0)	2 (1465.0)	3 (1145.0)	4 (271.5) ^b
S(1)	.924684	-.143604	.467080	.091462
S(2)	-.022917	1.479229	-.201854	.008122
S(3)	-.542523	-.300020	.764231	-.195927
S(4)	-.149217	.026269	.084860	1.280378

a) Os números entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1} .

(b) Serralach et al (11).

a'	1	2	3	4	5	6
	(3683.0) ^a	(2239.3)	(2074.4)	(1296.2)	(1130.6)	(1068.2)
S(1)	.446581	.116851	-.588858	-.003157	-.023978	.001084
S(2)	-.126762	.902326	.065536	.000213	-.088713	.001536
S(3)	.476613	.200832	.547475	-.000217	.006383	-.004079
S(4)	.002586	-.006734	-.001419	.705372	-.167600	.026838
S(5)	-.001122	.049899	-.005398	.114031	1.100152	-.049268
S(6)	.006538	-.017522	.015944	-.040357	.177498	.327849
S(7)	.036855	-.234085	.057009	-.001775	-.025211	.007497
S(8)	-.048245	.512118	-.168698	-.003597	.044433	.018444
	7	8				
	(994.4)	(851.3)				
S(1)	.013178	-.214187				
S(2)	.126844	-.588448				
S(3)	-.030839	.153637				
S(4)	-.002794	.013949				
S(5)	.028675	-.083606				
S(6)	-.032145	-.059378				
S(7)	.986876	-.143990				
S(8)	.232760	.965928				

a''	1	2	3	4
	(2213.9)	(1068.2)	(837.9)	(259.0)
S(1)	.462480	.222342	-.582326	.063652
S(2)	-.125383	1.081310	.085015	.112300
S(3)	.467458	.078044	.592365	-.127795
S(4)	.036319	-.102792	.084469	1.221992

a) Os números entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1} .

Tab.4.2.3d) Matriz L o para o CD30D

α'	1	2	3	4	5	6
	(2117.9) ^a	(2237.6)	(2074.0)	(1134.3)	(1070.5)	(1027.1)
S(1)	.375390	.249684	-.315932	-.008784	-.017970	.002163
S(2)	-.121662	1.070079	.190989	-.001298	-.067753	-.002938
S(3)	.483697	.014393	.529362	.003930	-.003143	-.007602
S(4)	.005393	.010961	-.000022	.704638	-.167993	.026005
S(5)	-.002934	-.074154	.021599	.112861	1.101986	-.047972
S(6)	.016518	-.001106	-.045944	-.036122	-.181830	.320205
S(7)	.151444	.011122	-.176158	-.030537	-.002835	.016512
S(8)	-.135783	-.202931	.698639	-.022029	-.033744	.035706
	7.	8				
	(981.2)	(115.2)				
S(1)	-.072363	.545679				
S(2)	.051765	-.034061				
S(3)	-.088966	-.263522				
S(4)	.030157	.012033				
S(5)	.020647	.016908				
S(6)	-.060995	-.053384				
S(7)	.699710	-.118938				
S(8)	.210384	.461343				
α''						
	1	2	3	4		
	(2212.5)	(1070.5)	(195.0)	(197.9) ^c		
S(1)	.445373	.234139	-.577389	.141146		
S(2)	-.123885	1.083810	.078652	-.092808		
S(3)	.472888	.046277	.511612	-.322992		
S(4)	.087759	.092356	.284443	.893121		

a) Os numeros entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1}

(c) Frequência Calculada

Tab. 4.2.3. e) Matriz L para o 13CH3OH

α^1	1 (3692.7) ^a	2 (2996.4)	3 (2832.4)	4 (1484.3) ^c	5 (1448.3)	6 (1339.5)
S(1)	.878015	.135085	.377192	-.006596	.000463	.000814
S(2)	.009134	1.473702	-.204613	-.000821	-.002528	.001017
S(3)	-.299015	.307557	.769228	.002378	-.001713	-.002476
S(4)	.009532	-.000261	.002122	.999962	-.137894	.014570
S(5)	.005882	.002073	-.001400	.098985	1.432220	-.028348
S(6)	-.028804	.002749	.011800	-.032697	.124349	.344261
S(7)	-.092945	-.009837	.141113	-.026471	-.001923	.008043
S(8)	.478357	-.085602	-.179483	-.014647	-.009623	.019290

	7 (1069.1)	8 (1011.1)
S(1)	-.050115	-.399648
S(2)	.043730	-.003844
S(3)	-.093463	.460747
S(4)	.027417	.002784
S(5)	.008648	.011186
S(6)	-.036812	-.045215
S(7)	.992962	-.198403
S(8)	.222792	.980160

α^2	1 (2972.7)	2 (1473.8) ^c	3 (1137.2) ^c	4 (272.2) ^c
S(1)	.933497	.130649	.445351	.082964
S(2)	.029070	1.473833	-.205945	.015592
S(3)	-.514915	.315102	.773514	-.184390
S(4)	-.134829	.018941	.084941	1.281958

a) Os números entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1} .

(c) - Frequência Calculada

Tab. 4.2.3. f) - Matriz L para o 13CD3OH

a')	1	2	3	4	5	6
	(3693.9) ^a	(2223.8) ^c	(2068.5)	(1291.7)	(1111.5)	(1033.4)
S(1)	.438597	.115903	-.595467	-.003075	-.020845	.001032
S(2)	-.128797	.924624	.048540	.000208	-.089665	.001474
S(3)	.482486	.206357	.534025	-.000224	.000850	-.003936
S(4)	-.002484	-.008242	-.001485	.705765	-.159213	.025105
S(5)	-.001094	.061477	-.004901	.109253	1.087819	-.046233
S(6)	.006569	-.013546	.015141	-.038792	.166659	.324536
S(7)	.037274	-.229327	.054553	-.001705	-.023921	.007409
S(8)	-.048561	.465098	-.157085	-.003453	.029522	.018218
	7	8				
	(910.2)	(855.0)				
S(1)	.012764	-.192365				
S(2)	-.130598	-.540415				
S(3)	-.029140	.142772				
S(4)	-.003009	.011203				
S(5)	.030886	-.068105				
S(6)	-.031864	-.057864				
S(7)	.986649	-.153927				
S(8)	.231542	.990565				
a''						
	1	2	3	4		
	(2211.0)	(1050.2) ^c	(883.9) ^c	(252.3) ^c		
S(1)	.454871	.203407	-.588813	.054876		
S(2)	-.127412	1.078176	.063011	.091401		
S(3)	.473448	.100891	.576493	-.123008		
S(4)	.036704	-.079499	.079636	1.223895		

a) Os números entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1} .

c) Frequência calculada

Tab. 4.2.3. g) Matriz L para o 13CD30D

a'	1 (2712.1) ^a	2 (2222.2)	3 (2062.3)	4 (1113.6)	5 (1064.5)	6 (1024.0)
S(1)	.366570	.224925	-.557544	-.008538	.031097	.002053
S(2)	-.123631	1.062480	.029078	-.001213	.136664	-.002810
S(3)	.488640	-.047134	.267228	-.003675	.001970	-.007311
S(4)	-.005130	-.020640	-.011909	.705098	-.158525	.024317
S(5)	-.002828	-.143061	-.015854	.108192	1.082361	-.044998
S(6)	.016466	-.012163	.051979	-.034782	.169516	.316867
S(7)	.152171	.007857	-.107087	-.020926	-.002378	-.016258
S(8)	-.135746	-.179503	-.443916	-.020974	-.044045	.035184

	7 (974.9)	8 (773.2)
S(1)	-.077417	-.308443
S(2)	.051690	.157063
S(3)	-.087079	.511617
S(4)	.028549	.000171
S(5)	.019531	.021898
S(6)	-.060460	-.047921
S(7)	.700081	-.182040
S(8)	.208539	.655353

a''	1 (2176.5)	2 (1064.5)	3 (773.9) ^c	4 (197.9) ^c
S(1)	.437179	.212473	-.586883	-.131502
S(2)	-.125952	1.080049	.061245	-.070019
S(3)	-.478855	.075587	-.503674	-.305129
S(4)	.088541	.078493	.260895	.901322

a) Os números entre parênteses são as frequências vibracionais em cm^{-1} .

c) Frequência calculada

As frequências fundamentais de vibração foram lidas diretamente dos espectros com resolução de 4cm^{-1} (seq.3.2), baseando-se na atribuição de Serrallach et al¹¹. Estas frequências foram lidas também dos espectros com resolução de 0.12 cm^{-1} , diretamente do terminal de vídeo do espectrômetro Nicolet 60 SXB. A leitura das frequências era feita posicionando-se um cursor no pico a ser medido e expandindo-se, ao máximo, a escala de frequências, na tela. Feita esta expansão, a menor divisão em número de onda, na tela, era de 0.008 cm^{-1} .

Observa-se, em geral, uma diferença entre o valor de uma dada frequência fundamental medida num espectro à resolução de 4 cm^{-1} e noutro à resolução de 0.12 cm^{-1} . Esta diferença, geralmente, é da ordem de 1 a 4% e pode ser devida a uma maior precisão dos espectros com resolução maior, bem como a um erro de leitura proveniente da dificuldade de se saber, em alguns casos, o centro exato de uma dada banda num espectro com maior resolução, onde esta pode se tornar bem mais complicada devido à resolução da estrutura rotacional.

Descreveremos, agora, os modos de vibração nos espectros observados:

- O modo de estiramento $\nu(\text{OHD})$ localiza-se a frequências mais altas que os outros modos, para todas as espécies, com exceção, evidentemente, do CH_2OD , onde os modos de estiramento CH_2 estão a frequências maiores. A frequência $\nu(\text{OD})$ é deslocada para um valor menor em relação ao CH_2OH , devido à presença do átomo de deutério. As frequências $\nu(\text{OH})$ situam-se dentro de um intervalo de 1 cm^{-1} para todas as espécies com um grupo OH e se mostram insensíveis à deuteração do grupo metílico, bem como à troca de ^{12}C por ^{13}C . Para ambos $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{OD})$ as coordenadas normais calculadas representam modos quase puros de estiramento OH(D) , como se vê pela distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria (tab. 4.2.4).

- As frequências $\nu(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{CD}_2)$ se mostram insensíveis à deuteração do grupo hidroxila. As frequências $\nu(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{CD}_3)$ situam-se dentro de um intervalo de 3 cm^{-1} para todas as espécies, com exceção do CD_2OH , para o qual a frequência do modo de estiramento $\nu(\text{CD}_2)$ fora do plano é deslocado por ressonância de

Fermi¹¹. Para a maioria das espécies, observam-se "overtones" e bandas de combinação, principalmente dos modos de deformação CH_3 , observados na região de estiramento CH_3 .¹¹

Para todas as espécies estudadas (com grupo metil simétrico) a ordem dos modos de estiramento CH_3 é sempre $\nu_{as}(a'') < \nu_{as}(a') < \nu_s(a')$.

- O modo de estiramento CO apresenta-se, em geral, bem definido e com forte intensidade nos espectros (ver seq.3.3).

- Os modos de deformação CH_3 e CD_3 apresentam-se bem definidos e com grande intensidade para as espécies com o grupo metílico deuterado, enquanto o modo de deformação COH aparece, em geral, com intensidade média e bem definido, com uma estrutura de bandas P,Q,R.

Nem todos dos 11 modos foram observados nos espectros infravermelho. Para os isótopos com ^{12}C , seguimos a atribuição feita por Serrallach para as frequências observadas, com exceção para o CD_3OD e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, onde diferimos da sua atribuição para os modos $\delta(\text{CH}_3)$ asym a' e $\rho(\text{CH})$ a'. Para os isótopos com ^{13}C , observamos, nos espectros, oito modos para cada espécie. Como já foi dito, o modo de rotação interna não foi observado, em nenhum espectro, por situar-se a uma frequência inferior a 300 cm^{-1} , para todos os isótopos. As frequências observadas para os isótopos com ^{13}C e usadas para o ajuste de constantes de força foram as medidas nos espectros com resolução de 0.12 cm^{-1} .

As frequências $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ a' não foram medidas para o $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ e $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, pois a estrutura no espectro era muito complicada, deixando muitas dúvidas sobre uma medida confiável desta frequência fundamental.

A tabela (4.2.4) mostra a distribuição de energia potencial⁽²⁸⁾ por coordenadas de simetria para todos os isótopos estudados.

Tab 4.2.4.a) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^1\text{CH}_3\text{OH}$.

Q^I		3693.61	2988.46	2848.78	1484.31	1450.27
1	S CH3 A	.00	97.72	1.67	.00	.00
2	D CH3 A	.00	.23	.00	62.98	3.76
3	R CH3	.04	.27	.00	26.46	1.37
4	S CH3 S	.00	1.39	98.24	.01	.15
5	D CH3 S	.00	.00	.22	5.68	100.58
6	S C-O	.03	.00	.31	.20	1.97
7	S O-H	99.89	.00	.00	.02	.00
8	D COH	.02	.09	.00	2.83	.79
		1332.59	1068.33	1019.23		
1	S CH3 A	.48	.13	.02		
2	D CH3 A	21.13	10.43	1.47		
3	R CH3	12.02	50.19	10.93		
4	S CH3 S	.01	.06	.17		
5	D CH3 S	.06	.05	2.74		
6	S C-O	.01	16.48	95.37		
7	S O-H	.05	.00	.03		
8	D COH	60.06	22.26	20.03		
Q^{II}		2960.60	1473.84	1137.19	272.17	
1	S CH3 A	99.51	.05	.44	.00	
2	D CH3 A	.24	79.77	19.99	.00	
3	R CH3	.25	20.18	79.53	.03	
4	Torsion	.00	.00	.04	99.96	

Tab 4.2.4.b) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{13}\text{C}_9\text{OH}$.

a'		3693.57	2223.84	2053.82	1292.73	1110.00
1	S CD3 A	.00	96.90	.72	1.12	.01
2	D CD3 A	.00	.78	.01	.04	1.22
3	R CD3	.03	.96	.01	6.94	1.82
4	S CD3 S	.00	.51	97.57	.12	1.45
5	D CD3 S	.00	.01	1.02	.91	91.28
6	S C-O	.03	.01	1.62	.12	38.46
7	S O-H	99.90	.00	.00	.06	.00
8	D COH	.02	.50	.00	85.03	1.82
		1044.99	976.97	849.95		
1	S CD3 A	.30	.00	.97		
2	D CD3 A	84.05	.20	13.70		
3	R CD3	12.83	.02	78.68		
4	S CD3 S	.02	.33	.00		
5	D CD3 S	2.82	12.79	.52		
6	S C-O	.59	72.51	1.04		
7	S O-H	.00	.02	.01		
8	D COH	1.80	2.48	14.43		
a''		2200.00	1050.20	883.90	258.32	
1	S CD3 A	98.33	.20	1.48	.00	
2	D CD3 A	.80	83.25	15.94	.01	
3	R CD3	.87	16.55	82.48	.10	
4	Torsion	.00	.00	.10	99.89	

Tab 4.2.4.c) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$.

a'		2692.40	2222.83	2053.73	1112.07	1065.63
1	S CD3 A	.01	97.15	.68	.01	.25
2	D CD3 A	.00	.78	.00	.70	29.70
3	R CD3	.14	.94	.01	.04	41.91
4	S CD3 S	.00	.50	97.63	1.53	.00
5	D CD3 S	.00	.00	1.02	94.04	.23
6	S C-O	.12	.01	1.61	36.87	.89
7	S O-D	99.58	.03	.00	.02	.16
8	D COD	.08	.31	.00	.13	22.21
		1023.67	973.09	771.44		
1	S CD3 A	1.59	.05	.28		
2	D CD3 A	61.48	.21	7.12		
3	R CD3	3.44	1.10	53.71		
4	S CD3 S	.02	.34	.00		
5	D CD3 S	.71	12.55	.79		
6	S C-O	4.21	70.13	.53		
7	S O-D	.05	.16	.00		
8	D COD	31.83	.29	51.22		
a''		2200.00	1050.20	883.88	197.91	
1	S CD3 A	98.33	.20	1.48	.00	
2	D CD3 A	.80	83.25	15.94	.01	
3	R CD3	.87	16.55	82.49	.09	
4	Torsion	.00	.00	.10	99.90	

Tab.4.2.4.d) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$.

	α'	3693.62	3001.13	2852.94	1484.68	1456.76
1	S CH3 A	.00	97.78	1.51	.00	.00
2	D CH3 A	.00	.36	.00	61.66	5.21
3	R CH3	.04	.31	.00	25.66	2.06
4	S CH3 B	.00	1.24	98.32	.01	.18
5	D CH3 B	.00	.00	.26	8.27	98.65
6	S C-O	.03	.00	.37	.34	2.74
7	S O-H	99.89	.00	.00	.02	.00
8	D COH	.02	.10	.00	2.60	1.07
		1340.09	1076.69	1033.14		
1	S CH3 A	.56	.12	.04		
2	D CH3 A	21.50	8.62	2.74		
3	R CH3	12.94	41.32	18.94		
4	S CH3 B	.01	.11	.15		
5	D CH3 B	.14	.09	1.93		
6	S C-O	.02	30.86	80.01		
7	S O-H	.05	.00	.02		
8	D COH	58.20	15.96	28.13		
	α''	2973.03	1474.37	1145.90	272.17	
1	S CH3 A	99.43	.05	.51	.00	
2	D CH3 A	.28	80.26	19.45	.00	
3	R CH3	.29	19.68	79.99	.04	
4	Torsion	.00	.00	.04	99.96	

Tab.4.2.4.e) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{12}\text{CH}_9\text{OD}$.

α'		3001.03	2852.95	2692.51	1479.71	1455.21
1	S CH3 A	97.79	1.51	.02	.02	.01
2	D CH3 A	.26	.00	.00	63.72	11.39
3	R CH3	.31	.00	.17	21.21	2.96
4	S CH3 B	1.24	90.00	.02	.03	.16
5	D CH3 B	.00	.26	.00	14.74	92.39
6	S C-O	.00	.38	.11	.63	2.45
7	S O-D	.02	.01	99.53	.07	.00
8	D COD	.08	.00	.08	.12	.11
		1219.31	1046.07	863.87		
1	S CH3 A	.67	.00	.00		
2	D CH3 A	22.25	.02	2.35		
3	R CH3	56.27	.01	20.35		
4	S CH3 B	.00	.27	.00		
5	D CH3 B	.03	1.66	.25		
6	S C-O	.13	109.02	1.64		
7	S O-D	.21	.14	.02		
8	D COD	14.86	.97	89.85		
α''		2973.03	1474.37	1145.90	215.64	
1	S CH3 A	99.43	.05	.51	.00	
2	D CH3 A	.28	80.26	19.46	.00	
3	R CH3	.29	19.68	80.00	.03	
4	Torsion	.00	.00	.04	99.96	

Tab.4.2.4.f) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{12}\text{CD}_2\text{OH}$.

	α'	3693.57	2242.40	2060.99	1296.32	1128.43
1	S CD3 A	.00	96.62	.66	1.28	.03
2	D CD3 A	.00	.89	.01	.09	.64
3	R CD3	.03	1.10	.01	7.05	1.71
4	S CD3 S	.00	.46	97.25	.18	1.82
5	D CD3 S	.00	.01	1.22	1.32	86.40
6	S C-O	.03	.01	1.94	.31	45.72
7	S O-H	99.90	.00	.00	.06	.00
8	D COH	.02	.57	.00	83.53	2.95
		1046.42	981.89	856.08		
1	S CD3 A	.35	.00	1.07		
2	D CD3 A	85.54	.12	12.71		
3	R CD3	12.35	.01	79.02		
4	S CD3 S	.02	.29	.00		
5	D CD3 S	1.75	18.11	.53		
6	S C-O	.49	64.85	1.03		
7	S O-H	.00	.02	.01		
8	D COH	1.49	2.30	15.22		
	α''	2217.75	1051.01	892.39	258.32	
1	S CD3 A	98.09	.24	1.67	.00	
2	D CD3 A	.92	84.35	14.73	.01	
3	R CD3	.99	15.40	83.50	.10	
4	Torsion	.00	.00	.10	99.89	

Tab.4.2.4.g) - Distribuição de energia potencial por coordenadas de simetria para o $^{12}\text{CD}_3\text{OD}$.

		2692.44	2241.27	2060.87	1131.64	1066.79
α'						
1	S CD3 A	.01	96.90	.62	.01	.39
2	D CD3 A	.00	.09	.01	.47	23.01
3	R CD3	.15	1.07	.01	.01	44.02
4	S CD3 S	.00	.44	97.30	1.95	.00
5	D CD3 S	.00	.01	1.22	88.92	.09
6	S C-O	.12	.01	1.93	44.02	1.18
7	S O-D	99.57	.03	.01	.03	.17
8	D COD	.08	.36	.00	.10	25.46
		1030.54	970.44	773.56		
1	S CD3 A	1.73	.04	.30		
2	D CD3 A	48.03	.17	6.63		
3	R CD3	2.23	1.00	52.79		
4	S CD3 S	.02	.29	.00		
5	D CD3 S	.54	17.71	.85		
6	S C-O	3.39	63.42	.60		
7	S O-D	.04	.15	.00		
8	D COD	26.92	.39	52.76		
α''						
		2217.75	1001.01	892.37	197.91	
1	S CD3 A	98.09	.24	1.67	.00	
2	D CD3 A	.92	84.35	14.73	.01	
3	R CD3	.99	15.40	83.51	.09	
4	Torsion	.00	.00	.10	99.90	

4.3 APLICAÇÃO DA REGRA DO PRODUTO AO METANOL

Nesta seção veremos a aplicação da teoria da seção 2.3 à molécula de metanol.

Como vimos, a forma geral da regra do produto é:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_f^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_f} = \left[\left(\frac{m_1^i}{m_1} \right)^\alpha \left(\frac{m_2^i}{m_2} \right)^\beta \dots \left(\frac{M^i}{M} \right) \left(\frac{I_x^i}{I_x} \right)^{r_1} \left(\frac{I_y^i}{I_y} \right)^{r_2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{r_3} \right]^{1/2} \quad (2.3.3)$$

onde usamos o índice superior (i) para indicar a molécula isotópica.

Como já foi mencionado, a molécula de metanol pertence ao grupo de ponto C_s . De acordo com a tabela para o número de vibrações para este grupo de ponto³⁰, tem-se que para as vibrações do tipo a' existem três vibrações não-genuínas: as translações T_x e T_y e a rotação em torno do eixo z. Para as vibrações do tipo a'' , temos a translação T_z e as rotações em torno dos eixos x e y. Portanto os valores de t , r_1 , r_2 e r_3 na equação acima são³⁰:

Vibrações a' : $t=2$; $r_1=r_2=0$; $r_3=1$

Vibrações a'' : $t=1$; $r_1=r_2=1$; $r_3=0$

Para as vibrações do tipo a' , os átomos de hidrogênio do grupo CH_3 participam de cinco vibrações:

$\nu(CH_3)$ sym

$\nu(CH_3)$ asym

$\delta(CH_3)$ sym

$\delta(CH_3)$ asym

$\rho(CH_3)$

O átomo de hidrogênio do grupo OH participa de duas vibrações: $\nu(OH)$ e $\delta(OH)$.

O átomo de carbono participa de 6 vibrações:

$\nu(CH_3)$ sym

$\nu(CH_3)$ asym

$\delta(CH_3)$ sym

$\delta(CH_3)$ asym

$\nu(\text{CH}_2)$
 $\nu(\text{CO})$

O átomo de oxigênio participa de 3 vibrações:

$\nu(\text{CO})$
 $\nu(\text{OH})$
 $\delta(\text{OH})$

Os produtos isotópicos podem ser obtidos diretamente a partir do determinante da matriz G (ver seq. 2.3, eq.2.3.2), fornecida nos programas para análise de coordenadas normais utilizados⁹⁹. Falk e Whaley⁹ fornecem os momentos de inércia para o metanol e calculam os produtos isotópicos a partir da expressão da regra do produto (eq.2.3.3), embora usem uma geometria de equilíbrio diferente da usada neste trabalho. Para o bloco a', temos:

$\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \frac{m_H}{m_D} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{1/2} = 0.537$$

$\text{CD}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \frac{m_H}{m_D} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{1/2} = 0.215$$

$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \frac{m_H}{m_D} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right) = 0.115$$

$^{13}\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

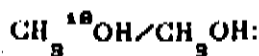
$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}} \right)^{5/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right) = 0.963$$

$^{13}\text{CD}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}} \right)^{3/2} \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{5/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{1/2} = 0.206$$

$^{13}\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_8^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_8} = \frac{M^i}{M} \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}} \right)^{5/2} \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{3/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{1/2} = 0.110$$



$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_9^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_9} = \frac{M^i}{M} \left(\frac{m_0}{m_{180}} \right)^{3/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z} \right)^{1/2} = 0.964$$

Para o bloco de simetria a'' , os átomos de hidrogênio do grupo CH_3 participam de três vibrações: $\nu(\text{CH}_3)$ asym, $\delta(\text{CH}_3)$ asym e $\rho(\text{CH}_3)$. O átomo de hidrogênio do grupo OH participa da torsão $\tau(\text{OH})$. O átomo de carbono participa, evidentemente, das três vibrações já citadas acima para os átomos de hidrogênio do grupo metílico. O átomo de oxigênio participa da torsão $\tau(\text{OH})$. A eq. 2.3.3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\omega_1^i \omega_2^i \dots \omega_{3N-7}^i \omega_\tau^i}{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_{3N-7} \omega_\tau} \frac{T_x^i T_y^i T_z^i R_x^i R_y^i R_z^i}{T_x T_y T_z R_x R_y R_z} = \left[\left(\frac{m_1}{m_1^i} \right)^\alpha \left(\frac{m_2}{m_2^i} \right)^\beta \dots \right]^{1/2}$$

onde $\frac{T_x^i}{T_x} = \frac{T_y^i}{T_y} = \frac{T_z^i}{T_z} = \left(\frac{M}{M^i} \right)^{1/2}$; $\frac{R_x^i}{R_x} = \left(\frac{I_x}{I_x^i} \right)^{1/2}$; $\frac{R_y^i}{R_y} = \left(\frac{I_y}{I_y^i} \right)^{1/2}$; $\frac{R_z^i}{R_z} = \left(\frac{I_z}{I_z^i} \right)^{1/2}$

Na expressão acima fica subentendido o uso dos expoentes t , r_1 , r_2 e r_3 que tomam valores como explicado na seção 2.3. A frequência ω_τ refere-se à frequência de torsão e tem-se:

dado por: $\frac{\omega_\tau^i}{\omega_\tau} = \left(\frac{I_\tau}{I_\tau^i} \right)^{1/2}$ onde I_τ é o momento de inércia reduzido,

$I_\tau = \frac{I_{g1} I_{g2}}{I_{g1} + I_{g2}}$ onde I_{g1} é o momento de inércia do grupo metílico em relação ao seu eixo de simetria e I_{g2} é o momento de inércia do grupo hidroxílico em relação a este mesmo eixo. A partir da geometria de equilíbrio adotada (fig.4.1.2) e dos valores das massas dos vários elementos da molécula de metanol, obtém-se I_{g1} e I_{g2} e, portanto, I_τ (ver tabela de constantes utilizadas, no final da tese).

Como não observamos a frequência de torção OH, nos espectros, desejamos excluí-la do cálculo das razões isotópicas. Se excluirmos a frequência torsional, devemos modificar a eq.2.3.3 pela inclusão do termo $(I_z/I_x)^{1/2}$. Novamente, os produtos isotópicos são obtidos a partir do produto dos elementos da matriz G diagonalizada, multiplicado, porém, por este termo. Portanto para o bloco a', temos:

$\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i \omega_{10}^i \omega_{11}^i}{\omega_9 \omega_{10} \omega_{11}} = \left(\frac{M^i}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 1.298$$

$\text{CD}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i \omega_{10}^i \omega_{11}^i}{\omega_9 \omega_{10} \omega_{11}} = \left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{3/2} \left(\frac{M^i}{M} \frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 0.436$$

$\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i \omega_{10}^i \omega_{11}^i}{\omega_9 \omega_{10} \omega_{11}} = \left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{3/2} \left(\frac{M^i}{M} \frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 0.573$$

$^{13}\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i}{\omega_9} = \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}}\right)^{1/2} \left(\frac{M^i}{M} \frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 0.988$$

$^{13}\text{CD}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i}{\omega_9} = \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}}\right)^{1/2} \left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{3/2} \left(\frac{M^i}{M} \frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 0.428$$

$^{13}\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i \omega_{10}^i}{\omega_9 \omega_{10}} = \left(\frac{m_C}{m_{^{13}\text{C}}}\right) \left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{3/2} \left(\frac{M^i}{M} \frac{I_x^i I_y^i}{I_x I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{1/2} = 0.564$$

$\text{CH}_3^{18}\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$:

$$\frac{\omega_9^i \omega_{10}^i \omega_{11}^i}{\omega_9 \omega_{10} \omega_{11}} = \left(\frac{M^i}{M}\right)^{1/2} = 0.998$$

Os valores dos produtos isotópicos calculados e determinados experimentalmente a partir das frequências observadas e das atribuições de frequências são mostrados na tabela (4.3.1). Para comparação, são mostrados também os produtos isotópicos determinados a partir das atribuições de Serrallach et al¹¹ e Margottin-Maclou¹⁴.

Os produtos isotópicos foram calculados, nesta seção, a partir do determinante das matrizes G. Poderíamos determiná-los usando a expressão 2.3.3 da regra do produto, a partir do conhecimento das massas e dos momentos de inércia (obtidos conhecendo-se a geometria de equilíbrio ou do espectro rotacional). Inversamente, a partir dos resultados experimentais para as razões isotópicas, podemos estimar os momentos I_x, I_y e I_z , de acordo com a expressão da regra do produto.

Tab. 4.5.1

a'	CALCULADO	EXPERIMENTAL		
		A	B	C
$\text{CH}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.537	0.547	0.547	0.541
$\text{CD}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.215	0.224	0.225	0.225
$\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.115	0.120	0.121	0.123
$^{13}\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.963	0.975	-----	-----
$^{13}\text{CD}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.206	0.284	-----	-----
$^{13}\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.110	0.154	-----	-----
$\text{CH}_2^{18}\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.964	0.996	-----	-----
a''				
$\text{CH}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	1.298	0.996	0.996	1.000
$\text{CD}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.436	0.426	0.468	0.424
$\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.573	0.425	0.468	0.423
$^{13}\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.988	*	-----	-----
$^{13}\text{CD}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.428	*	-----	-----
$^{13}\text{CD}_2\text{OD}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.564	*	-----	-----
$\text{CH}_2^{18}\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$	0.998	1.000	-----	-----

A - Esta tese

B - Serralach et al (11)

C - Margottin-Maclou (14)

* - Não foram observadas todas as frequências do bloco a''.

4.4-CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA E FREQUÊNCIAS

Um cálculo de coordenadas normais envolvendo todas as espécies, excluindo o CHD_2OH e incluindo o $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ foi realizado para refinar um conjunto de parâmetros de constantes de força e testar a atribuição para todas as espécies.

O cálculo se baseou no modelo molecular descrito na seção 4.1 (fig. 4.1.2).

Consideremos a seguinte forma para a função energia potencial da molécula de metanol:

$$2V = K_1 R_1^2 + K_2 (R_2^2 + R_3^2) + K_3 R_4^2 + K_4 R_5^2 + K_5 R_6^2 + K_6 (R_7^2 + R_8^2) + K_7 R_9^2 + K_8 (R_{10}^2 + R_{11}^2) + K_9 R_{12}^2 + K_{10} R_{13}^2 + K_{11} (R_4 R_9 + R_4 R_{10} + R_4 R_{11}) + K_{12} R_4 R_{12} + K_{13} R_9 R_{12} + K_{14} (R_{10} R_{12} + R_{11} R_{12}) + K_{15} (R_9 R_{10} + R_9 R_{11} + R_{10} R_{11}) + K_{16} (R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3)$$

onde os R_i são as coordenadas internas definidas na seção (4.1) e onde se tem 16 constantes de força K_i . Este potencial difere do proposto por Serrallach et al.⁽¹¹⁾ pela inclusão do último termo e da constante K_{16} . Com a inclusão deste termo estamos levando em consideração que a energia associada à interação entre as coordenadas de estiramento δr_9 , δr_4 , δr_5 não é desprezível. Além disso, as constantes de força estão definidas de maneira diferente do Serrallach devido ao fato de havermos reagrupado de forma diferente os termos na expressão do potencial. Este reagrupamento foi feito para se separar termos envolvendo interação entre coordenadas de estiramento no plano σ e fora dele. A correspondência entre as constantes de força definidas por nós e por Serrallach está estabelecida na tabela (4.4.1).

O termo $k(\delta\theta_9 \delta\phi_9 + \delta\theta_4 \delta\phi_4 + \delta\theta_5 \delta\phi_5)$ incluído no potencial do Serrallach e que envolve interação entre as coordenadas angulares $\delta\theta$ e $\delta\phi$, tendem para zero, ou seja, torna-se desprezível comparado com os outros no nosso cálculo, e foi, portanto, excluído do potencial.

Os cálculos foram realizados num microcomputador do tipo IBM PC, SCOPUS modelo Nexus 2600, processador 8087, utilizando

programas para a análise de coordenadas normais cedidos pelo Prof. Y. Hase do Instituto de Química da UNICAMP. A descrição detalhada e listagem destes programas em FORTRAN estão na ref. (33).

Foi feito um ajuste simultâneo das constantes de força pelo método dos mínimos quadrados. As constantes de força foram refinadas, utilizando-se um total de 81 frequências observadas para todos os isótopos. O conjunto de constantes então obtido foi usado para calcular as frequências fundamentais, permitindo que se comparem os resultados teóricos com os experimentais. Para o cálculo das constantes de força, partimos de um conjunto inicial, onde as constantes foram obtidas ou por transferência de moléculas similares ou por cálculos quânticos de Hartree-Fock²⁸.

As tabelas a seguir mostram as frequências calculadas e observadas para todos os isótopos, com os respectivos erros. A tabela (4.4.1) apresenta as constantes de força após o ajuste às frequências observadas para todos os isótopos.

Até aqui, todas as considerações do cap.2 são válidas e, em particular, a aproximação de Born-Oppenheimer, que implica que as constantes de força não mudam com a substituição isotópica, foi considerada.

Num segundo estágio de cálculo, relaxamos as aproximações e consideramos que a substituição isotópica pode alterar as constantes de força. Assim, consideramos que 9 constantes são alteradas pela deuteração e passamos a ter um total de 25 constantes de força. As constantes que sofreram alteração com a deuteração e as constantes correspondentes são mostradas na tabela (4.4.2):

K_1 (C-H ₁)	→	K_{18} (C-D ₁)
K_2 (C-H _o)	→	K_{19} (C-D _o)
K_4 (O-H)	→	K_{20} (O-D)
K_5 (HCH ₁)	→	K_{21} (DCD ₁)
K_6 (HCH _o)	→	K_{22} (DCD _o)
K_7 (OCH ₁)	→	K_{23} (OCD ₁)
K_8 (OCH _o)	→	K_{24} (OCD _o)

$K_9 \text{ (COH)} + K_{25} \text{ (COD)}$ $K_{26} \text{ (C-H/C-H)} + K_{27} \text{ (C-D/C-D)}$
--

Tab.4.4.2 - Constantes de força que mudam com a deuteração

A tabela (4.4.3) mostra as frequências observadas nos espectros, as calculadas por Serrallach et al⁽⁴¹⁾ e as calculadas neste trabalho, usando-se o conjunto de 16 constantes de força, mostradas na Tab.4.4.4.

De forma global, nota-se um acordo similar entre os resultados calculados e experimentais para os cálculos de Serrallach (onde as constantes de força foram refinadas usando-se frequências para as 4 espécies simétricas com ¹²C, num total de 44 frequências observadas) e o cálculo usando-se as constantes de força de tabela (4.4.4), obtidas usando-se 81 frequências para 8 espécies simétricas.

Um acordo bem melhor é obtido quando se utilizam as 25 constantes da tabela (4.4.6), ajustadas as frequências fundamentais observadas. A tabela (4.4.5) mostra as frequências observadas nos espectros e as calculadas usando-se este conjunto de constantes de força.

Tab.4.4.1

<i>Correspondência entre constantes de força:</i>	
<u>Este trabalho</u>	<u>Serrallach et. al (11)</u>
k_1 (C-H l)	$k_r + \Delta k_r$
k_2 (C-H o)	k_r
k_3 (C-O)	k_s
k_4 (O-H)	$k_{r'}$
k_5 (HCH l)	$H_{\theta'} + \Delta H_{\theta'}$
k_6 (HCH o)	$H_{\theta'}$
k_7 (OCH l)	$H'_{\phi'} + \Delta H'_{\phi'}$
k_8 (OCH o)	$H'_{\phi'}$
k_9 (COH)	$\Delta H_{\phi'}$
k_{10} (torsion)	H_{τ}
k_{11} (C-O/OCH)	$2l'_{\phi}$
k_{12} (C-O/COH)	$2l'_{\phi'}$
k_{13} (OCH/COH l)	$2h'_{\phi'\phi} + 2\Delta h'_{\phi'\phi}$
k_{14} (OCH/COH g)	$2h'_{\phi'\phi}$
k_{15} (OCH/OCH)	$2h'_{\phi\phi}$
k_{20} (C-H/C-H)	-----

Tab.4.4.3 - Frequências fundamentais observadas e calculadas. As tabelas à esquerda mostram as frequências calculadas por Serrallach¹¹ e as da direita mostram as frequências calculadas neste trabalho, usando as constantes de força da tabela 4.4.4.

Molécula		ν obs cm^{-1}	ν calc. Serrallach	$\Delta \nu$
CH ₃ OH	a'	3681.5	3682.4	-0.9
		2999.0	3004.3	-5.3
		2844.2	2861.9	-17.7
		1478.4	1474.6	3.8
		1454.5	1457.7	-3.2
		1335.8	1343.9	-8.1
		1074.5	1079.3	-4.8
		1.033.5	1035.5	-2.0
		2970.0	2960.8	9.2
	a''	1465.0	1473.4	-8.4
		1145.0	1159.3	-14.3
		271.5	272.4	-0.9

CH ₃ OH			
	Obsd.	Calc.	Delta
a'	3681.5	3693.6	-12.1
	2999.0	3001.1	-2.1
	2844.2	2852.9	-8.7
	1478.4	1484.7	-6.3
	1454.5	1456.8	-2.3
	1335.8	1340.1	-4.3
	1074.5	1076.7	-2.2
	1033.5	1033.1	.4
	a''	2970.0	2973.0
1465.0		1474.4	-9.4
1145.0		1145.9	-.9
271.5		272.2	-.7

Molécula		ν obs cm^{-1}	ν calc.	$\Delta \nu$
CH ₃ OD	a'	3001.0	3004.2	-3.2
		2840.8	2861.9	-21.1
		2717.6	2684.2	33.4
		1478.8	1474.4	4.4
		1455.0	1457.7	-2.7
		1224.5	1225.4	-0.9
		1038.4	1043.5	-5.1
		864.0	864.6	-0.6
		a''	2970.0	2960.8
	1463.0		1473.0	-10.4
	1142.0		1159.3	-17.3
			215.8	

CH ₃ OD			
	Obsd.	Calc.	Delta
a'	3001.0	3001.0	.0
	2840.8	2852.9	-12.1
	2717.6	2692.5	25.1
	1478.8	1479.7	-.9
	1455.0	1455.2	-.2
	1224.5	1219.3	5.2
	1038.4	1046.1	-7.7
	864.0	863.9	.1
	a''	2970.0	2973.0
1463.0		1474.4	-11.4
1142.0		1145.9	-3.9
		215.6	

ref.(11)



Serrallach et al.

J. Mol. Spect. 52, 14 (1974)

Tab.4.4.3 - continuação

		ν obs cm ⁻¹	ν calc. Serralach	$\Delta\nu$
CD ₃ OH	a'	3683.0	3682.4	0.6
		2238.3	2245.1	-6.8
		2074.4	2067.9	6.5
		1296.2	1285.4	10.8
		1130.6	1124.2	6.4
		--	1060.4	7.8
	a''	984.4	982.2	2.2
		851.3	855.8	-4.5
		2213.9	2210.3	3.6
		1068.2	1061.8	6.4
		897.5	892.4	5.1
		259.0	258.6	0.4

	ν obs. CD ₃ OH	ν calc.	$\Delta\nu$	
a'	3683.0	3693.6	-10.6	
	2238.3	2242.4	-4.1	
	2074.4	2061.0	13.4	
	1296.2	1296.3	-.1	
	1130.6	1128.4	2.2	
	1068.2	1046.4	21.8	
	984.4	981.9	2.5	
	851.3	856.1	-4.8	
	a''	2213.9	2217.8	-3.9
		1068.2	1051.0	17.2
897.5		892.4	5.1	
259.0		258.3	.7	

		ν obs	ν calc.	$\Delta\nu$
CD ₃ OD	a'	2717.9	2684.1	33.8
		2237.6	2244.0	-6.4
		2074.0	2067.9	6.1
		1134.3	1127.9	6.4
		1070.5	1061.8	8.7
		1027.9	1030.1	-2.2
		981.8	977.5	4.3
		775.2	775.2	0.0
		a''	2212.5	2210.3
	1070.5		1061.8	8.7
	895.0		892.4	2.6
			198.1	

	ν obs.	ν calc.	$\Delta\nu$
a'	2717.9	2692.4	25.5
	2237.6	2241.3	-3.7
	2074.0	2060.9	13.1
	1134.3	1131.7	2.6
	1070.5	1066.8	3.7
	1027.9	1030.5	-2.6
	981.8	978.4	3.4
	775.2	773.5	1.7
	a''	2212.5	2217.8
1070.5		1051.0	19.5
895.0		892.4	2.6
		197.9	

ref.(11)

Tab.4.4.3 - continuação

Obsd.	Calc.	Delta	Obsd.	Calc.	Delta		
$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$			$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$				
a'	3682.7	3693.6	-10.9	2718.1	2692.4	25.7	
	2996.4	2988.5	7.9		2222.8		
	2838.4	2848.8	-10.4	2068.3	2053.7	14.6	
		1484.3		1113.6	1112.1	1.5	
	1448.3	1450.3	-2.0	1064.5	1065.6	-1.1	
	1339.5	1332.6	6.9	1024.0	1023.7	.3	
	1068.1	1068.3	-.2	974.9	973.1	1.8	
	1018.1	1019.2	-1.1	773.2	771.4	1.8	
a''	2972.7	2960.6	12.1	a''	2196.5	2200.0	-3.5
		1473.8		1064.5	1050.2	14.3	
		1137.2			883.9		
		272.2			197.9		
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$			$\text{CH}_3^{18}\text{OH}$				
a'	3683.8	3693.6	-9.8	a'	3669.0	3681.1	-12.1
		2223.8		2999.0	3001.1	-2.1	
	2068.5	2053.8	14.7	2844.2	2852.9	-8.7	
	1291.7	1292.7	-1.0	1478.4	1483.3	-4.9	
	1111.5	1110.0	1.5	1454.5	1456.2	-1.7	
	1033.4	1045.0	-11.6	1332.1	1335.0	-2.9	
	980.2	977.0	3.2	1072.5	1072.6	-.1	
	855.0	850.0	5.0	1006.5	1008.7	-2.2	
a''	2211.8	2200.0	11.8	a''	2970.0	2973.0	-3.0
		1050.2		1465.0	1473.9	-8.9	
		883.9		1145.0	1143.2	1.8	
		258.3			271.3		

Tab.4.4.4 - Constantes de força

No.	F.c.	Value
1 C-H i	4.79796	.01865
2 C-H o	4.68172	.01064
3 C-O	5.30028	.05996
4 O-H	7.61333	.01567
5 HCH i	.52888	.00872
6 HCH o	.53505	.00436
7 OCH i	.00845	.01828
8 OCH o	.04235	.00985
9 COH	.74537	.00737
10 torsion	.02632	.00193
11 C-O/OCH	.44752	.01766
12 C-O/COH	.42084	.03166
13 OCH/COH t	-.07206	.02283
14 OCH/COH g	-.01637	.02105
16 OCH/OCH	-.03767	.00620
26 C-H/C-H	-.02034	.00550

Tab.4.4.5 - Frequências fundamentais observadas e calculadas usando-se o conjunto de constantes de força da tabela 4.4.6.

	$\nu_{obsd.}$	$\nu_{calc.}$	$\Delta \nu$
CH₃OH			
α'	3681.5	3682.5	-1.0
	2999.0	2998.9	.1
	2844.2	2841.9	2.3
	1478.4	1481.8	-3.4
	1454.5	1453.3	1.2
	1335.8	1337.4	-1.6
	1074.5	1073.5	1.0
	1033.5	1027.5	6.0
α''	2970.0	2970.7	-.7
	1465.0	1464.3	.7
	1145.0	1145.4	-.4
	271.5	272.2	-.7

	$\nu_{obsd.}$	$\nu_{calc.}$	$\Delta \nu$
CD₃OH			
α'	3683.0	3682.5	.5
	2238.3	2238.5	-.2
	2074.4	2071.3	3.1
	1296.2	1293.6	2.6
	1130.6	1120.4	10.2
	1068.2	1047.3	20.9
	984.4	983.3	1.1
	851.3	854.3	-3.0
α''	2213.9	2208.7	5.2
	1068.2	1067.3	.9
	897.5	896.7	.8
	259.0	258.3	.7

	$\nu_{obsd.}$	$\nu_{calc.}$	$\Delta \nu$
α'	3001.0	2998.8	2.2
	2840.8	2841.9	-1.1
	2717.6	2717.9	-.3
	1478.8	1475.8	3.0
	1455.0	1452.1	2.9
	1224.5	1221.0	3.5
	1038.4	1036.8	1.6
	864.0	863.5	.5
α''	2970.0	2970.7	-.7
	1463.0	1464.3	-1.3
	1142.0	1145.4	-3.4
		215.6	

	$\nu_{obsd.}$	$\nu_{calc.}$	$\Delta \nu$
CD₃OP			
α'	2717.9	2717.8	.1
	2237.6	2237.4	.2
	2074.0	2071.3	2.7
	1134.3	1125.4	8.9
	1070.5	1066.7	3.8
	1027.9	1031.1	-3.2
	981.8	978.2	3.6
	775.2	772.2	3.0
α''	2212.5	2208.7	3.8
	1070.5	1067.3	3.2
	895.0	896.7	-1.7
		197.9	

Tab.4.4.5 - continuação

	Obsd.	Calc.	Delta
$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$			
α'	3682.7	3682.5	.2
	2996.4	2998.9	-2.5
	2838.4	2841.9	-3.5
		1481.8	
	1448.3	1453.3	-5.0
	1339.5	1337.4	2.1
	1068.1	1073.5	-5.4
	1018.1	1027.5	-9.4
α''	2972.7	2970.7	2.0
		1464.3	
		1145.4	
		272.2	

	Obsd.	Calc.	Delta
$^{13}\text{CD}_3\text{OD}$			
α'	2718.1	2717.8	.3
		2237.4	
	2068.3	2071.3	-3.0
	1113.6	1125.4	-11.8
	1064.5	1066.7	-2.2
	1024.0	1031.1	-7.1
	974.9	978.2	-3.3
	773.2	772.2	1.0
α''	2196.5	2208.7	-12.2
	1064.5	1067.3	-2.8
		896.7	
		197.9	

	Obsd.	Calc.	Delta
$^{13}\text{CD}_3\text{OH}$			
α'	3683.8	3682.5	1.3
		2238.5	
	2068.5	2071.3	-2.8
	1291.7	1293.6	-1.9
	1111.5	1120.4	-8.9
	1033.4	1047.3	-13.9
	980.2	983.3	-3.1
	855.0	854.3	.7
α''	2211.8	2208.7	3.1
		1067.3	
		896.7	
		258.3	

	Obsd.	Calc.	Delta
$\text{CH}_3^{18}\text{OH}$			
α'	3669.0	3670.0	-1.0
	2999.0	2998.9	.1
	2844.2	2841.9	2.3
	1478.4	1480.2	-1.8
	1454.5	1452.5	2.0
	1332.1	1332.4	-.3
	1072.5	1070.8	1.7
	1006.5	1002.0	4.5
α''	2970.0	2970.7	-.7
	1465.0	1463.8	1.2
	1145.0	1142.7	2.3
		271.2	

Tab.4.4.6 - Constantes de força (considerando a mudança com a deuteração).

No.	F.c.	Value
1 C-H l	4.78163	.01218
2 C-H o	4.66480	.00746
3 C-O	5.22700	.03817
4 O-H	7.56767	.01022
5 HCH l	.52918	.01309
6 HCH o	.52549	.00324
7 OCH l	.89629	.02401
8 OCH o	.84471	.00590
9 COH	.74065	.00484
10 torsion	.02632	.00110
11 C-O/OCH	.46701	.01050
12 C-O/COH	.40553	.02054
13 OCH/COH t	.08833	.01128
14 OCH/COH g	-.02054	.01015
16 OCH/OCH	-.03830	.00347
18 C-D l	4.81684	.02255
19 C-D o	4.66920	.01034
20 O-D	7.75894	.01839
21 DCD l	.52526	.00515
22 DCD o	.55418	.00448
23 OCD l	.87664	.01519
24 OCD o	.84700	.01346
25 COD	.74352	.00905
26 C-H/C-H	-.02995	.00384
27 C-D/C-D	.00801	.00551

Neste trabalho foi feita uma análise de coordenadas normais para a molécula de metanol. Foram obtidos os espectros infravermelho de 8 isótopos do metanol, dos quais três são apresentados, até onde sabemos, pela primeira vez. Estes espectros foram obtidos num espectrômetro a transformada de Fourier modelo Nicolet 60 SXB do Instituto de Química da Unicamp, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , a resoluções de 4 cm^{-1} e 0.12 cm^{-1} .

As frequências fundamentais observadas foram usadas para se obter um novo conjunto de constantes de força para o metanol, através de um ajuste convergente pelo método dos mínimos quadrados a um total de 81 frequências fundamentais observadas, considerando um campo de força de valência para a molécula.

Estas constantes de força foram usadas para calcular as frequências fundamentais de vibração para todos os isótopos do metanol estudados, observando-se um melhor acordo entre frequências calculadas e observadas, em relação a trabalhos prévios. Isto se explica pela inclusão de um maior número de frequências fundamentais usadas para o cálculo das constantes de força.

O acordo entre frequências observadas e calculadas é ainda maior se se considera que as constantes de força podem mudar com a deuteração. Neste caso, de um total de 16 constantes de força, passa-se a um conjunto de 25 constantes, onde considerou-se que 9 constantes variam com a deuteração, o que equivale a não considerar mais válida a aproximação de Born-Oppenheimer.

Esta tese apresenta ainda um apêndice sobre Espectroscopia a Transformada de Fourier. Este apêndice apresenta conceitos gerais da espectrometria a transformada de Fourier, características do espectrômetro utilizado nas medidas, assim como vários conceitos importantes que são utilizados ao longo da tese. O uso de espectrômetros a transformada de Fourier se faz necessário quando se busca uma maior resolução, maior razão sinal-ruído, menor tempo de medida e/ou maior eficiência.

As coordenadas normais e a notação matricial permitem que se passe de forma natural ao tratamento do espectro roto-vibracional do metanol.

As constantes de força fornecem informação sobre a natureza das forças interatômicas na molécula. Conhecendo-se os momentos de inércia, que podem ser determinados a partir do espectro rotacional, e as frequências de vibração, pode-se calcular a capacidade calorífica, entropia e energia livre de moléculas gasosas.

Como neste trabalho não foi feita nenhuma análise dos "overtones" e bandas de combinação nos espectros, apresentamos como sugestão, para trabalhos futuros, que estes sejam incluídos na análise vibracional e que se analise também as intensidades e forma das linhas.

As constantes de força obtidas pelo ajuste aos espectros das espécies simétricas podem ser usadas para prever espectros da espécie assimétrica CHD_2OH . Esta predição serve como uma base para a atribuição. Serrallach et al.⁽¹¹⁾ também fazem atribuição para o CHD_2OH , bem como para o CHD_2OD e CH_2DOH (D). A atribuição feita por eles pode servir de base e/ou ser confrontada com esta atribuição. Finalmente as frequências do CHD_2OH podem ser incluídas no refinamento das constantes de força, juntamente com os outros isótopos.

Ainda como sugestões, pode-se, com os espectros de alta resolução obtidos, efetuar a determinação dos multipletos P(J) e R(J). Além disso, os dados espectroscópicos podem ser aplicados ao bombeamento óptico dos isótopos estudados, como foi mencionado na introdução. Neste sentido, a obtenção de espectros a resolução mais alta (p.ex. $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) torna-se necessária.

ESPECTROSCOPIA A TRANSFORMADA DE FOURIER

Sumário

1. *Introdução*

2. *O Interferômetro de Michelson*
 - 2.1 *Fontes Monocromáticas*
 - 2.2 *Fontes Policromáticas*
 - 2.3 *Resolução*
 - 2.4 *Apodização*
 - 2.5 *Erros de fase*
 - 2.6 *Efeitos da divergência do feixe através do espectrômetro*
 - 2.7 *Velocidade de varredura do espelho móvel*
 - 2.8 *O teorema de coleta de dados*
 - 2.9 *Limite Dinâmico*

3. *O Princípio de Fellgett*

4. *O Princípio de Jacquinot*

5. *O Espectrômetro Nicolet 60 SXR*

Referências

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria no infravermelho a Transformada de Fourier é uma técnica instrumental que pode ser aplicada a uma enorme variedade de amostras.

O ponto de partida para a construção de espectrômetros FT-IR foi a invenção do interferômetro de dois feixes, por Michelson. Logo após, tanto Michelson quanto Lord Rayleigh conceberam que era teoricamente possível obter espectros a partir do padrão de interferência gerado pelo interferômetro (chamado agora de *interferograma*), calculando-se sua transformada de Fourier. Na espectrometria de Fourier, o espectro é, então, obtido indiretamente. O que é medido, de fato, é a intensidade da luz no detector, como função da diferença de caminho óptico entre os dois feixes que interferem. Até o final do século passado, porém, a única razão para se obter espectros usando um interferômetro de Michelson era a sua capacidade em resolver a estrutura fina de linhas atômicas¹. Por mais 50 anos, os interferômetros não seriam usados para a obtenção de espectros no infravermelho.

Por volta de 1950, duas descobertas mudaram este quadro. A primeira foi o reconhecimento, por Fellgett², que a informação em todas as frequências de interesse é medida simultaneamente em um interferômetro. Esta vantagem de "multiplexação" é de fundamental importância teórica, não só para espectrômetros FT-IR, mas também para espectrômetros de massa e ressonância nuclear magnética a transformada de Fourier³. Logo depois, Jacquinot obteve o resultado de que o máximo ângulo sólido do feixe que passa através de um interferômetro é maior que o ângulo sólido do feixe de mesma área de seção transversal no prisma ou grade de um monocromador à mesma resolução⁴. As descobertas de Fellgett e Jacquinot constituem a base fundamental para o melhor desempenho dos espectrômetros FT-IR sobre os monocromadores, e serão discutidas mais adiante.

No aspecto computacional, outro fato que contribuiu para uma melhor aceitação da espectrometria de Fourier foi a descoberta do algoritmo de transformada de Fourier rápida (FFT -

"Fast Fourier Transform") por Cooley e Tukey³ em 1964. Em vez de requerer minutos ou horas para a obtenção de um espectro a partir de um interferograma, usando a transformada de Fourier convencional, a FFT permitiu que espectros de baixa resolução fossem obtidos em segundos. Até então, eram gravados em papel ou cartões perfurados e transportados para algum centro de computação, onde eram processados⁴. Tudo isto podia requerer até alguns dias para a obtenção de um espectro.

Por volta do final da década de 60, a fabricação de minicomputadores e de pequenos lasers a gas favoreceu ainda mais a aceitação da espectrometria FT-IR. O minicomputador permitiu que os espectros fossem obtidos diretamente no laboratório, logo após a medida do interferograma. Lasers de He-Ne foram usados para monitorar o caminho do espelho móvel, permitindo que os interferogramas fossem registrados em intervalos precisamente iguais e fornecendo, como veremos, um número de onda interno padrão para todas as medidas.

Finalmente, com o advento do microcomputador, por volta de 1975, juntamente com periféricos relativamente baratos, o custo de espectrômetros FT-IR baixou sensivelmente, possibilitando o surgimento de modelos comerciais, o que tornou a espectrometria FT-IR bastante acessível e bem aceita como uma poderosa técnica espectroscópica.

2. O INTERFERÔMETRO DE MICHELSON

A configuração da maior parte dos interferômetros usados em espectrometria no infravermelho é baseada no familiar interferômetro de Michelson. Outras configurações foram propostas que podem ser mais úteis para certas aplicações específicas; entretanto a teoria para os interferômetros de dois feixes é similar e a teoria geral da interferometria é mais facilmente entendida se iniciarmos pelo interferômetro de Michelson.

A mais simples configuração de um interferômetro de

Michelson é mostrada na fig.2.1.

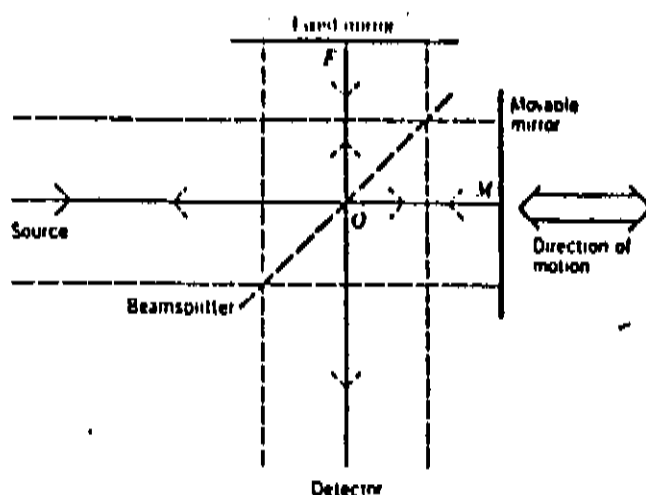


Fig. 2.1 Representação esquemática do Interferômetro de Michelson.

O interferômetro consiste de dois espelhos perpendiculares entre si, um dos quais pode se mover ao longo do eixo perpendicular ao seu plano. O feixe proveniente de uma fonte é separado em dois no *beamsplitter*. Estes feixes percorrem caminhos ópticos diferentes e interferem no detector. O espelho móvel pode ser movido a uma velocidade constante ou mantido em pontos igualmente espaçados durante um curto intervalo de tempo e, então, rapidamente movido entre estes pontos.

Devido ao efeito de interferência, as intensidades tanto do feixe que atinge o detector quanto a do que retorna à fonte depende da diferença de caminho percorrido pelos feixes ao longo dos dois braços do interferômetro. Esta variação de intensidade como função da diferença de caminho fornecerá a informação espectral num espectrômetro a transformada de Fourier.

Para se obter o espectro de absorção de uma dada amostra, obtém-se o interferograma (a intensidade em função da diferença de caminho) da fonte, sem a amostra. Em seguida, coloca-se a amostra no caminho do feixe e obtém-se outro interferograma. A subtração dos interferogramas sem e com a

amostra resulta num interferograma devido apenas à amostra. A transformada de Fourier deste interferograma fornece o espectro de absorção desta amostra. Evidentemente, tanto a fonte como a amostra devem ser invariantes no intervalo de tempo requerido para a tomada do interferograma. Deve-se purgar (limpar) o sistema antes de feitas as medidas, uma vez que se isto for feito durante a realização da medida, teremos variações nas condições da amostra ou fonte. Além disso, a limpeza do sistema reduz a presença de bandas de moléculas presentes na atmosfera, como a água e o monóxido de carbono.

Ao longo deste apêndice, veremos alguns fatores físicos que influenciam ou determinam a resolução, precisão e forma de linhas num espectrômetro FT-IR, assim como as fontes mais comuns de erros. Iniciaremos, na próxima seção, por considerar o caso mais simples de uma fonte monocromática.

2.1 FONTES MONOCROMÁTICAS

Considere o caso idealizado de uma fonte monocromática de radiação, que produz um feixe infinitamente estreito e perfeitamente colimado (tal que não haja divergência). Chamemos de λ o comprimento de onda, e ν o número de onda da radiação (ou seja $\nu=1/\lambda$). Consideremos também que o *beamplitter* é perfeitamente não absorvente, com transmitância e reflectância de exatamente 50 %. Determinaremos primeiro a intensidade do feixe no detetor quando o espelho móvel é mantido fixo em algum ponto do seu trajeto.

A diferença de caminho entre os dois feixes, ao atingirem o detetor, é $\delta = 2(OM - OF)$, de acordo com a fig.2.1 (a quantidade δ é chamada por vários autores de *retardação*). Uma vez que δ é igual para feixes de entrada paralelos (como as duas linhas tracejadas da fig.2.1), podemos relaxar a condição para feixes infinitamente estreitos, mas ainda vamos considerar que o feixe é colimado (o efeito da divergência do feixe será discutido mais adiante).

Se os dois espelhos são mantidos equidistantes do *beamsplitter*, os dois feixes estão em fase e interferem construtivamente no detetor. Neste caso, a intensidade no detetor é a soma das intensidades dos dois feixes, que é igual à intensidade da fonte, uma vez que não há feixe de retorno.

Se o espelho móvel é deslocado de $\lambda/4$, a retardação é agora $\lambda/2$ e os feixes interferem destrutivamente no detetor. Neste caso, toda a luz retorna à fonte. Se deslocamos mais ainda o espelho móvel de $\lambda/4$, temos $\delta = \lambda$ e novamente os feixes interferem construtivamente no detetor.

A intensidade do feixe, no detetor, para qualquer ponto onde $\delta = n\lambda$, é igual à intensidade da fonte, $I(\nu)$. Se o espelho é movido a uma velocidade constante, o sinal no detetor varia senoidalmente, ocorrendo máximos quando a condição acima é satisfeita. Se a reflectância, R_ν , e a transmitância, T_ν , do *beamsplitter*, são iguais a 0.5, então o *beamsplitter* é dito ideal, e a intensidade do feixe que vai para o detetor é:

$$I(\delta) = 0.5 I(\nu) (1 + \cos 2\pi\delta/\lambda) = 0.5 I(\nu) (1 + \cos 2\pi\nu\delta) \quad (2.1)$$

A intensidade do feixe que retorna à fonte é:

$$I'(\delta) = 0.5 I(\nu) (1 - \cos 2\pi\nu\delta) \quad (2.2)$$

Quando há interferência construtiva no feixe que vai para o detetor, há interferência destrutiva no feixe que retorna à fonte, e a soma de $I(\delta)$ e $I'(\delta)$ é sempre igual à intensidade da fonte, $I(\nu)$.

Vemos que $I(\delta)$ é composto de uma componente constante (dc) igual a $0.5I(\nu)$ e uma componente oscilatória (ac) igual a $0.5I(\nu)\cos 2\pi\nu\delta$. Somente a segunda componente é importante em medidas espectroscópicas e é o que geralmente se chama de *interferograma*, $I(\delta)$. Na prática, vários fatores afetam a intensidade do sinal medido no detetor. Além de ser praticamente impossível encontrar um *beamsplitter* com 50% de transmitância e 50% de reflectância, a resposta de muitos detetores de infravermelho e de amplificadores é dependente da frequência. Os amplificadores empregados em espectrômetros FT-IR contêm filtros para eliminar sinais da radiação fora da região espectral de

interesse e são estes filtros que causam uma resposta dependente da frequência¹.

Se R_ν e T_ν não são iguais, o que é o caso usual, as expressões correspondentes são:

$$I(\delta) = 2R_\nu T_\nu I(\nu) (1 + \cos 2\nu\delta) \quad (2.3)$$

$$I'(\delta) = 2(R_\nu^2 + T_\nu^2)I(\nu) - 2R_\nu T_\nu I(\nu) \cos 2\nu\delta \quad (2.4)$$

Desde que não haja absorção no beamsplitter, tal que:

$$R_\nu + T_\nu = 1 \quad (2.5)$$

pode-se verificar que:

$$I(\delta) + I'(\delta) = I(\nu) \quad (2.6)$$

O efeito do beamsplitter não ser ideal pode ser considerado multiplicando-se a amplitude do interferograma ac por um fator $\eta(\nu)$, menor do que 1, tal que:

$$I(\delta) = 0.5\eta(\nu)I(\nu)\cos 2\nu\delta \quad (2.7)$$

onde $\eta(\nu)$ é igual a $4R_\nu T_\nu$ e é conhecido como eficiência relativa do beamsplitter. Para espectrometria no infravermelho, $\eta(\nu)$ deve ser tão próximo de 1 quanto possível sobre uma grande extensão espectral¹.

O feixe que retorna à fonte raramente é de interesse para a espectrometria, sendo que a principal razão para isto é a dificuldade em separá-lo do feixe proveniente da fonte. Consideraremos, então, somente o feixe que atinge o detector, ressaltando, porém, que ambos contêm informação equivalente.

Em resumo, a amplitude do interferograma, depois de observado no detector e amplificado, é dependente não somente da intensidade da fonte, mas também da qualidade do beamsplitter, resposta do detector e características do amplificador. Destes fatores, somente $I(\nu)$ varia de uma medida para a outra, para uma dada configuração, enquanto os outros permanecem constantes. Para levar em consideração estes fatos, o interferograma deve ser multiplicado por um fator dependente da frequência, $H(\nu)$:

$$I(\delta) = 0.5H(\nu)I(\nu)\cos 2\nu\delta \quad (2.8)$$

A equação mais simples representando o interferograma é, portanto:

$$I(\delta) = B(\nu)\cos 2\nu\delta \quad (2.9)$$

onde $B(\nu) = 0.5H(\nu)I(\nu)$ é um parâmetro que dá a intensidade da

fonte, modificada pelas características instrumentais.

Matematicamente, $I(\delta)$ é a transformada de Fourier cosseno de $B(\nu)$. O espectro é calculado a partir do interferograma, computando-se a transformada de Fourier cosseno de $I(\delta)$. Esta é a razão do nome *Espectroscopia a Transformada de Fourier*.

Na maioria dos interferômetros de Michelson disponíveis comercialmente, o espelho móvel é deslocado a uma velocidade constante v . Para estes instrumentos, é importante entender como o interferograma varia como uma função do tempo, $I(t)$, em vez de uma função da retardação, $I(\delta)$. Temos então :

$$\delta = 2vt \quad (2.10)$$

Substituindo em (2.9), temos :

$$I(t) = B(\nu)\cos 2\pi\nu 2vt \quad (2.11)$$

Portanto, a frequência f_ν do interferograma $I(t)$, correspondente a radiação de número de onda ν , é dada por :

$$f_\nu = 2\nu v \quad (2.12)$$

2.2 FONTES POLICROMÁTICAS

Quando se tem uma fonte não mais monocromática, mas com espectro discreto ou contínuo, o interferograma é mais complexo e um computador é requerido para executar a transformação de Fourier.

Quando radiação de mais de um número de onda é emitida pela fonte, o interferograma medido é o resultante dos interferogramas correspondentes a cada número de onda. A fig.2.2 mostra alguns espectros simples e seus interferogramas.

Os dois espectros mostrados mais abaixo na fig.2.2 têm perfis Lorentzianos e correspondem a interferogramas senoidais com um envelope exponencial. Quanto menor a largura da banda espectral, maior é a largura do envelope do interferograma e vice-versa. Uma fonte perfeitamente monocromática terá um interferograma com uma largura infinita do envelope (isto é, o interferograma será uma onda senoidal).

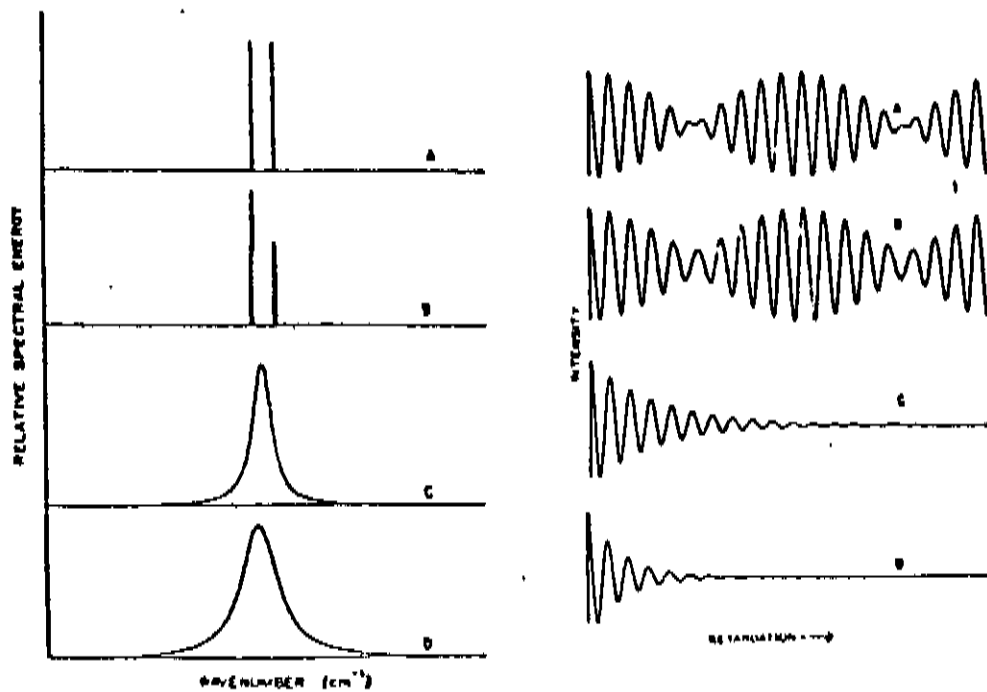


Fig. 2.2 Espectros simples e seus interferogramas.

Quando a distribuição espectral da fonte é contínua, o interferograma pode ser representado por uma integral :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta \cdot d\nu \quad (2.13)$$

cuja transformada de Fourier cosseno correspondente é :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\nu\delta \cdot d\delta \quad (2.14)$$

Como $I(\delta)$ é uma função par, podemos reescrever (2.14) como :

$$B(\nu) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\nu\delta \cdot d\delta \quad (2.15)$$

Esta equação mostra que teoricamente poderíamos medir um espectro de 0 a $+\infty$ (cm^{-1}) a uma resolução infinitamente alta. Contudo, ela também mostra que deveríamos mover o espelho ao longo de um percurso infinito, com δ variando de 0 a $+\infty$ cm. Além disso, para o cálculo da transformada de Fourier num computador, os interferogramas deveriam ser digitados a intervalos de retardação com separação infinitesimal. Na prática, eles são tomados a intervalos discretos, ou seja, com espaçamento finito. Quanto menor este espaçamento, maior a região espectral que pode ser medida. O efeito de se medir o sinal ao longo de um percurso

finito é o de limitar os espectros a uma resolução finita. Isto será discutido na próxima seção.

2.3 RESOLUÇÃO

Nesta seção, será mostrado como a resolução de um espectrômetro FT-IR depende da retardação máxima, ou seja, da distância que o espelho móvel pode percorrer, no interferômetro.

Se restringirmos a retardação máxima a Δ cm, estamos, com efeito, multiplicando o interferograma completo (entre $\delta = -\infty$ e $\delta = +\infty$) por uma função de truncamento, $D(\delta)$, dada abaixo :

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 & \text{se } -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ D(\delta) &= 0 & \text{se } \delta \geq |\Delta| \end{aligned} \quad (2.16)$$

Esta função é frequentemente chamada de função de truncamento "boxcar". Por analogia com a equação (2.14), o espectro neste caso é dado por:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos 2\pi\nu\delta \cdot d\delta \quad (2.17)$$

Como a transformada de Fourier de um produto de funções é a convolução das transformadas de Fourier de cada função, o efeito de multiplicar $I(\delta)$ por uma função "boxcar", $D(\delta)$, é que o espectro obtido é, na verdade, a convolução da transformada de Fourier de $I(\delta)$, medido com uma retardação infinitamente longa, com a transformada de Fourier de $D(\delta)$, que é dada por :

$$f(\nu) = 2 \Delta \sin(2\pi\nu\Delta) / 2\pi\nu\Delta = 2\Delta \operatorname{sinc} 2\pi\nu\Delta \quad (2.18)$$

A função $f(\nu)$ é chamada frequentemente de função ILS ("Instrument Line Shape").

A convolução de uma função sinc com uma linha espectral simples de número de onda ν é uma função do tipo:

$$B(\nu) = 2\Delta B(\nu_1) \operatorname{sinc} 2\pi(\nu_1 - \nu)\Delta \quad (2.19)$$

Esta curva é mostrada na fig. 2.3 e representa a feição de uma linha fina medida por interferometria a uma resolução consideravelmente maior que a largura de linha.

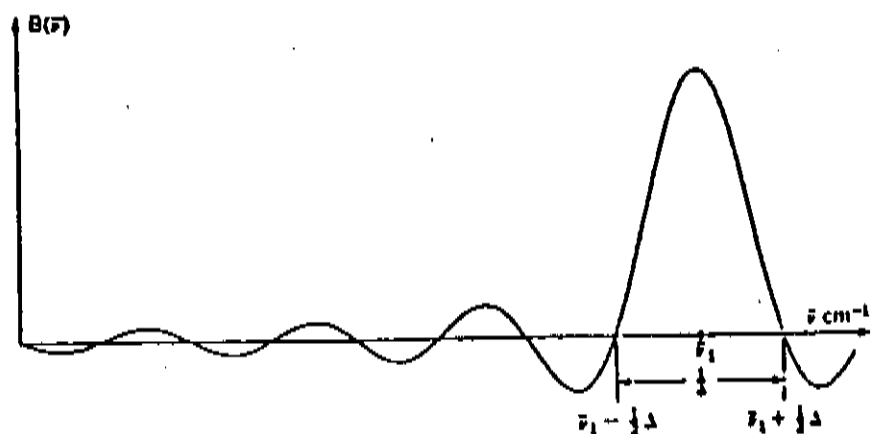


Fig. 2. 8 Transformada de Fourier de um interferograma senoidal correspondente a uma linha monocromática de número de onda ν_1 , medido com uma retardação máxima Δ .

Uma vez que a curva intercepta o eixo das abscissas em $(2\Delta)^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em cada lado de ν_1 , podemos ver que duas linhas separadas por duas vezes esta quantidade, ou seja $\Delta^{-1} \text{ cm}^{-1}$, estariam completamente resolvidas. Na verdade, uma vez que as linhas estão completamente resolvidas, a resolução prática é um pouco maior.

Vários critérios têm sido usados para definir a resolução de espectrômetros, dos quais citaremos apenas dois.

O critério de Rayleigh estabelece que duas linhas espectrais adjacentes de mesma intensidade, cada uma com uma função ILS $\text{sinc}^2 x$, estão completamente resolvidas quando o centro de uma linha está à mesma frequência do valor do primeiro zero da função ILS da outra. Sob esta condição, a curva resultante tem um dip de aproximadamente 20 % da intensidade máxima do espectro. Contudo, se o mesmo critério é aplicado a uma linha com uma função ILS $\text{sinc} x$, as duas linhas não estão resolvidas.

O critério FWHM é mais útil para espectrômetros com uma função triangular (como monocromadores). Duas linhas com uma função ILS sinc^2 , de igual intensidade e meia largura, não estão completamente resolvidas até que o espaçamento entre as linhas seja maior que a largura FWHM (full width at half-height ou "largura cheia a meia altura") de cada linha. Na prática, um dip

de aproximadamente 20 % é encontrado quando duas linhas com uma função ILS sinc x estão separadas por $0.73/\Delta$.

A função sinc x não é muito apropriada para espectrometria no infravermelho, devido a amplitudes relativamente altas que ela assume para números de onda longe de ν_1 . Sua amplitude no primeiro mínimo é cerca de 22 % da amplitude no máximo. Se uma segunda linha fraca está presente nesta posição, ela pode não ser vista no espectro. Um método para contornar este problema é o processo conhecido como apodização, que descreveremos a seguir.

2.4 APODIZAÇÃO

Se, na seção anterior, tivéssemos usado, em vez de uma função "boxcar", uma função da forma :

$$\begin{aligned} A_1(\delta) &= 1 - |\delta/\Delta| & \text{para } -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ A_1(\delta) &= 0 & \text{para } \delta > |\Delta| \end{aligned} \quad (2.20)$$

teríamos de fazer a convolução do espectro $B(\nu)$ com a transformada de Fourier desta função, que é da forma :

$$f_1(\nu) = \Delta \sin^2(\pi\nu\Delta) / (\pi\nu\Delta)^2 = \Delta \text{sinc}^2(\pi\nu\Delta) \quad (2.21)$$

Esta função é mostrada na fig.2.4 . Vemos que a amplitude dos lobos laterais foi reduzida, comparando-se com a função sinc x . A supressão da magnitude destas oscilações é conhecida como apodização, e funções como $A_1(\delta)$, que são multiplicadas com os interferogramas para este propósito, são conhecidas como funções de apodização. Qualquer função que tenha um valor unitário em $\delta = 0$ e decresça com valores crescentes de retardação servirá como função de apodização. Algumas das funções de apodização mais comuns estão mostradas na fig.2.4, onde aparecem também a largura $\text{FWHM}(\Delta\nu_{1/2})$ e a magnitude relativa (S) entre o mais intenso pico lateral e o pico principal. De uma forma geral, vemos pela fig.2.3 que quanto menor for $\Delta\nu_{1/2}$, maior é S (contudo, há exceções).

Vários estudos sobre funções de apodização têm sido realizados. Filler⁶ investigou uma variedade de funções trigonométricas e Norton e Beer⁷ testaram funções de forma geral :

$$A(\delta) = \sum c_i [1 - (\delta/\Delta)^2]^i$$

Eles observaram que há uma relação empírica entre $\Delta\nu_{1/2}$ e S (ver fig.2.4).

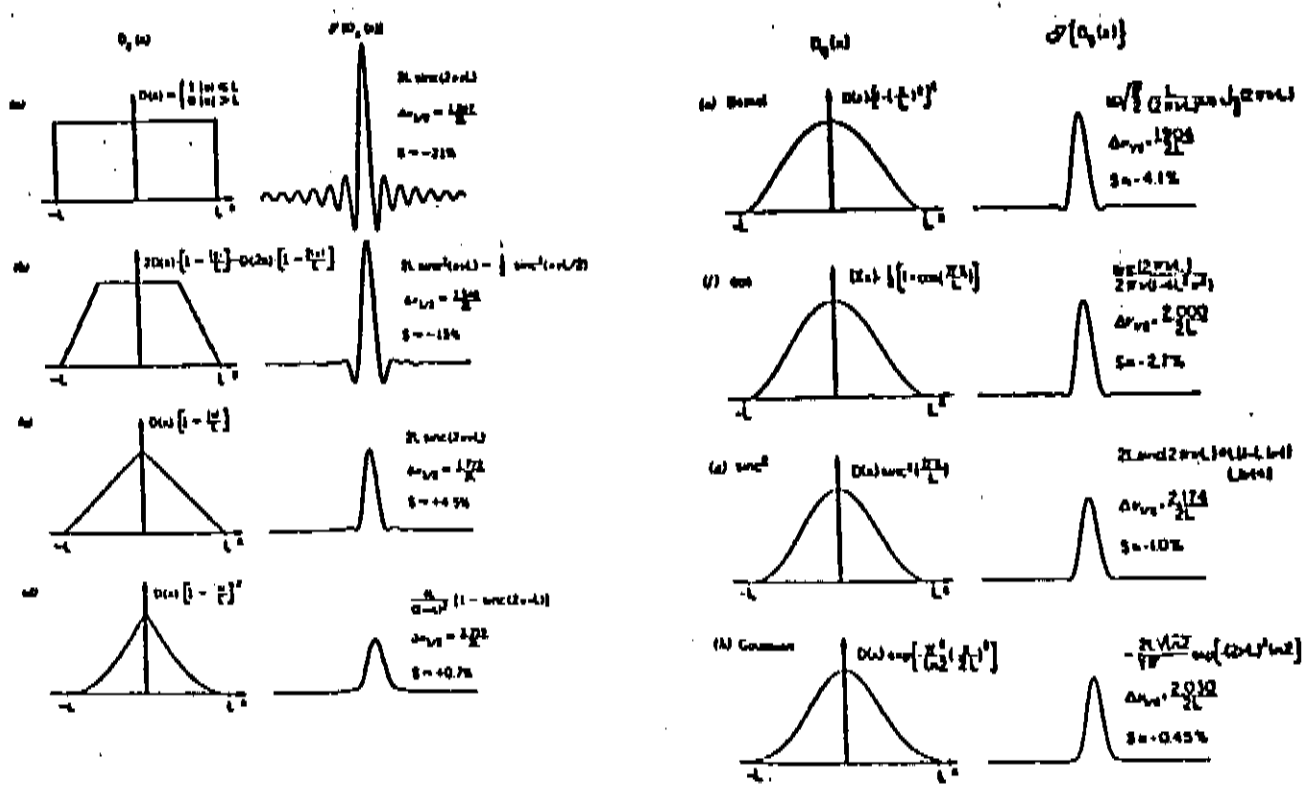


Fig. 2.4 Funções de apodização e respectivas funções ILS. São dados também a largura FWHM e a razão percentual do primeiro pico secundário em relação ao pico principal

Três funções são sugeridas (denominadas *fraca*, *média* e *forte*) que dão funções ILS com $\Delta\nu_{1/2}$ e S próximos às condições limites. As três funções ILS são mostradas na fig.2.5 e os coeficientes c_i são mostrados na tabela 2.1.

Outra função de apodização muito popular é a função de

Happ-Genzel :

$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos \pi \delta / \Delta \quad (2.15)$$

Embora ela seja recomendada por muitos fabricantes de espectrômetros FT-IR⁴, a largura FWHM correspondente a funções de apodização de Happ-Genzel e triangular são bem similares. A amplitude do primeiro máximo secundário para a função ILS sinc^2 , correspondente a apodização triangular, é maior que a da função ILS correspondente à função de Happ-Genzel, mas esta situação é revertida para os máximos subsequentes.

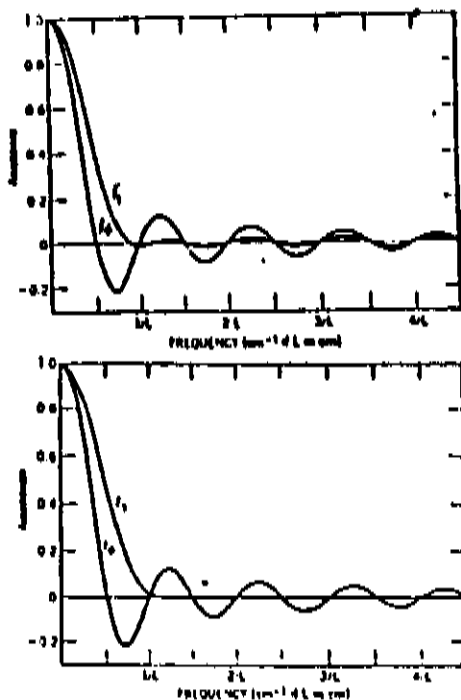
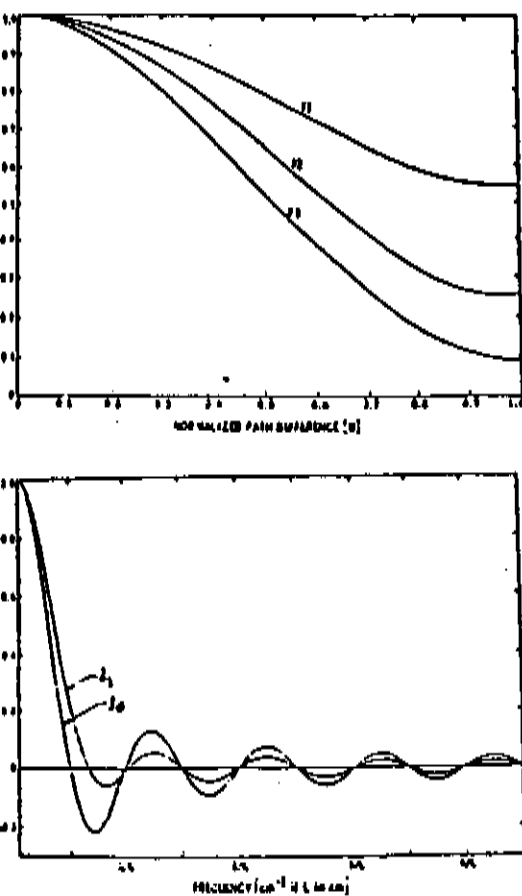


Fig. 2.5 Funções de apodização propostas por Norton e Beer (F_1 - fraca, F_2 - média, F_3 - forte).

São mostradas as respectivas funções ILS (I_1, I_2, I_3) e a função sinc (I_ϕ) para comparação.

	C_0	C_1	C_2	C_3
Boxcar	1.000000	0	0	0
Weak	0.348093	-0.087577	0.703484	0
Medium	0.152442	-0.136176	0.983734	0
Strong	0.045335	0	0.554383	0.399782

A medida de um espectro com um espectrômetro de resolução finita distorce o espectro real de uma forma que depende da razão entre a largura FWHM da função ILS e a largura FWHM da banda ou linha espectral em questão.

As distorções são causadas porque a intensidade observada experimentalmente, em um dado comprimento de onda, é a intensidade ponderada sobre toda a banda espectral do espectrômetro. Se a intensidade da radiação de número de onda ν , incidente no espectrômetro, é $I(\nu)$, a intensidade aparente registrada pelo espectrômetro, no número de onda ν_l , é dada pela convolução de $I(\nu)$ com a função ILS :

$$I^a(\nu_l) = \int_0^{+\infty} I(\nu) f(\nu - \nu_l) d\nu \quad (2.23)$$

Para medidas de absorção, a intensidade da radiação incidente na amostra, $I_0(\nu)$, que é transmitida ao detetor é dada por :

$$I(\nu) = I_0(\nu) 10^{-A(\nu)} \quad (2.24)$$

onde $A(\nu)$ é a absorbância real.

Para bandas de absorção com perfis Lorentzianos, por exemplo, temos :

$$A(\nu) = A_{\text{pico}}^l \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2.25)$$

onde A_{pico}^l é a absorbância real, γ é a meia largura a meia altura ($0.5 \times \text{FWHH}$) e ν_0 é o número de onda correspondente à máxima absorbância.

Anderson e Griffiths⁶ consideraram o caso de bandas Lorentzianas convoluídas com funções ILS $\text{sinc } x$ e $\text{sinc}^2 x$. A absorbância de pico aparente (medida) A_{pico}^a foi calculada como uma função de A_{pico}^l para diferentes valores de um "parâmetro de resolução" ρ dado por :

$$\rho = \frac{\text{resolução}}{\text{FWHH}} = \frac{1}{\Delta_{\text{max}} \cdot 2\gamma} \quad (2.26)$$

Estes autores mostraram que $A_{\text{pico}}^l - A_{\text{pico}}^a$ é maior quando bandas fracas de absorção ($A_{\text{pico}}^l < 0.7$) são medidas usando uma função de apodização triangular do que se o interferograma for não apodizado. Por outro lado, para bandas de absorção fortes ($A_{\text{pico}}^l > 2$), medidas usando uma função "boxcar", com $\rho > 1.0$, é possível que bandas com uma transmitância de pico aparente abaixo de zero (isto é $A_{\text{pico}}^a > \infty$) apareçam. Neste caso, o uso de uma função de apodização triangular é recomendado.

Em geral, é aconselhável o uso de funções de apodização, mas a função específica a ser empregada depende do experimento em particular a ser realizado. Se alta resolução ou uma boa precisão

quantitativa é procurada, uma função tal como a de Norton-Beer fraca é recomendada. Apodização forte pode ser aplicada para espectros contendo tanto bandas fracas e fortes, especialmente quando as larguras são da mesma ordem da resolução instrumental⁴.

2.5 ERROS DE FASE

Até agora, assumimos que as eqs. 2.13 e 2.15 fornecem uma representação precisa do interferograma. Entretanto, na prática, um termo adicional deve ser acrescentado à fase $2\pi\nu\delta$, para descrever um interferograma real. Estas correções na fase podem provir de efeitos ópticos, eletrônicos ou da amostra. Vejamos dois exemplos:

1) Se consideramos que o interferograma representado por 2.13 é simétrico em torno de $\delta=0$, mas a primeira posição onde se mede $I(\delta)$ está antes do ponto de retardação zero, em $\delta=-\epsilon$, então o interferograma toma a forma:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu(\delta - \epsilon) d\nu \quad (2.27)$$

2) Os filtros eletrônicos destinados a remover do interferograma ruídos de alta frequência têm o efeito de acrescentar um atraso de fase, θ_ν , dependente do número de onda, a cada componente do interferograma e o sinal resultante é dado por:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos (2\pi\nu\delta - \theta_\nu) d\nu \quad (2.28)$$

Usando as seguintes relações:

$$1) \cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta$$

$$2) \exp(-i\theta) = \cos \theta - i \sin \theta$$

podemos escrever (2.28) como:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \exp(-2\pi\nu\delta i) d\nu \quad (2.29)$$

e temos então:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \exp(2\pi\nu\delta i) d\delta \quad (2.30)$$

A transformação de Fourier cosseno é chamada frequentemente⁴ de parte real do espectro, $\text{Re}(\nu)$, enquanto a componente calculada usando a transformada seno é chamada de parte imaginária do espectro, $\text{Im}(\nu)$.

A transformada de Fourier cosseno de uma onda senoidal truncada tem a forma mostrada na fig. 2.6. Em geral, a forma da função ILS é intermediária entre esta função e a função sinc x^4 . O processo de remoção das componentes seno do interferograma, ou

de remoção de seus efeitos nos espectros, é conhecido como *correção de fase*.

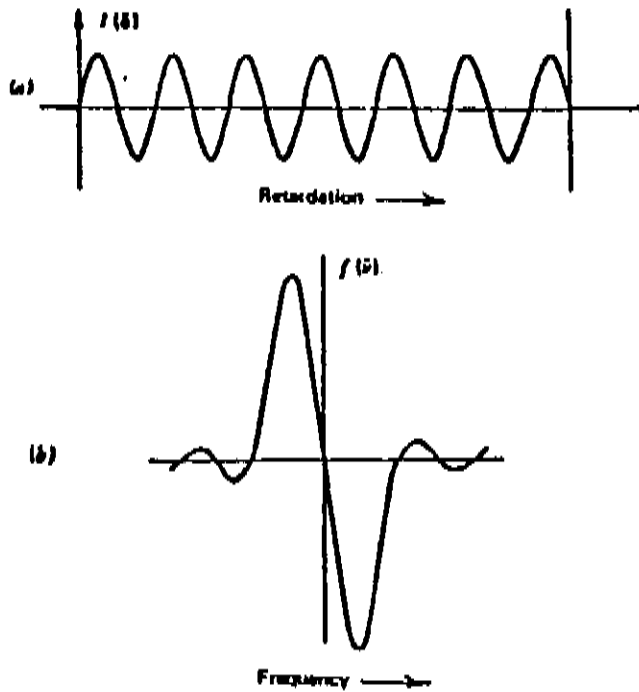


Fig. 2.6 a) Interferograma senoidal b) Transformada de Fourier cosseno deste interferograma

Connes⁹ discutiu o efeito da função ILS devido a um erro na escolha do ponto de retardação zero. O interferograma foi considerado simétrico e um erro de fase devido somente à amostra foi considerado, tal que θ_ν na eq.(2.28) fosse constante. No caso mais geral, θ_ν varia com o número de onda. Se esta variação é linear, tal que:

$$\theta_\nu = 2\pi k\nu \quad (2.31)$$

então temos:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu(\delta - k) d\nu \quad (2.32)$$

e o interferograma é simétrico em torno de $\delta=k$. A posição onde todas as frequências adicionam-se construtivamente é chamada de ponto de fase estacionária. Pode-se ver da eq.(2.32) que este ponto não é o ponto de retardação zero.

Quando a dependência de θ_ν com ν deixa de ser linear ou, em outras palavras, termos de mais alta ordem estão presentes no espectro de fase, ou seja:

$$\theta_\nu = A + B\nu + C\nu^2 + \dots \quad (2.33)$$

então não há ponto de fase estacionária e diz-se que o

interferograma apresenta chirps. A fig.2.7 mostra um interferograma com uma pequena quantidade de chirping.

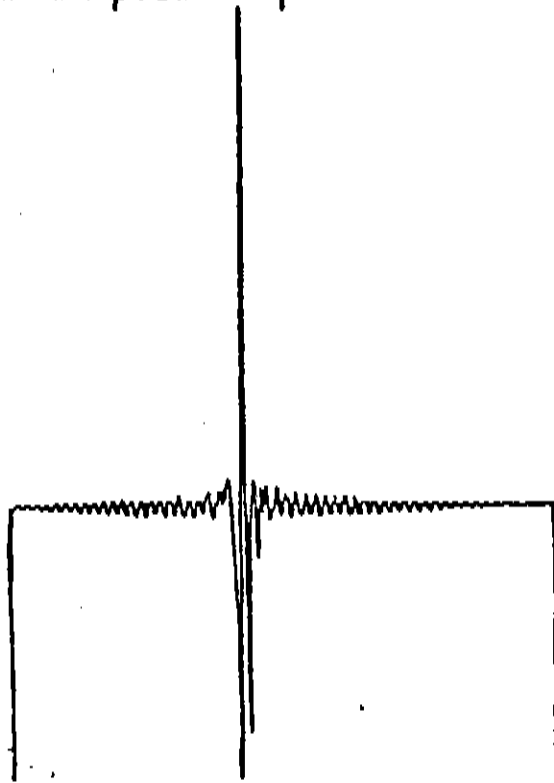


Fig. 2.7. Interferograma típico de uma fonte do tipo corpo negro na região de retardação zero, medido com um interferômetro de varredura rápida. A pequena assimetria indica a presença de "chirps".

Se o ângulo de fase θ_ν , em um interferograma medido usando uma fonte com banda contínua, varia pouco com o número de onda (o que acontece na maioria dos casos), θ_ν pode ser calculado de uma região do interferograma medida simetricamente em cada lado do ponto de retardação zero. Como θ_ν pode ser calculado a baixa resolução, a coleta de dados é iniciada apenas a uma curta distância do ponto de retardação zero, em $-\Delta_1$, e prosseguida até que a resolução desejada seja obtida, ou seja, até o ponto $\delta = \Delta_2$ onde $(\Delta_2)^{-1}$ é esta resolução. A pequena região do interferograma de $-\Delta_1$ a $+\Delta_1$, é usada para calcular o espectro de fase computando-se as transformadas seno e cosseno e aplicando a relação:

$$\theta_\nu = \text{arc tan} (\text{Im}(\nu)/\text{Re}(\nu)) \quad (2.34)$$

No método mais usado para a correção de fase, desenvolvido por Mertz¹⁰, o espectro de amplitude é calculado em relação ao maior valor do interferograma. O espectro de amplitude

calculado é, então, multiplicado em cada frequência pelo cosseno da diferença entre o ângulo de fase medido e o ângulo de fase de referência, para fornecer o verdadeiro espectro com a fase corrigida.

Antes do cálculo inicial do espectro de amplitude, o interferograma original deve ser multiplicado por uma função peso do tipo mostrado na fig. 2.8a.

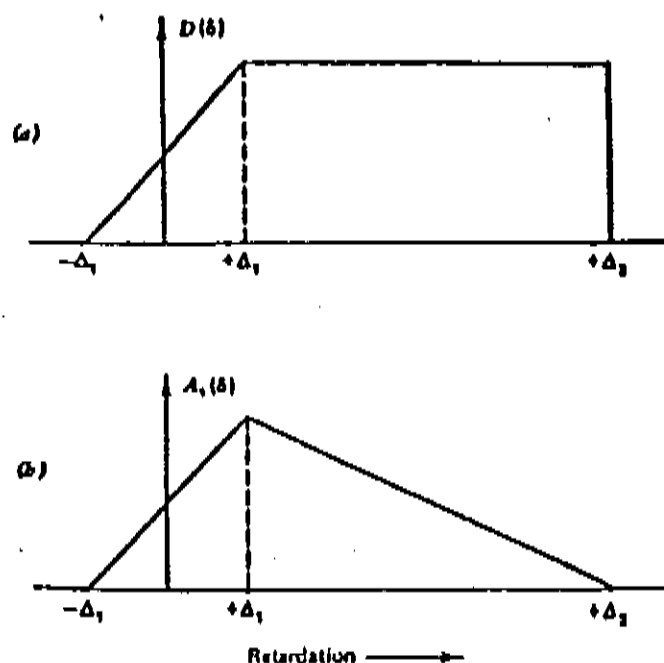
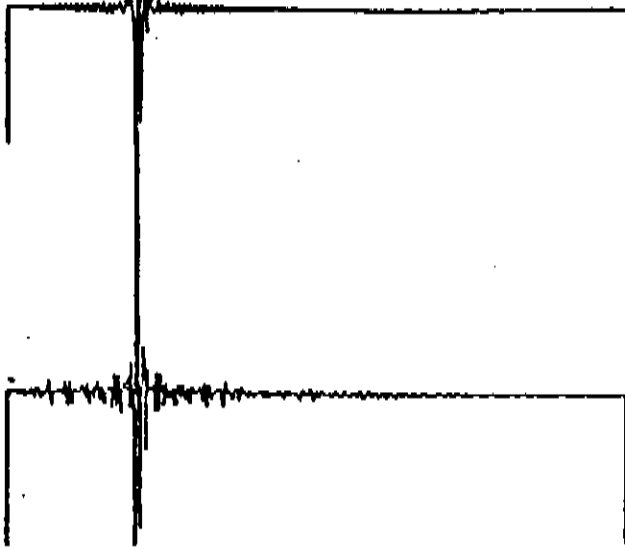


Fig. 2.8. Funções peso a) boxcar b) triangular

Se todos os pontos do interferograma foram igualmente ponderados, os pontos na região em torno do ponto de retardação zero entre $-\Delta$ e $+\Delta$, estariam sendo contados duas vezes em relação às franjas mais distantes, dando origem a erros fotométricos⁴. Bandas de absorção estreitas dão origem a modulações no interferograma que só desaparecem para valores altos da retardação, enquanto modulações causadas por uma fonte de banda larga ocorrem principalmente numa região pequena do interferograma (fig. 2.9). Então, a menos que o interferograma seja multiplicado pela função mostrada na fig. 2.8a, as intensidades de bandas de absorção finas aparecem com metade de seus valores reais. Uma função ILS $\text{sinc } x$ é encontrada usando a função da fig. 2.8a. Se uma função $\text{sinc}^2 x$ é desejada, uma função de apodização do tipo mostrado na fig. 2.8b deve ser aplicada.

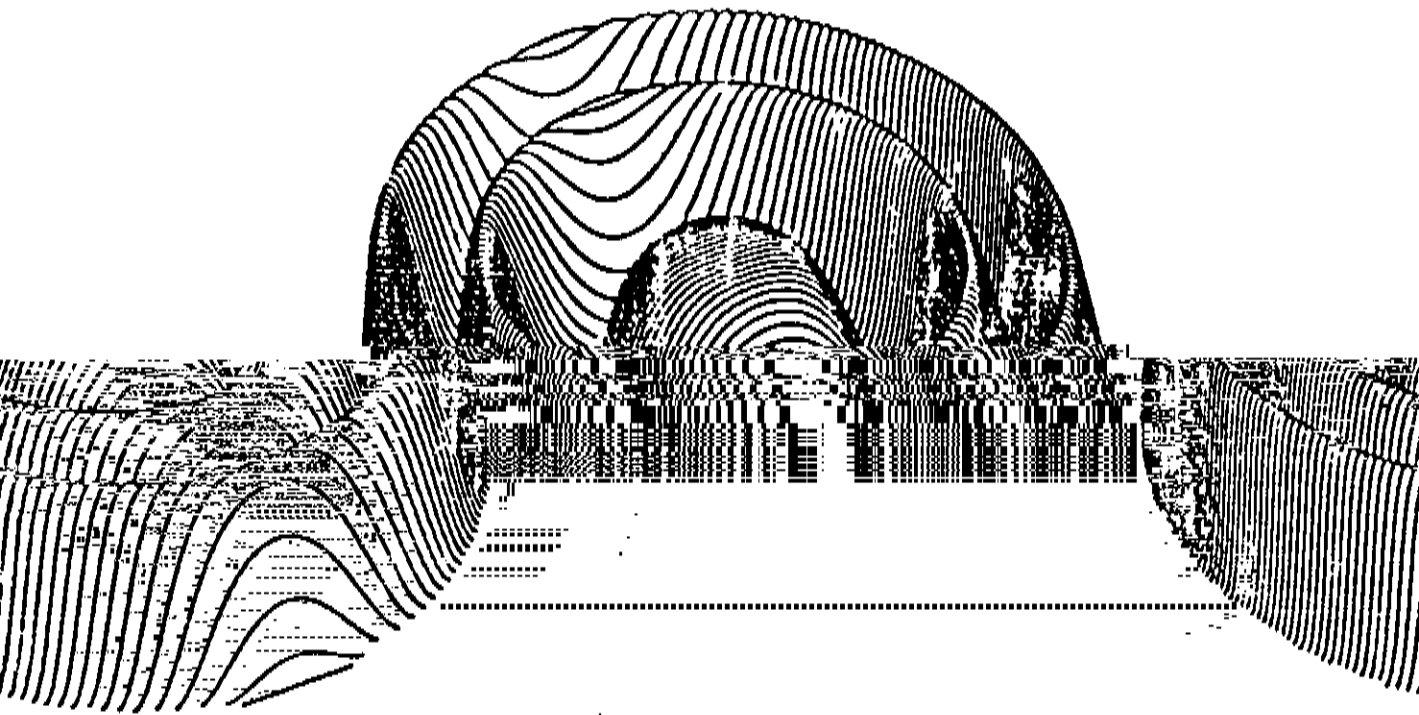
Fig. 2.9. Interferogramas medidos nas mesmas condições, exceto que o de baixo foi medido com uma amostra de poliestireno no caminho do feixe.



2.6 EFEITOS DA DIVERGÊNCIA DO FEIXE ATRAVÉS DO INTERFERÔMETRO

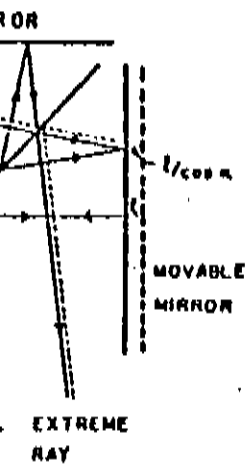
Assumimos anteriormente que o feixe proveniente da fonte, que percorre o interferômetro, é perfeitamente colimado. Esta condição não ocorre na prática e o feixe possui, então, uma divergência que pode, no máximo, ser considerada pequena. Veremos dois efeitos que esta divergência do feixe pode causar nos espectros: limitar a resolução e provocar um deslocamento (*shift*) das linhas espectrais em relação ao seu valor real.

Se a fonte é monocromática e não-puntual (extensa), um padrão de interferência é formado no detetor. Este padrão está ilustrado na fig.2.10. O diâmetro dos anéis é máximo quando a retardação é zero e diminui com o aumento da retardação. À medida que a retardação cresce, a intensidade do sinal em algum ponto no plano do detetor varia senoidalmente. A menos que a abertura no plano deste padrão de interferência seja limitada, de forma a incluir um só anel, não haverá mudanças na intensidade total registrada e um interferograma não poderia ser obtido.



interferência de uma fonte monocromática.

representação esquematizada na fig. 2.11:



representação da divergência do feixe no

Um feixe não colimado passa através do
ângulo de divergência α . Quando $\delta=0$, a
diferença de caminho óptico entre os
dois braços do interferômetro é
externo do feixe, ocorrendo,
para ambos os feixes. Considere
deslocado de uma distância l .

Fig. 2.10. Padrão de interferência

Consideremos a situação

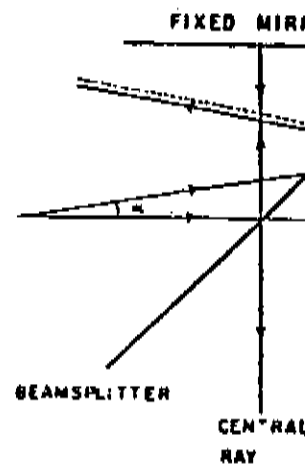


Fig. 2.11 Representação esquematizada do interferômetro.

Um feixe monocromático
interferômetro, com um semi-ângulo
diferença de caminho óptico
dois braços do interferômetro
externo do feixe, ocorrendo,
para ambos os feixes. Considere
deslocado de uma distância l .

central é $2l/\cos \alpha$. A diferença de caminho, x , entre o raio central e o externo é:

$$x = \frac{2l}{\cos \alpha} - 2l = 2l \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} \quad (2.35)$$

Expandindo o cosseno em série e assumindo que α seja pequeno, tal que fiquemos somente com o termo quadrático, temos:

$$x = l\alpha^2 \quad (2.36)$$

Quando l cresce, o raio externo estará fora de fase com o central, pela primeira vez, quando:

$$x = \lambda/2 \quad (2.37)$$

Neste ponto, o contraste das franjas no detector desaparece completamente e um aumento adicional em l não acrescentará nenhuma nova informação (ver fig.2.12).

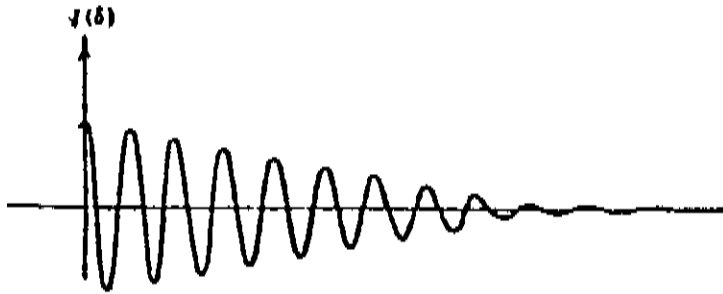


Fig. 2.12 Esboço do interferograma de uma fonte monocromática com o feixe divergindo através do interferômetro.

A retardação $\delta=2l$ fornece a mais alta resolução, $\Delta\nu$, possível com este semiângulo α para um número de onda ν , ou seja $\Delta\nu = (2l)^{-1}$. O contraste das franjas poderia ser perdido a uma retardação menor se ν fosse maior. Portanto, se uma resolução de $\Delta\nu$ é desejada em todos os números de onda, em um espectro cujo número de onda mais alto é ν_{\max} , o maior semiângulo α_{\max} permitido deve ser dado por:

$$l\alpha_{\max}^2 = \frac{\alpha_{\max}^2}{2(\Delta\nu)} = \frac{1}{2\nu_{\max}} \rightarrow \alpha_{\max} = (\Delta\nu/\nu_{\max})^{1/2} \quad (2.38)$$

O máximo ângulo sólido permitido é, portanto:

$$\Omega_{\max} = 2\pi\alpha_{\max}^2 = 2\pi \Delta\nu/\nu_{\max} \quad (2.39)$$

Além de limitar a resolução máxima, a divergência do feixe também produz um deslocamento (shift) do número de onda de uma linha espectral em relação ao seu valor real.

Considere os interferogramas devidos aos raios central e externo da fonte monocromática. O comprimento de onda do interferograma para o raio externo é maior do que para o raio central. Para um semiângulo α particular, a diferença de caminho entre o raio central e o externo, a uma retardação Δ , é dada por (2.36), como:

$$x = \alpha^2 \Delta / 2 \quad (2.40)$$

Entre $\delta=0$ e esta retardação, há n máximos no interferograma (cosseno) para o raio central, onde:

$$\Delta = n\lambda = n/\nu \quad (2.41)$$

Para o raio externo, a retardação é maior, $(\Delta + x)$, e o comprimento de onda efetivo para este raio é mudado para um valor λ' , onde :

$$\Delta + x = n\lambda' = n/\nu' \quad (2.42)$$

Combinando (2.41) e (2.42) e substituindo em (2.40), para x , temos:

$$\nu'/\nu = \frac{\Delta}{\Delta + x} = \frac{1}{1 + \alpha^2/2} \quad (2.43)$$

Se α é suficientemente pequeno, temos:

$$\nu'/\nu = 1 - \alpha^2/2$$

Portanto:

$$\nu' = \nu(1 - \alpha^2/2) \quad (2.44)$$

Em primeira aproximação, o número de onda da linha calculada por este interferograma, ν' , é a média dos números de onda dos raios central e externo, tal que:

$$\nu' \simeq (\nu + \nu')/2 = \nu(1 - \alpha^2/4) = \nu(1 - \Delta\nu/4\nu_{\max}) \quad (2.45)$$

Uma derivação mais completa do deslocamento do comprimento de onda ^{11, 12} fornece um valor igual a duas vezes o obtido acima, uma vez que os raios extremos dão uma contribuição maior ao sinal do que os raios centrais.

Muitos espectrômetros incorporam um laser de He-Ne, que

permite que os interferogramas sejam obtidos a intervalos regulares de retardação. Se este laser de referência estiver levemente desalinhado (o que ocorre normalmente), um pequeno deslocamento no número de onda será introduzido. Contudo, uma vez que este deslocamento (*shift*) sempre varia linearmente com ν , uma correção simples pode ser efetuada, mudando-se o valor do número de onda do laser, que entra nos programas de transformada de Fourier, após uma calibração com uma amostra conveniente. Isto deve ser feito, portanto, cada vez que o laser é movido ou retirado do interferômetro.

Similarmente, cada vez que o ângulo médio do feixe que passa pelo interferômetro é mudado, a escala em número de onda muda levemente. Este efeito surge sempre que uma abertura no foco do feixe é mudado. Para evitar este efeito, a cela de amostra deve ser maior que o feixe ou geometricamente idêntica⁴. Erros na escala de comprimento de onda surgirão se o feixe for defletido no seu percurso¹³ e erros ainda maiores aparecem se uma amostra de pequeno diâmetro não é mantida no centro do feixe¹⁴.

É importante que a posição do espelho móvel seja conhecida com precisão a cada instante. Deve ser possível reproduzir estas posições em varreduras (*scans*) sucessivas para a adição de interferogramas (ver seção 2.9).

A técnica utilizada pela maioria dos espectrômetros comerciais é essencialmente a mesma. Um laser de He-Ne é incorporado à configuração do interferômetro. Este laser usa uma pequena porção da área espelho/beamsplitter como um pequeno "interferômetro" de referência cujo espelho móvel é a superfície posterior do próprio espelho móvel do interferômetro. O laser de referência ou compartilha o mesmo caminho óptico ou uma pequena abertura no interferômetro é empregada.

A largura de linha do laser deve ser da ordem de 10^{-8} cm^{-1} ou menor. O interferograma monocromático restringirá a retardação máxima, uma vez que o contraste das franjas tenderá a zero para a posição do espelho onde a retardação é igual ao recíproco da largura de linha do laser.

Como vimos, o interferograma de uma fonte monocromática, emitindo a um número de onda ν , é dado por :

$$I(\delta) = A \cos 2\pi\nu\delta$$

Vemos, então, que para uma fonte monocromática estável, os zeros no interferograma são bem definidos e ocorrem para valores de retardação que sejam múltiplos do comprimento de onda de emissão (ver fig.2.13). Isto fornece, então, uma boa medida da posição do espelho.

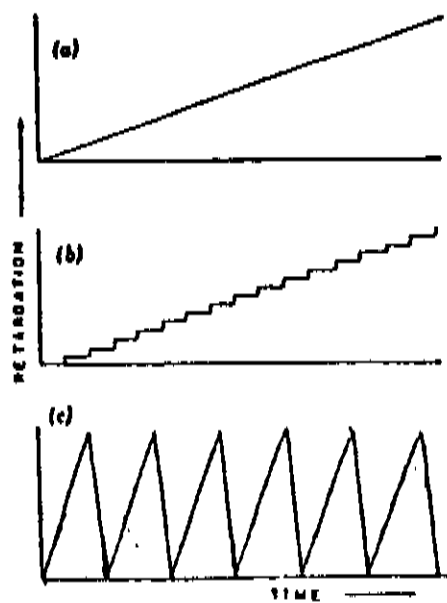
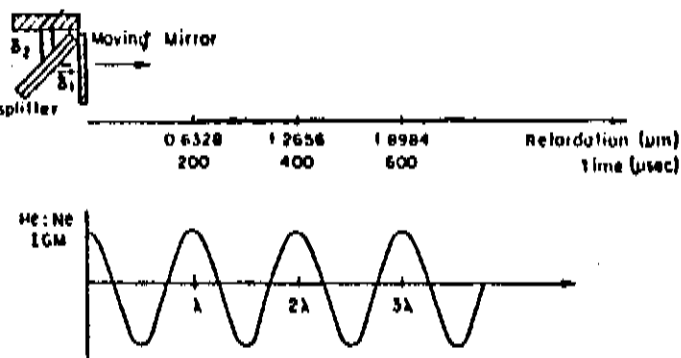


Fig. 2.13 Zeros do interferograma do laser de He-Ne são usados como um relógio interno para controle da velocidade do espelho.

Fig. 2.14 Retardação como uma função do tempo a) varredura lenta contínua b) varredura lenta discreta c) varredura rápida.

Se o espelho é movido a uma velocidade constante v , então, como vimos: $\delta = 2vt$, com $t = 0$ em $\delta = 0$ e, portanto:

$$I(\delta) \rightarrow I(t) = A \cos 4\pi vt$$

Então o interferograma monocromático pode ser usado como um relógio interno, fornecendo uma medida precisa do tempo em relação à posição de retardação zero.

A velocidade do espelho deve ser mantida tão estável quanto possível. A frequência dos zeros no interferograma monocromático deve ser mantida no seu valor $f = 2v/\lambda$ (eq.2.12). O erro neste valor é usado como realimentação, para ajustar a velocidade do espelho.

2.7 VELOCIDADE DE VARREDURA DO ESPELHO MÓVEL

Quanto à velocidade de varredura do espelho móvel, três tipos de interferômetros podem ser usados: os de varredura lenta contínua, varredura lenta discreta e varredura rápida (ver fig. 2.14).

Enquanto a maioria dos interferômetros projetados para espectroscopia de absorção no infravermelho médio são de varredura rápida, com os interferogramas sendo somados, muitos interferômetros para espectrometria no infravermelho longínquo, onde a energia da fonte é baixa e o número de elementos de resolução é pequeno, executam uma só varredura lenta.

Algumas vantagens e desvantagens de interferômetros de varredura lenta e rápida são sumarizadas abaixo. Para maiores detalhes, reportar à ref.1.

Varredura rápida

- Razão sinal-ruído baixa para espectros no infravermelho médio. Portanto, normalmente usa-se uma fonte intensa e os interferogramas são somados, para aumentar a razão sinal-ruído.
- Altas velocidades de varredura são necessárias para medidas no infravermelho longínquo.
- Inafetados por pequenas variações na intensidade da fonte.
- Não há necessidade de *chopper* (ref.1)
- Necessita do uso de detectores de resposta rápida.
- Computação em tempo real é muito difícil de ser realizada no estágio atual.
- Os interferogramas são usualmente assimétricos; correção de fase deve ser realizada.
- Não aplicável a resolução muito alta ($\Delta\nu < 0.01 \text{ cm}^{-1}$) sem um *alinhamento dinâmico* (ref.1).

Varredura lenta

- Razão sinal-ruído muito alta para digitação do nível de ruído em interferogramas de fontes intensas. Espectros de absorção de baixa resolução no infravermelho médio não são medidos eficientemente.
- Conveniente para espectroscopia no infravermelho longínquo.

- Pequenas variações na fonte são medidas, resultando numa degradação do espectro, especialmente em baixos comprimentos de onda.
- Um chopper é necessário (ref.1).
- Pode usar detetores com longo tempo de resposta.
- Computação em tempo real pode ser realizada.
- Interferogramas são usualmente simétricos, não precisando de correção de fase.
- Tem sido usado com sucesso em medidas de alta resolução.

2.8 O TEOREMA DE COLETA DE DADOS

Para um interferograma senoidal, a frequência de coleta de dados deve ser maior que ou igual a duas vezes a largura desta onda senoidal, ou seja, para se registrar um espectro, sem que se perca informação, é necessário coletar pontos, para o interferograma, pelo menos duas vezes a cada meio comprimento de onda deste (supondo que este seja senoidal). Isto é conhecido como critério de Nyquist e a frequência mínima de coleta é denominada frequência de Nyquist¹⁶.

Consideremos o caso de um espectro cuja frequência mais alta que atinge o detetor é ν_{\max} . A frequência da onda cossenoidal no interferograma correspondente a ν_{\max} é $2\nu_{\max}$ (eq.2.12) e então o interferograma deve ser digitalizado a uma frequência de $4\nu_{\max}$ Hertz, ou uma vez a cada $(4\nu_{\max})^{-1}$ segundos. Isto é equivalente a digitar (coletar) o sinal a intervalos de retardação de $(2\nu_{\max})^{-1}$ centímetros.

Quando todo o espectro de zero a ν_{\max} é desejado a uma resolução $\Delta\nu$, o número de pontos a ser coletado, N_p , é dado por:

$$N_p = 2\nu_{\max} / \Delta\nu$$

Se a região espectral é restrita a um número de onda mínimo

ν_{\min} e um máximo ν_{\max} , o número de pontos requerido é:

$$N_p = 2(\nu_{\max} - \nu_{\min}) / \Delta\nu$$

A taxa de coleta ou de registro de dados é determinada não pela resolução desejada, mas pela largura em frequência da região

a ser observada. Uma taxa de coleta de dados maior não aumentará a resolução, a qual pode ser aumentada apenas coletando dados por um tempo maior, a esta mesma taxa. Também não é possível examinar apenas uma parte do espectro em espectroscopia FT, uma vez que se uma frequência menor que a frequência de Nyquist for empregada, as linhas fora desta região de interesse cairão nela, dando resultados muito confusos⁸.

2.9 LIMITE DINÂMICO

Mencionaremos rapidamente, agora, o problema do registro do ruído quando se medem os interferogramas. Os espectrômetros FT-IR incorporam um conversor analógico-digital (ADC) que deve ter um número suficiente de bits para o registro do sinal e do ruído^{1,9,14}. Se o registro do ruído no ADC não é feito corretamente, perde-se informação do interferograma e um outro tipo de ruído, chamado *ruído de digitação* pode aparecer. Isto pode diminuir a resolução e a intensidade das bandas no espectros.

Para comparação, na fig.2.15 vemos o mesmo espectro medido com diferentes ADCs.

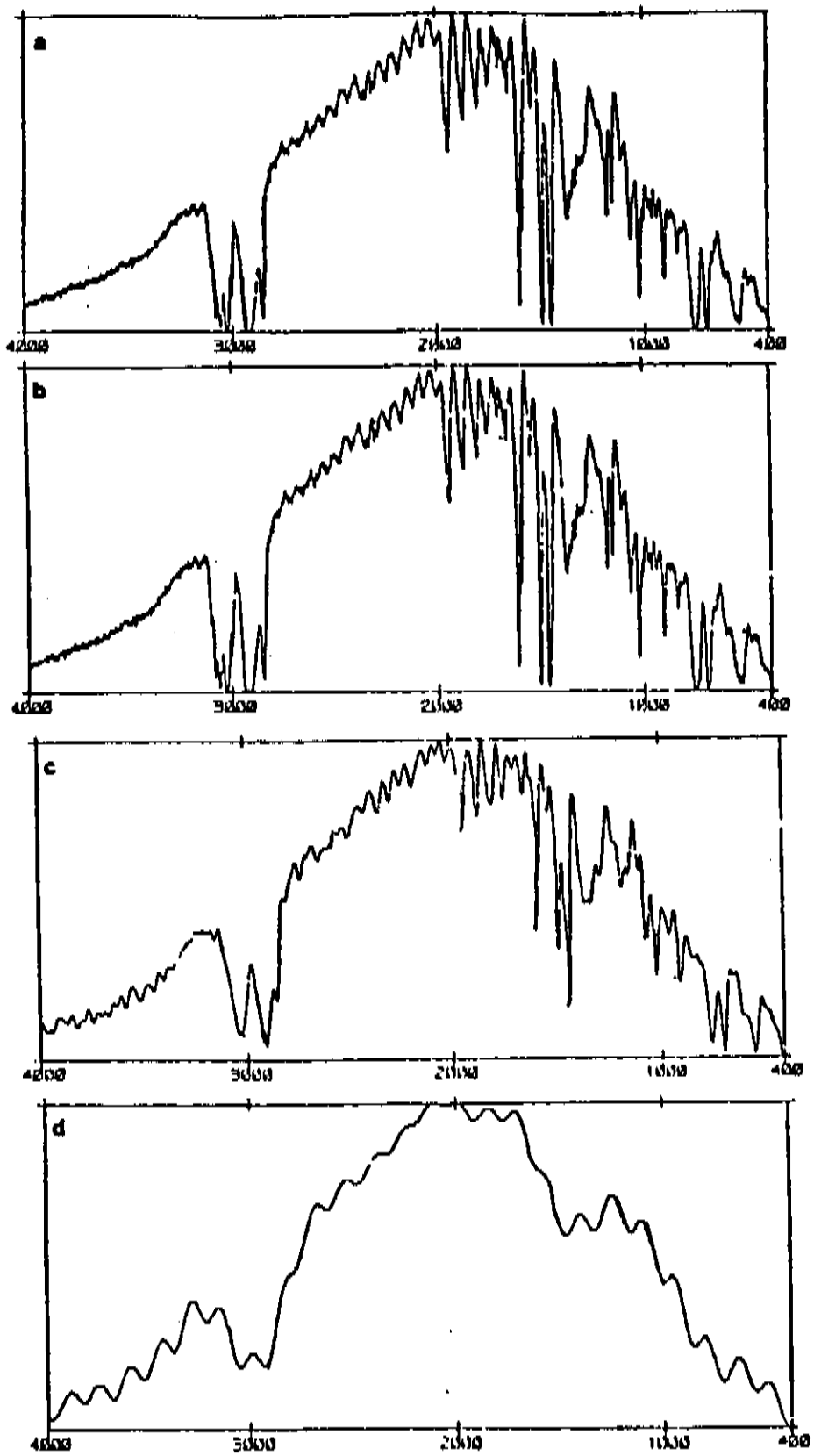


Fig. 2. 15. Efeito de resolução insuficiente do ADC. Espectros de poliestireno obtidos usando ADCs de a) 6 bits b) 12 bits c) 10 bits d) 8 bits.

3. O PRINCÍPIO DE FELLGETT

A razão sinal-ruído para um espectrômetro clássico, limitado pelo ruído do detetor é dada por¹⁴:

$$(S/N)_{sc}(\nu) = f(\nu)\Delta\nu(E_{sc}/a)t^{1/2}(\nu_{max} - \nu_{min})/\Delta\nu)^{-1/2} \quad \text{onde}$$

$f(\nu)$ → função densidade espectral

$\Delta\nu$ → resolução

E_{sc} → eficiência do espectrômetro

a → ruído do detetor

t → tempo total disponível para a medida

$\nu_{max} - \nu_{min}$ → números de onda limites do espectro medido

O termo entre parênteses pode ser escrito como N , o número de elementos de resolução. Em espectroscopia a transformada de Fourier, todos os elementos de resolução são observados ao mesmo tempo, dando um aumento no sinal no detetor de:

$$S_{ft}/S_{sc} = (f(\nu)\Delta\nu) \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} f(\nu)d\nu$$

A razão sinal-ruído da espectrometria de Fourier é dada por¹⁴:

$$(S/N)_{ft}(\nu) = f(\nu)\Delta\nu(E_{ft}/a)t^{1/2}$$

resultando o princípio de Fellgett:

$$F_g(\nu) = \frac{(S/N)_{ft}(\nu)}{(S/N)_{sc}(\nu)} = \frac{E_{ft}}{E_{sc}} N^{1/2}$$

que é dependente do número de onda apenas através das dependências de E_{ft} e E_{sc} . O valor do coeficiente E_{ft}/E_{sc} tem sido discutido em vários trabalhos^{18, 19, 20, 21, 22}.

Portanto, medidas realizadas à mesma resolução e durante tempos iguais, com o mesmo detetor e em um instrumento com o mesmo "throughput" óptico (ver apêndice B) e eficiência, a razão sinal-ruído de um espectro para um espectrômetro FT-IR será $N^{1/2}$ vezes maior que a razão sinal-ruído para um espectrômetro de grade, onde N é o número de elementos de resolução.

O aumento da razão sinal-ruído resultante da aplicação da vantagem de multiplexação pode ser entendido intuitivamente. O sinal é integrado em proporção direta com T , o tempo de observação, enquanto o ruído é integrado proporcionalmente a $T^{1/2}$. Suponha que um tempo de observação T é disponível para a exploração de N elementos de resolução. Estes podem ser investigados sequencialmente ou simultaneamente, contanto que, no último caso, eles possam ser "decodificados" ao fim da medida. Numa investigação sequencial, cada elemento é observado por um tempo médio T/N , com nível de ruído proporcional a $(T/N)^{1/2}$. Portanto a razão sinal-ruído é proporcional a $(T/N)^{1/2}$. Numa investigação simultânea, cada elemento é observado num tempo T , e a razão sinal-ruído é proporcional a $T^{1/2}$, com um ganho de $N^{1/2}$ sobre o caso sequencial. Para espectros medidos com iguais razões sinal-ruído em cada tipo de espectrômetro, o tempo de observação requerido para medidas sequenciais é N vezes maior do que para medidas simultâneas. Isto pode representar uma vantagem de espectrômetros FT-IR sobre os espectrômetros com grade se o tempo da medida é limitado, ou se o tempo é extremamente longo, no último.

4. O PRINCÍPIO DE JACQUINOT

A ausência de uma fenda em espectrômetros FT-IR faz com que a potência luminosa nestes instrumentos seja maior do que nos monocromadores. Para uma comparação quantitativa, podemos definir uma quantidade Θ^i (throughput), dada pelo produto de $\Omega_{\max} = 2\pi\Delta\nu/\nu_{\max}$, o máximo ângulo sólido do feixe no interferômetro, pela área dos espelhos, A^i :

$$\Theta^i = 2\pi\Delta\nu A^i / \nu_{\max} \quad (\text{cm}^2 \text{ sr})$$

Para um espectrômetro de grade, esta quantidade é:

$$\Theta^g = h\Delta\nu A^g / f\nu^2 a \quad (\text{cm}^2 \text{ sr}) \quad \text{onde}$$

h → altura das fendas de entrada e saída do monocromador

f → distância focal do colimador

a → constante da grade

A^g → área da grade

A razão entre Θ^i e Θ^g é, portanto:

$$\frac{\Theta^i}{\Theta^g} = \frac{2\pi A^i f a \nu^2}{h A^g \nu_{\max}}$$

Este é o princípio de Jacquinot. Todos os termos na expressão permanecem constantes, exceto a (muitos espectrômetros usam grades intercambiáveis) e ν . O valor numérico desta razão é independente da resolução⁹.

De forma mais geral, Θ é o produto de Ω_{\max} pela área da seção transversal do feixe em qualquer posição. A quantidade Θ é invariante para qualquer sistema óptico, sendo igual na fonte e no detetor. O sinal no detetor é o produto de Θ , da transmissão e da intensidade da fonte para um espectrômetro de grade ou FT-IR. O ganho em potência luminosa de um espectrômetro FT-IR para um monocromador será a razão de Θ para ambos os instrumentos.

5. O ESPECTRÔMETRO NICOLET 60 SXB

A fig.5.1 mostra um esquema da parte óptica do espectrômetro utilizado por nós²⁸.

Com uma escolha apropriada de "beamsplitters" e detetores, este espectrômetro pode cobrir a região espectral de 10 a 25000 cm^{-1} (fig.5.2).

O instrumento incorpora um conversor analógico digital de 16 bits, 110 kHz, que provê alto limite dinâmico e velocidade²⁸. Um disco rígido de 86 Mbytes permite a armazenagem e processamento dos dados. Os espectros podem ser armazenados em disquetes. Um espectro com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 400 a 4000 cm^{-1} , ocupa 9 kbytes, no disquete, enquanto um espectro, na mesma região, à resolução de 0.12 cm^{-1} ocupa 256 kbytes.

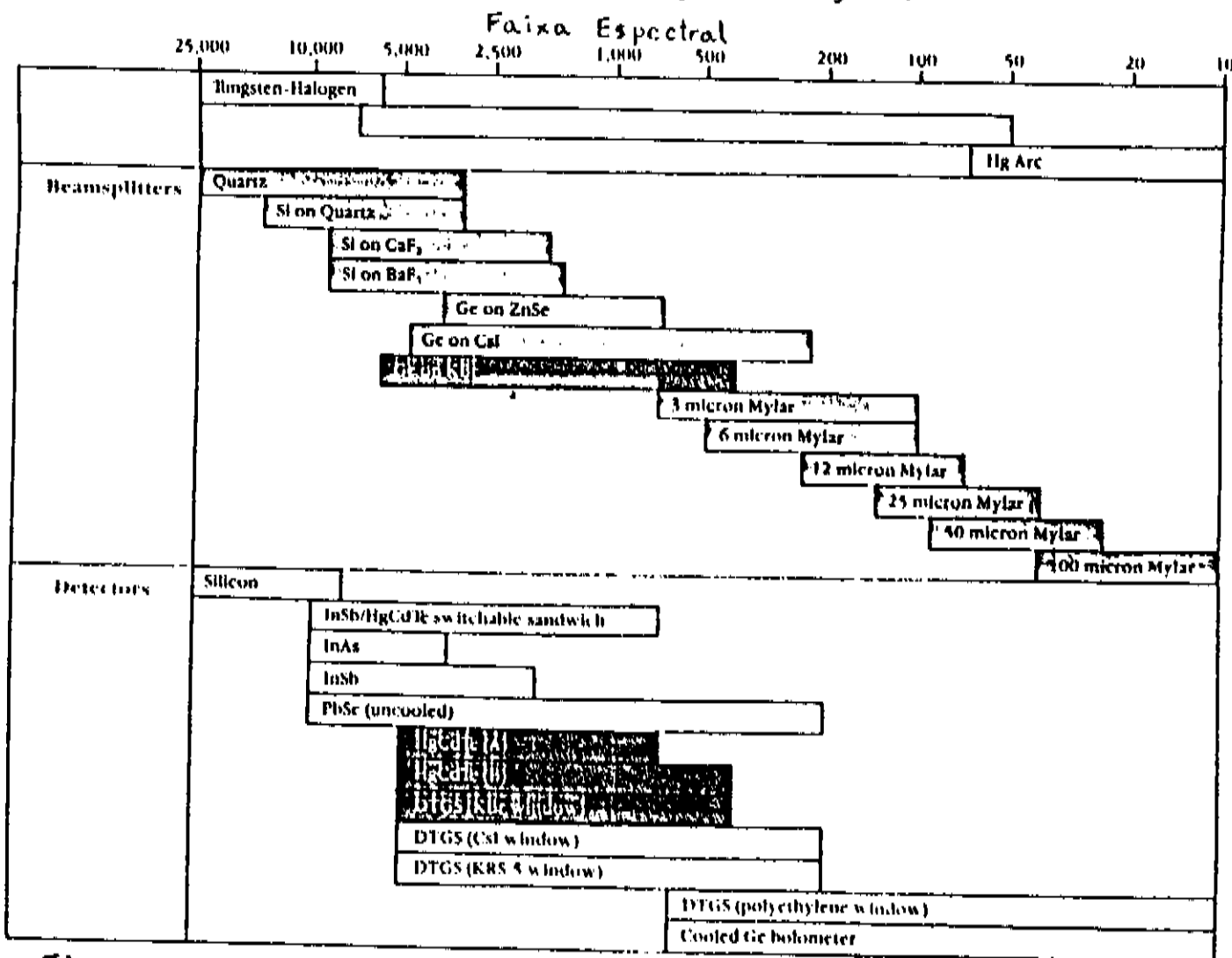


Fig. 5.2.

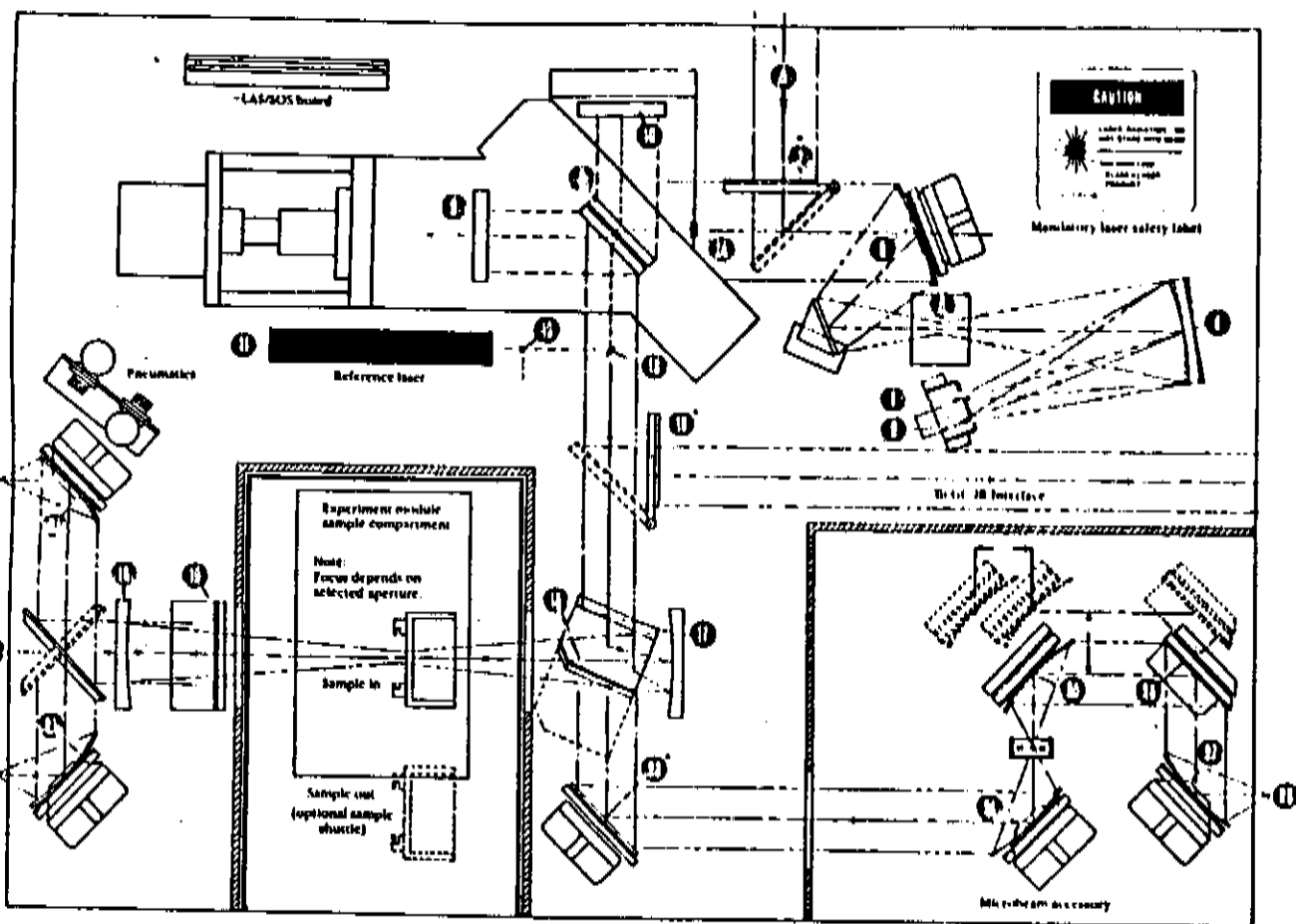


Fig.5.1 - Diagrama da parte óptica do espectrómetro

- 1- Fonte padrão GlobalTM
- 2- Fonte padrão tungstênio-halogênio
- 3- Fonte externa opcional
- 4- Espelho selecionador da fonte, controlado por computador
- 5- Iris controlada por computador
- 6- Espelho colimador fora do eixo
- 7- Espelho da fonte externa controlado por computador
- 8- Beamsplitter
- 9- Espelho móvel do interferómetro
- 10- Espelho fixo do interferómetro
- 11- Laser de referência
- 12- Prisma do laser
- 13- Refletor do laser, laser de referência coaxial
- 14- Detetor do laser de referência
- 15- Espelho selecionavel por computador para CO-IR
- 16- Borboleta do espelho controlada por computador
- 17- Espelho 60° fora do eixo (focalizador)
- 18- Espelho coletor da amostra 60° fora do eixo
- 19- Espelho plano
- 20- Espelho selecionador do detetor, controlado por computador
- 21- Espelho condensador para o detetor
- 22- Portas padrão do detetor
- 23- Espelho plano (para o microfete)
- 24 a 28- Acessórios do microfete

REFERÊNCIAS DO APÊNDICE

- 1-P.R.Griffths,J.A.Haseth,"Fourier Transform Infrared Spectrometry" (1986) John Wiley & Sons
- 2-P.Fellgett,J.Phys.Radium,19,187(1958)
- 3-P.R.Griffths,"Transform Technics in Chemistry" (1978) Plenum Press
- 4-P.Jacquinet,Rep.Prog.Phys.,23,267 (1965)
- 5-J.W.Cooley,J.W.Tukey, Math.Comp.,19,297(1965)
- 6-A.H.Fille.,J.Opt.Soc.Am.,54,762(1964)
- 7-R.H.Norton,R.Beer,J.Opt.Soc.Am.,66,256(1976); errata in J.Opt.Soc. 67,419(1977)
- 8-R.J.Anderson,P.R.Griffths,Anal.Chem,47,2339(1975)
- 9-J.Connes,Rev.Opt,40,45,116,171,233(1961)
- 10-L.Mertz,Infrared Phys,7,17(1967)
- 11-J.Chamberlain " Principles of Interferometric Spectroscopy" Wiley Interscience, New York(1979)
- 12-A.E.Martin,Infrared Interferometric Spectrometers in "Vibrational Spectra and Structure",vol.8,(J.R.Durling,ed.), Elsevier,Amsterdam(1980)
- 13-T.Hirschfeld,Anal.Chem.,51,495(1979)
- 14-J.R.Ferraro,L.J.Basile(editors)"Fourier Transform Infrared Spectroscopy"vol.2Acad.Press(1979)
- 15-B.P.Lathi,"Communications Systems",p.89,Wiley,New York,1968
- 16-D.H.Martin(editor) "Spectroscopic Technics for Far-Infrared, Submillimeter and Millimeter Waves"(1967) North-Holland Publishing company - Amsterdam
- 17-A.E.Martin "Infrared Instrumentation and Technics" Elsevier Publ.Comp.(1966)
- 18-M.H.Tai,M.HarwitAppl.Opt.15,2664(1976)
- 19-R.Treffers,Appl.Opt.16,3103(1977)
- 20-T.Hirsfeld,Appl.Opt.16,3070,(1977)
- 21-M.Harwitt,M.H.Tai,Appl.Opt.16,3071(1977)
- 22-P.R.Griffths,Appl.Spect.31,485(1977)
- 23-Manual do fabricante

CONSTANTES UTILIZADAS

Massas dos elementos (em unidades de massa atômica -u.m.a.)

$$1 \text{ u.m.a.} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$M(^{12}\text{C}) = 12,000000$$

$$M(^{13}\text{C}) = 13,003350$$

$$M(^{16}\text{O}) = 15,994920$$

$$M(^{18}\text{O}) = 17,999160$$

$$M(\text{H}) = 1,007825$$

$$M(\text{D}) = 2,014000$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-T.Y.Chang et al, *Appl.Phys.Lett.* 17,249-259 (1970)
- 2-Reviews of Infrared and Millimeter Waves, vol.2, ed.by K.J.Button, M.Inguscio,F.Strumia(Plenum, New York 1984) e referências incluídas
- 3-N.Ioli,A.Moretti,D.Pereira,F.Strumia,G.G.orelli,*Appl.Phys.B* 48,299-304(1984)
- 4-J.O.Halford, L.C.Anderson,G.H.Klissin,*J.Chem.Phys.*5,927(1937)
- 5-A.Borden,E.F.Barker,*J.Chem.Phys.*6,553(1938)
- 6-E.F.Barker,G.Bosschleter,*J.Chem.Phys.*6,563(1938)
- 7-H.D.Noether,*J.Chem.Phys.*10,693(1942)
- 8-C.Tanaka,K.Kuratami,s.Mizushima,*Spectrochim.Acta*,9,265(1957)
- 9-M.Falk,E.Whaley,*J.Chem.Phys.*34,1554(1961)
- 10-A.J.Barnes,H.E.Hallan,*Trans.Far.Soc.*66,1920(1970)
- 11-A.Serrallach,R.Meyer,H.Gunthard,*J.Mol.Spect.*52,94(1974)
- 12-P.D.Mallison,D.C.McKean,*Spectrochim.Acta*,Part A,30,1133(1974)
- 13-M.De Hemptinne,*Trans.FaradaySoc.*42,5(1946)
- 14-M.Margottin-Maclou,*J.Phys.Rad.*21,634(1960);*J.Chim.*,63,215(1966)
- 15-A.Timidei,G.Zerbi,*Z.Naturforsch,Teil A*,25,1729(1970)
- 16-G.Zerbi,J.Overend,B.Crawford,*J.Chem.Phys.*,38,122(1963)
- 17-O.Gebhardt,S.J.Cyvin,J.Brunvoll,*Acta Chim.Scand.*,25,3373(1971)
- 18-P.D.Mallison,*J.Mol.Spectros.*,58,194(1975)
- 19-K.Kuczera,*Acta Phys.Pol.*A70(6)(1986)
- 20-C.E.Blom et al,*Mol.Phys.*32(4)1137-1149(1976)
- 21-R.Brakaspathy,S.Singh,*Jour.Mol.Spect.(Theochem)*133,83-93(1985)
- 22-H.B.Schlegel et al,*Jour.Chem.Phys.*67(9)(1977)
- 23-V.M.Mitev et al,*Jour.Mol.Struc.*,129(1-2)11-15(1985)
- 24-M.C.Sage,*Jour.Chem.Phys.*80(6)2872-2879(1984)
- 25-Y.V.Chalapati Rao,*Indian J.Phys*54B,137-150(1980)
- 26-T.L.Chang,C.R.Quade,*J.Mol.Spect.*111,398-402(1985)
- 27-J.F.Blank,J.Overend in "Vibrational Spectra and Structure" chapter 3,vol.7,During(editor)
- 28-F.P.Wilson et al. "Molecular Vibrations",McGrall-Hill,New York(1955)
- 29-L.A.Woodward "Introduction to the Theory of Molecular

- Vibrations and Vibrational Spectroscopy", Oxford Press (1972)
- 30-V.p.Novikov,A.I.Malyshev - traduzido do Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii,vol.33,545-549, Set.(1980)
- 31-L.A.Gribov,M.R.Rasovski,Opt.Spect.(USSR)51(5),Nov.1981
- 32-K.R.Naqvi,S.J.Cyvin- Spectros.Lett.17(2),137-143(1984)
- 33-Y.Hase "Programas de Computação para Análise de Coordenadas Normais", Depto. de Fisico-Química- Instituto de Química - Unicamp-2^a ed. jun./1984
- 34-E.V.Ivash,D.M.Dennison,J.Chem.Phys.,21,1804(1953)
- 35-P.Venkateswasi,W.Gordy,J.Chem.Phys.23,1200(1955)
- 36-R.M.Lees,J.G.Baker,J.Chem.Phys.48,5299(1968)
- 37-D.Pereira -Tese de Doutorado - Instituto de Física -Unicamp - Campinas-SP(1985)
- 38-G. Herzberg , "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Inc.,Princeton,NJ,1945
- 39-S.C.da Silva - Tese de Mestrado - Instituto de Física - USP - São Paulo - SP(1984)