

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por Marcos
Antonio Torres Cezário e aprovada
em 27 de novembro de 1987



ESTUDO DO EFEITO RAMAN PRÉ-RESSONANTE

EM DERIVADOS DINITROANILÍNICOS

Marcos Antonio Torres Cezário

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas

1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"Dedico este trabalho aos meus pais que possibilitaram meus estudos, e em particular aos meus melhores amigos e incentivadores, meu irmão Berto e meu avô Manuel(in memoriam)"

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves pela orientação e sugestão do tema de pesquisa e, pela amizade e dedicação demonstradas durante toda a realização desta tese.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, Universidade Federal do Ceará, pela colaboração quando da utilização do equipamento Raman localizado no Laboratório de Espectroscopia, IF - UNICAMP

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, LEM IQ-USP, que permitiu a utilização de seu equipamento Raman, o que possibilitou a obtenção dos demais espectros.

Ao amigos do Instituto de Química, em particular ao Pedro, Omar e Francisco, pela convivência e apoio.

A srta. Eliane Aparecida Araújo pela confecção dos desenhos.

Ao CNPQ, CAPES e UNICAMP, pelas bolsas de estudo concedidas.

RESUMO/ABSTRACT	
FIGURAS UTILIZADAS NO TEXTO	1
TABELAS	11
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - PRELIMINARES	1
1.2 - DERIVADOS DINITROANILÍNICOS	4
2 - OBJETIVOS	7
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
3.1 - EFEITO RAMAN CLÁSSICO	9
3.1.1 - Intensidade no Efeito Raman Clássico	12
3.1.2 - Regras de Seleção	15
3.2 - EFEITO RAMAN RESSONANTE	19
3.2.1 - Intensidade no Efeito Raman Ressonante	21
3.2.2 - Expansão da Polarizabilidade	24
3.3 - O FENÔMENO DE POLARIZAÇÃO	29
3.3.1 - Efeito Raman Clássico	29
3.3.2 - Efeito Raman Ressonante	32
4 - A TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA	33
4.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E ASPECTOS INSTRUMENTAIS	33
4.2 - A MEDIDA EXPERIMENTAL DA INTENSIDADE	40
5 - PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA	44
5.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	44
5.2 - PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES	45

5.3 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO: OBTENÇÃO	45
5.3.1 - Ultra-violeta/visível	45
5.3.2 - Infravermelho	46
5.4 - ESPECTROS RAMAN: OBTENÇÃO	46
5.4.1 - Fora da Ressonância	46
5.4.2 - Região de Pré-Ressonância	47
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 - ANÁLISE VIBRACIONAL DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN .	50
6.1.1 - 3,5 dinitro N ⁴ ,N ⁴ dipropilsulfanilamida[Oryzalin]	50
6.1.2 - α,α,α -trifluoro-2,6 dinitro N,N dipropil p-toluidina[Trifluralin]	53
6.2 - ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS	55
6.3 - ESPECTRO ELETRÔNICO	61
6.4 - ESPECTROS RAMAN PRÉ-RESSONANTES	68
6.5 - PERFIL DE EXCITAÇÃO E MECANISMO DE INTENSIFICAÇÃO	74
7 - CONCLUSÕES	81
8 - TRABALHOS FUTUROS	83
9 - BIBLIOGRAFIA	85
10- APÊNDICE	90

Fig. 1: Derivados dinitroanilínicos, Oryzalin(A) e Trifluralin(B) ..	5
Fig. 2: Diagrama esquemático dos espalhamentos Rayleigh(R), Raman Stokes(S) e Raman antiStokes(A)	9
Fig. 3: Diagrama esquemático para o ERS	11
Fig. 4: Diagrama esquemático para o ERAS	11
Fig. 5: Espectro Raman	19
Fig. 6: Diagrama dos níveis de energia envolvidos nos vários tipos de espalhamento Raman	20
Fig. 7: Diagrama dos níveis de energia envolvidos no ERR	22
Fig. 8: Disco giratório para amostras sólidas	34
Fig. 9: Cella rotatória para amostras líquidas	35
Fig.10: Cella de fluxo contínuo para líquidos e gases	36
Fig.11: Arranjo experimental para deflexão do feixe laser	36
Fig.12: Variação da intensidade em função do tempo de irradiação, para o azobenzeno, devido a fotodecomposição	37

Fig.13: Esquematisação das geometrias de retro-espalhamento (A) e 90° (B)	38
Fig.14: Espectros Infravermelho e Raman do derivado A - Oryzalin ..	51
Fig.15: Espectros Infravermelho e Raman para o derivado A. Região de 1300 - 1400 cm^{-1}	52
Fig.16: Espectro Infravermelho do derivado B - Trifluralin	53
Fig.17: Espectro Infravermelho e Raman do derivado B. Região de 1300 - 1400 cm^{-1}	54
Fig.18: Espectro Raman do derivado B - Trifluralin	55
Fig.19: Espectros eletrônicos do derivado A, (a) CH_2Cl_2 e (b) pastilha de KBr	61
Fig.20: Espectros eletrônicos do derivado B, (a)	62
Fig.21: Representação esquemática das estruturas mesoméricas	63
Fig.22: Espectros eletrônicos de A e B nos vários solventes	66
Fig.23: Espectro Raman Pré-Ressonante do derivado A	68
Fig.24: Espectro Raman Pré-Ressonante do derivado B	69

Fig.25: Intensidade Relativa em função da linha de excitação. Derivado A	72
Fig.26: Intensidade Relativa em função da linha de excitação. Derivado B	72
Fig.27: Perfis de excitação experimental e calculado:386 nm e 415 nm Derivado A.	75
Fig.28: Perfis de excitação experimental e calculado:391 nm e 418 nm Derivado B.	76
Fig.29: Perfis de excitação calculados pela expressão de Lippincott, para o derivado A - 386 nm e 415 nm.	77
Fig.30: Perfis de excitação calculados pela expressão de Lippincott, para o derivado B - 391 nm e 418 nm.	77
Fig.31: Perfis calculados através do parâmetro F_B^2 , de Albrecht e f_B^2 de Shorygin.Derivado A.	79
Fig.32: Perfis calculados através do parâmetro F_B^2 , de Albrecht e f_B^2 de Shorygin .Derivado B.	79

Tabelas

Tab.1: Freqüências observadas e atribuição tentativa para Oryzalin. 57

Tab.2: Freqüências observadas e atribuição tentativa para Trifluralin 58

Tab.3: Valores do máximo de absorção para a região de 350 - 420 nm. 63

Tab.4: Deslocamentos do máximo de absorção de acordo com os substituintes no nitrogênio amínico 64

Tab.5: Intensidade relativa(Ir) em função da linha de excitação para o Oryzalin(A) 70

Tab.6: Intensidade relativa(Ir) em função da linha de excitação para o Trifluralin(B) 71

Tab.7: Expressões analíticas da dependência da intensidade com a frequência de excitação segundo vários autores. 74

Tab.8: Parâmetro F_A^2 calculado para os dois máximos de absorção 78

RESUMO

Estudamos o Efeito Raman Pré-Ressonante para os seguintes derivados dinitroanilínicos: 3,5 dinitro N⁴,N⁴ dipropilsulfanilamida e α,α,α -trifluoro 2,6 dinitro N,N dipropil p-toluidina.

Obtivemos os espectros Raman fora da ressonância e na região de pré-ressonância, para amostras sólidas e em solução, e também os espectros infravermelho e eletrônico destas substâncias.

As atribuições tentativas de alguns modos vibracionais e das transições eletrônicas observadas, foram feitas através de comparações com moléculas semelhantes. O espectro Raman Pré-Ressonante possibilitou a confirmação da participação do grupo nitro no cromóforo destas moléculas, de acordo com as variações de intensidade da banda correspondente ao modo vibracional, com grande contribuição do estiramento simétrico NO₂.

Os resultados que mostram a dependência da intensidade Raman, com a frequência de excitação (perfil de excitação), foram discutidos através da comparação com os perfis calculados de acordo com as teorias de Albrecht, Lippincott e Shorygin.

ABSTRACT

The Pre-Resonance Raman Effect was studied for the following dinitroanilinic derivatives: 3,5 dinitro N^4, N^4 dipropylsulfanilamide and α, α, α -trifluoro-2,6 dinitro N, N dipropyl p-toluidine.

The off-Resonance and Pre-Resonance Raman spectra were recorded in solids and solutions samples, for these compounds. The electronic and infrared spectra were also recorded.

The assignments of some vibrational modes and electronic transitions, were made in comparison with similar molecules. The Pre-Resonance Raman spectrum showed evidences to nitro group participation in the chromophore for these molecules, considering the relative enhancement of Raman intensities of the vibrational mode with great contribution of the symmetric stretching NO_2 .

The frequency dependence of the experimental intensities of Raman lines, in pre-resonance region, are compared with the profile in accordance with Albrecht's, Lippincott's and Shorygin's theories.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - PRELIMINARES

O estudo do Efeito Raman Ressonante, ERR, é de grande interesse para a espectroscopia molecular, uma vez que o mesmo possibilita o acesso a importantes dados espectroscópicos, relacionados com propriedades do estado eletrônico excitado e interações entre os estados vibracionais e eletrônicos de um sistema.

Como característica principal, o ERR apresenta a intensificação seletiva de algumas bandas do espectro, em função da radiação de excitação, decorrente das interações mencionadas.

Do ponto de vista teórico, um grande número de trabalhos tem sido veiculado na literatura, visando à melhor compreensão da participação dos níveis eletrônicos excitados e as interações entre estes e os níveis vibracionais. Os trabalhos básicos de Shorygin(1), Albrecht(2), Petricolas(3) e Lippincott (4) são de fundamental importância no entendimento do fenômeno, pois fazem uma abordagem profunda e rigorosa a respeito destas interações, bem como sobre os aspectos mecânico-quânticos do Efeito Raman Ressonante. Além disso, alguns estudos realizados por Clark(5) têm permitido uma avaliação quantitativa dos termos de Franck-Condon, que dão idéia sobre as integrais de "overlap" entre os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental e excitado.

O desenvolvimento de lasers na década de 1960, possibilitou um grande avanço da Espectroscopia Raman, principalmente devido a Porto e Wood(6) que empregaram, pela primeira vez, o laser, como fonte de excitação de alta radiância e grande monocromaticidade.

A partir daí, o aperfeiçoamento cada vez maior dos lasers e sua crescente utilização como fonte de radiação contribuíram, também, para o desenvolvimento da Espectroscopia Raman Ressonante. Tais fontes de radiação colocaram em disponibilidade um número maior de frequências de excitação, o que tem possibilitado o estudo de um grande e diversificado número de moléculas. Recentemente têm sido utilizados também os chamados lasers sintonizáveis, como os lasers de corante ("dye-lasers"), que permitem, por exemplo, varreduras contínuas na região compreendida entre 430 - 800 nm.

Alguns sistemas químicos, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, têm sido objeto de grande interesse para a Espectroscopia Raman Ressonante. Merecem ser destacados os trabalhos com moléculas diatômicas como, por exemplo, os halogênios, que permitem um estudo rigoroso sobre os modelos teóricos existentes para o Efeito Raman Ressonante, visto que seus principais parâmetros espectroscópicos são bastante conhecidos para os diferentes estados eletrônicos(7). Os espectros Raman na região de ressonância para estas moléculas, nos permitem, por exemplo, ter acesso às constantes de anarmonicidade, via observação dos harmônicos(8).

Devido às informações sobre simetria, estados excitados, transições envolvendo o íon metálico e o ligante e transições metal-metal, possíveis de serem obtidos através da Espectroscopia Raman Ressonante, alguns íons e compostos organometálicos, tais como: $[\text{FeBr}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{IrBr}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]$, $\text{M}_2(\text{dppm})_2\text{X}_2$ (M= Pt e Pd, X= Cl, SnCl_3 , dppm = bisdifenilfosfinometano), entre outros, têm merecido particular atenção(9 - 13). O conhecimento das variações de intensidade em função da radiação de excitação (perfil de excitação), bem como das razões de depolarização de alguns modos vibracionais, per-

mite a obtenção de várias informações, entre elas: acoplamentos vibrônicos(10); acoplamento spin-órbita(14) e efeito Jahn-Teller(15,16).

Nota-se, ainda, que algumas substâncias inorgânicas, na região de ressonância, apresentam um fenômeno inverso ao de intensificação Raman, quando a excitação é feita no "envelope" de uma banda devida à uma transição "d-d" não permitida. Neste caso, algumas bandas apresentam diminuição de intensidade, sendo este efeito conhecido como anti-ressonância(11).

Certas moléculas orgânicas, e a maioria dos sistemas biológicos, possuem um grande número de átomos. Desta forma, seus espectros vibracionais (Raman e infravermelho) apresentam-se bastante complexos em razão da grande quantidade de modos normais observados. Em vista disto, para o estudo das mesmas, a Espectroscopia Raman Ressonante se mostra de grande utilidade, pois os espectros apresentam, geralmente, um número menor de bandas, aquelas associadas aos grupos de átomos que participam das transições eletrônicas (cromóforos) possibilitando, desta forma, uma análise seletiva dos modos vibracionais de tais moléculas.

Como exemplo, podemos citar vários estudos realizados com moléculas tipo "heme", como hemoglobina e ferrocitocromo c (17 - 22). Nestas moléculas o interesse espectroscópico recai sobre o anel porfirínico e o sítio metálico (Fe), responsáveis pelas transições eletrônicas intensas observadas na região de 400-500 nm. Para estes sistemas, as transições são conhecidas como transições Soret, α e β . Quando a excitação é feita na região de transição do tipo α e β (>500 nm), o Espectro Raman Ressonante mostra os modos vibracionais depolarizados e com polarização anômala sendo intensificados. Se a excitação é feita na região da banda Soret (≈ 450 nm), apenas as bandas polarizadas relativas aos modos totalmente simétricos mostram intensificação.

Graças à intensificação seletiva de determinadas bandas do espectro, a técnica reveste-se, ainda, de interesse analítico, uma vez que possibilita determinações qualitativas e quantitativas de espécies químicas como poluentes e impurezas(23 - 25).

Têm sido objeto de interesse alguns trabalhos onde a Espectroscopia Raman Ressonante foi utilizada para o estudo de "moléculas-sonda" com a superfície de sílica e alumina(26) e óxidos semicondutores como ZnO e TiO_2 e SnO_2 (27,28). Mostrou-se que certas moléculas são sensíveis não só à polaridade de sua vizinhança, como também à natureza ácido-base da superfície do adsorvente(26).

A literatura apresenta extensas e competentes revisões bibliográficas sobre a Espectroscopia Raman Ressonante em seus mais variados aspectos(29 - 33). Portanto, nestes Preliminares optamos por uma abordagem sobre esta técnica fazendo considerações gerais e, intencionalmente, destacando apenas algumas contribuições que julgamos importantes, sem a pretensão de apresentarmos uma revisão bibliográfica exaustiva.

1.2 - DERIVADOS DINITROANILÍNICOS

Estas espécies químicas pertencem à uma classe de moléculas orgânicas de grande utilização na agricultura, ou seja, os herbicidas. Apresentam a molécula de anilina substituída, nas posições 2 e 6 do anel aromático, por grupos NO_2 (nitro), e grupos alquila, no nitrogênio amínico. Nestas substâncias, a ação herbicida varia de acordo com as substituições nas demais posições do anel aromático, bem como dos grupos que participam das substituições no nitrogênio (Figura 1). Esta família de herbicidas inclui: Nitralin, Benefin, Dinitramine, entre outros,

de dinitroanilinas N substituídas(36,37). Estas mostram diferenças em termos da posição e intensidade das bandas de absorção, atribuídas à transições do tipo transferência de carga, decorrentes das perturbações causadas pelos substituintes no sistema .

As variações espectrais no número de onda para alguns modos normais, foram atribuídas às mudanças na estereoquímica destas moléculas, devidas aos substituintes no nitrogênio amínico, bem como à presença de pontes de hidrogênio entre os grupos amino e nitro(38).

Os sistemas nitroaromáticos e, mais especificamente, as dinitroanilinas substituídas foram estudados através da Espectroscopia Raman Ressonante, por Kumar e Carey(39) que obtiveram espectros para algumas nitroanilinas e nitrofenóis. Estas espécies, quando no estado fundamental e excitado, mostraram evidências de modificações em suas estruturas.

2 - OBJETIVOS

Com o presente trabalho, nos propomos estudar os espectros Raman Ressonante de dois derivados dinitroanilínicos, com a finalidade de entendermos como se processa o mecanismo de espalhamento para estas moléculas.

Nossa atenção será focalizada principalmente nas seguintes moléculas: 3,5 dinitro N^4, N^4 dipropilsulfanilamida e α, α, α trifluoro-2,6 dinitro N, N dipropil p-toluidina, uma vez que as mesmas apresentam um espectro eletrônico relativamente intenso na região de $\nu 25000 \text{ cm}^{-1}$, que, em princípio, pode ser constituído de várias transições eletrônicas. Os Espectros Raman Ressonantes e a dependência da intensidade da radiação espalhada com as diferentes linhas de excitação, quando próximas do máximo de absorção permitem, por hipótese, o conhecimento da natureza das transições eletrônicas, bem como dos grupos que participam dos cromóforos e dos modos vibracionais que estão envolvidos no espalhamento.

Para a consecução destes objetivos, adotaremos o seguinte plano: retomaremos a expressão do tensor polarizabilidade e, utilizando o formalismo de Albrecht(40), chegaremos às expressões que permitem interpretar as variações de intensidade observadas; discutiremos, então, as condições experimentais de obtenção dos espectros Raman Ressonante, já que a qualidade dos dados experimentais é fundamental neste tipo de trabalho (a obtenção de dados Raman Ressonante confiáveis, constituir-se-á, também, num dos objetivos desta tese); será feita, ainda, a atribuição das bandas principais dos espectros infravermelho e Raman fora da ressonância, e daqueles implicados na ressonância e, finalmente, faremos uma tentativa de interpretação dos perfís de excitação, através da compara-

ção dos perfis calculados pelas expressões estabelecidas na literatura e os obtidos experimentalmente.

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - EFEITO RAMAN CLASSICO

Um tipo de espalhamento bastante familiar aos químicos é aquele observado quando ocorre o efeito Raman(41). Este é denominado normalmente de ESPALHAMENTO ou EFEITO RAMAN NORMAL ou CLASSICO (ERN,ERC).

O efeito Raman pode ser observado quando uma determinada radiação monocromática, geralmente na região do visível do espectro eletromagnético, incide sobre uma espécie química. Ocorrendo espalhamento neste processo, o mesmo pode ser interpretado da seguinte maneira: o fóton com energia $h\nu_0$, incide sobre a molécula e a coloca provisoriamente num nível de energia mais elevado, como mostra a Figura 2:

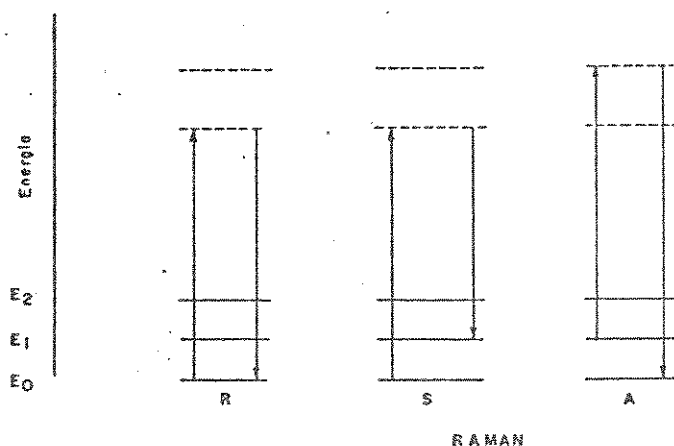


Fig.2: Diagrama esquemático dos espalhamentos Rayleigh(R), Raman Stokes(S) e Raman antiStokes(A).

Este nível de maior energia é, na verdade, um estado intermediário, também denominado estado virtual. Para o ERC, este estado está situado no contínuo do estado eletrônico fundamental, sendo desta maneira

ra um estado não permitido. Devido a isso, a molécula deve retornar a um dos níveis vibracionais permitidos (quantizados), e para tanto deverá haver espalhamento de um fóton.

A teoria de espalhamento da radiação eletromagnética mostra que o efeito Raman é um dos processos que ocorre quando há espalhamento de radiação. Se a análise deste espalhamento for feita utilizando-se um modelo de colisões entre o fóton e a molécula, dois fenômenos podem ocorrer. O primeiro, quando existe uma colisão perfeitamente elástica entre o fóton e a molécula não havendo, desta maneira, transferência de energia entre os mesmos. Este processo é conhecido como ESPALHAMENTO RAY LEIGH (ER). No ER, o nível de energia do estado inicial é idêntico ao do estado final, portanto, o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente.

Em outra situação, pode haver uma colisão inelástica, com a subsequente troca de energia entre o fóton e a molécula. Este processo é conhecido como ERC, e a transferência de energia, neste caso, pode ocorrer de duas maneiras distintas:

a - quando a transferência de energia ocorre da radiação para a molécula que, neste caso, passa de um estado de menor energia para um estado de maior energia (vibracional excitado). Neste caso o fóton espalhado possui uma energia menor que a do fóton incidente.

$$h \nu_{\text{esp}} = h(\nu_0 - \nu_1) \quad . \quad 1 \quad .$$

Esta situação caracteriza o espalhamento Raman Stokes (ERS), onde, como mencionamos, a molécula antes num estado vibracional de menor energia, ν , passa a um estado final vibracionalmente excitado, $\nu+1$. Portanto, a radiação espalhada tem uma energia menor que a radiação incidente

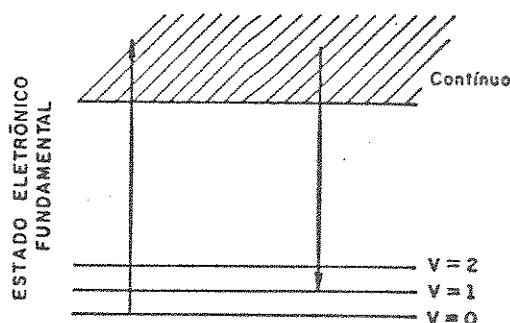


Fig.3: Diagrama esquemático para o ERS.

b - quando a transferência de energia ocorre da molécula em um nível de energia mais elevado, para a radiação, com posterior retorno da molécula para um nível de menor energia. Nesta situação, o fóton espalhado possui uma energia maior que o fóton incidente.

$$h\nu_{\text{esp}} = h(\nu_0 + \nu_1) \quad . \quad 2 \quad .$$

Este processo caracteriza o espalhamento antiStokes (ERAS). A molécula, inicialmente localizada num nível vibracional de maior energia, é excitada até o estado intermediário (virtual) e sua desexcitação ocorre para um nível vibracional imediatamente inferior. Consequentemente, a energia do fóton espalhado é maior que a do fóton incidente.

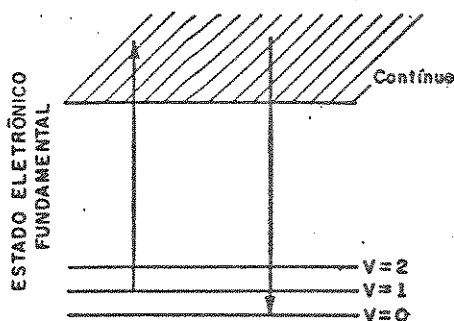


Fig.4: Diagrama esquemático para o ERAS.

Uma característica fundamental, que deve ser levada em consideração, é que os dois tipos de espalhamento apresentam a mesma variação de frequência ou energia (número de onda) em relação à radiação de excitação, pois o valor absoluto desta diferença, ν_{esp} , corresponde exatamente ao valor de ν_1 , que caracteriza um modo vibracional.

3.1.1 - INTENSIDADE NO EFEITO RAMAN CLASSICO

A intensidade de uma banda Raman pode ser expressa de uma forma relativamente simples. Ela é dependente de três parâmetros principais: constantes instrumentais e de espalhamento (42), probabilidade de transição e frequência de espalhamento.

Para o ERC, podemos representar a intensidade de uma banda associada à uma transição vibracional, decorrente deste processo, através da seguinte equação:

$$I = C \cdot \nu_{\text{esp}}^4 \cdot W \quad . \quad 3 \quad .$$

Nesta equação, I , representa a intensidade "observada" para uma determinada banda do espectro; C , é uma constante que engloba todos os parâmetros relacionados com a fonte de radiação incidente, constantes instrumentais e de espalhamento, e o termo W , representa a probabilidade de transição ou de ocorrência do fenômeno. O termo ν_{esp} está associado à dependência da intensidade de espalhamento com a frequência do mesmo, ou seja, "lei de ν^4 " (43).

Nesta primeira abordagem, restringiremos nossa discussão à uma parcela da probabilidade de transição. Sabemos que a probabilidade de transição de um dado processo, mais especificamente aqueles que se

realizam através de transições entre níveis de energia, envolve uma quantidade definida pela Mecânica Quântica como Momento de Transição \bar{M} (44). Tal momento trata-se de uma expressão matemática que relaciona os níveis de energia envolvidos no processo, através de um operador específico que é denominado, muitas vezes, de "observável".

Por outro lado, a probabilidade de transição também está ligada ao número de moléculas que participam da transição característica do processo. Estas se arranjam nos vários níveis de energia, de acordo com a distribuição de Boltzmann (45), que governa a população destes níveis conforme a seguinte equação:

$$N_1/N_0 = g \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad . \quad 4 \quad .$$

Nesta equação, N_1 e N_0 são, respectivamente, o número de moléculas no estado excitado (maior energia) e no estado fundamental, g é a degenerescência* dos estados, ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis (fundamental e excitado), k é a Constante de Boltzmann e T é a temperatura em graus Kelvin.

A análise desta equação permite observar que o número de moléculas presentes num estado de maior energia é menor que o número de moléculas presentes num estado de menor energia, à temperatura ambiente. Em princípio, mostramos que a intensidade do ERC é proporcional à quarta potência da radiação espalhada, portanto é de se esperar uma intensidade maior para o ERAS. Isto, na realidade, não ocorre. A razão deste fato é que, apesar da dependência da intensidade em função da frequência de espalhamento ser direta, a população dos níveis de energia tem uma contribuição muito grande para a intensidade.

No ERAS estão envolvidas transições que partem de um estado de maior energia (vibracional excitado), portanto, menos populado, para um estado mais populado, de menor energia. Este fato faz com que a intensidade relativa dos processos Stokes e antiStokes seja bem distinta. No ERS, as transições partem de um estado mais populado, para um estado de maior energia, menos populado. Logo, a probabilidade deste fenômeno ocorrer é muito maior. Daí a razão da intensidade Stokes ser muito maior que a intensidade antiStokes, quando distante da Rayleigh.

Uma relação entre as intensidades relativas dos dois processos pode ajudar na melhor visualização dos mesmos.

$$I_{as}/I_s \propto \frac{(\nu_0 + \nu_1)^4}{(\nu_0 - \nu_1)^4} \exp(-\Delta E/kT) \quad . 5 .$$

onde I_s e I_{as} são, respectivamente, as intensidades relativas Stokes e antiStokes, ν_0 é a frequência de excitação, ν_1 é a frequência vibracional, ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis vibracionais envolvidos na transição, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em graus Kelvin.

De acordo com esta expressão, o primeiro termo que relaciona simplesmente as frequências de espalhamento torna a relação maior que a unidade mas, devido à grande contribuição do termo de população, a mesma assume valores bem menores que um [1].

Podemos mostrar a validade desta expressão usando alguns valores hipotéticos. Para uma frequência vibracional (ν_1) igual à 459 cm^{-1} à uma temperatura de 298 K e frequência de excitação igual à 20487 cm^{-1} teremos a intensidade relativa entre os espalhamentos Stokes e antiStokes, I_{as}/I_s , igual a $0,13$.

Como podemos observar, a intensidade relativa do ERAS é bem menor que a do ERS. Tal fato fornece um dado muito importante para Espectroscopia Raman, pois, na maioria, os espectros convencionais são registrados apenas no lado Stokes. Algumas experiências trabalham exclusivamente com o lado antiStokes, por exemplo, a espectroscopia CARS (Coherent AntiStokes Raman Scattering) (46). Em outras situações, utiliza-se o espectro Raman antiStokes para determinação da temperatura de amostras em baixas temperaturas (47), visto que, para bons espalhadores, frequências até 300 cm^{-1} são mensuráveis com boa exatidão. Com a obtenção das intensidades relativas dos dois tipos de espalhamento e, de posse dos outros parâmetros necessários à equação 5, podemos determinar a temperatura da amostra.

3.1.2 - REGRAS DE SELEÇÃO

As considerações precedentes mostram que a diferença entre os níveis de energia envolvidos nas transições vibracionais pode ser determinada através do efeito Raman. Considerando o mecanismo de interação entre a molécula e a radiação, o mesmo pode ser entendido como resultado da influência de um campo elétrico uniforme \vec{E} , sobre o deslocamento dos núcleos positivos e, também, sobre a deformação das nuvens eletrônicas, dando origem a um momento dipolar induzido \vec{P} , representado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad . \quad 6 \quad .$$

onde α representa a polarizabilidade molecular.

A polarizabilidade molecular α , que relaciona o momento dipolar induzido \vec{P} , e o campo elétrico \vec{E} , é uma grandeza tensorial, cujos componentes α_{ij} referem-se às direções fixadas pelos eixos cartesianos x , y e z , entre o momento dipolar induzido e o campo elétrico. Cabe ressaltar, ainda, que, os elementos α_{ij} são independentes das componentes E_x , E_y e E_z do campo elétrico, mas são dependentes da orientação da molécula em relação aos eixos que não sofrem rotação, X , Y e Z , fixos sobre a molécula(48). A equação 6 pode, então, ser escrita como:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad . 7 .$$

onde P_x , P_y e P_z são as direções do momento dipolar induzido \vec{P} , e o parâmetro $\tilde{\alpha}$ é dado por:

$$\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad . 8 .$$

Observa-se que, em geral, a direção do momento dipolar \vec{P} não é paralela à do campo elétrico \vec{E} .

Como mencionamos nas considerações anteriores a respeito da intensidade relativa das bandas Raman(S e A), a probabilidade de ocorrer uma transição também está relacionada com o quadrado do momento de transição, que é o parâmetro que conecta as funções de onda dos níveis envolvidos na transição, através de um operador específico. Para o ERC, o momento de transição envolvendo os estados vibracionais m e n , pode

ser representado por:

$$\vec{P}_{mn} = \int \psi_n^v \vec{P} \psi_m^v d\tau \quad . 9 .$$

onde \vec{P}_{mn} é o momento de transição induzido, ψ_m^v e ψ_n^v são as funções de onda vibracionais, e \vec{P} é o operador momento dipolar induzido.

O operador \vec{P} pode ser substituído pela equação 6, e a equação 9 torna-se,

$$\vec{P}_{mn} = \vec{E} \int \psi_n^v \tilde{\alpha} \psi_m^v d\tau \quad . 10 .$$

e, desta maneira, o parâmetro $\tilde{\alpha}$ está associado à transição vibracional.

Algumas vibrações podem ocasionar modificações na polarizabilidade $\tilde{\alpha}$, e, portanto, podemos relacioná-la com a coordenada normal Q de vibração:

$$\tilde{\alpha} = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} \cdot Q_i + 1/2 \left(\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i, Q_j=0} \cdot Q_i \cdot Q_j + \dots \quad . 11 .$$

onde Q_i e Q_j representam duas coordenadas normais quaisquer. Esta equação mostra a relação entre a polarizabilidade molecular e as coordenadas normais, na forma de uma expansão em série.

Se admitirmos pequenos movimentos para as vibrações moleculares, a expansão pode ser limitada ao segundo termo da equação 11,

$$\tilde{\alpha} = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i=0} \quad . 12 .$$

e se fizermos a substituição do parâmetro $\tilde{\alpha}$ na equação 10, obteremos a expressão do momento de transição para o ERC, relacionando as variações

da polarizabilidade , com a coordenada normal.

$$\bar{P}_{mn} = E \alpha_0 \int \psi_n^v \cdot \psi_m^v d\tau + E \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \int \psi_n^v Q \psi_m^v d\tau \quad .13 .$$

Considerando-se a situação em que $n-m = \pm 1$, podemos verificar que a integral do primeiro termo desta equação é zero, devido às condições de ortogonalidade entre as funções de onda. Quando $m=n$, esta integral é diferente de zero e temos o espalhamento Rayleigh. A integral do segundo termo $\int \psi_n^v Q \psi_m^v d\tau$ será diferente de zero, devido à regra de seleção vibracional, $n-m = \pm 1$, sendo que a condição para que \bar{P}_{mn} seja diferente de zero nesta situação é que: $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ não seja nulo para todos os componentes de α .

Esta condição permite escrever a regra de seleção para o ERC ou seja: UMA DADA VIBRAÇÃO MOLECULAR SOMENTE SERÁ ATIVA NO ESPECTRO RAMAN, SE HOVER UMA VARIAÇÃO DA POLARIZABILIDADE EM FUNÇÃO DA COORDENADA NORMAL, NA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO, DIFERENTE DE ZERO, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} \neq 0$. Esta é a razão pela qual a vibração das moléculas diatômicas homonucleares é ativa no espectro Raman, e não o é no espectro infravermelho, já que neste último a regra de seleção é: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_{Q=0} \neq 0$, onde μ é o momento dipolar permanente.

Devemos registrar, ainda, um fato importante sobre nossas considerações, pois as mesmas são feitas tendo como modelo sistemas simples como moléculas diatômicas. Para sistemas mais complexos, utiliza-se um método relativamente simples, que permite determinar tanto o número de modos normais, como também a atividade dos mesmos. Este método aplica os fundamentos da Teoria de Grupos, e é descrito amplamente na literatura (49 - 51).

Numa experiência Raman, faz-se incidir um feixe de radiação

monocromática intenso, por exemplo, proveniente de um laser e, a seguir, a radiação espalhada é enviada para o espectrômetro. Esta radiação é então convenientemente analisada pelo monocromador e, em seguida, é amplificada e registrada na forma de um gráfico de $I=f(\Delta\nu)$, como é mostrado na Figura 5. De maneira geral, somente o espectro do lado Stokes é registrado, isto devido às considerações feitas com relação à intensidade relativa das bandas Raman.

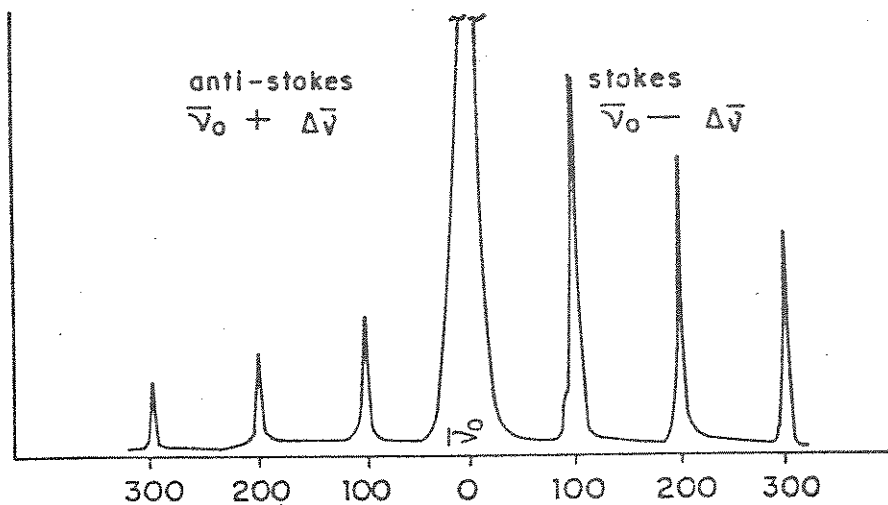


Fig. 5: Espectro Raman.

3.2 - EFEITO RAMAN RESSONANTE

O Efeito Raman Ressonante (ERR) pode ser observado quando a excitação da molécula é feita com uma radiação que tenha frequência próxima daquela correspondente à uma transição eletrônica permitida.

A Figura 6 permite uma visualização mais clara das condições de energia envolvidas nos vários tipos de espalhamento Raman.

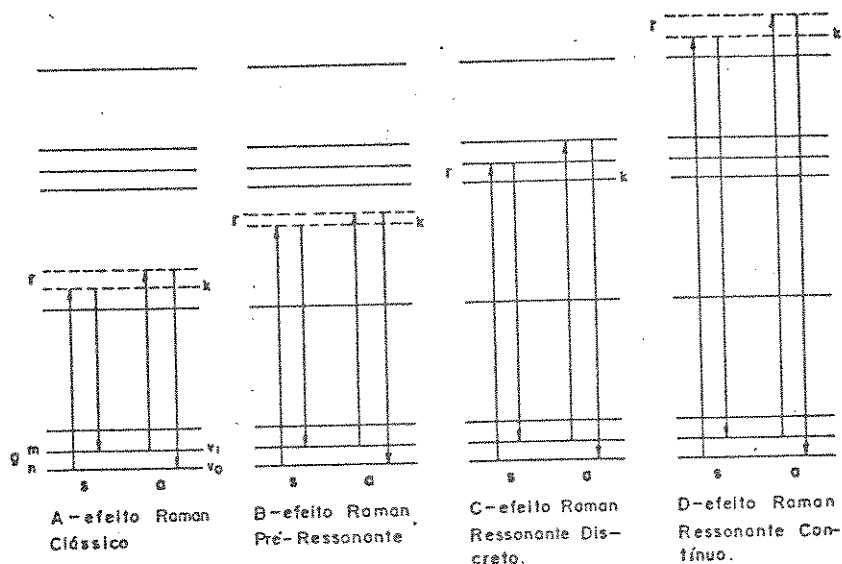


Fig.6: Diagrama dos níveis de energia envolvidos nos vários tipos de espalhamento Raman.

O diagrama mostra que na situação representada em A - Espalhamento Raman Clássico - a excitação é feita na região correspondente ao contínuo do estado eletrônico fundamental, portanto, fora de uma região característica para uma transição eletrônica entre o estado fundamental e o estado excitado de mais baixa energia; na situação representada em B - Espalhamento Raman Pré-Ressonante (ERPR) - a excitação é feita em níveis próximos do primeiro estado eletrônico excitado, portanto, próximo de uma região característica para uma transição eletrônica entre estes dois estados, fundamental e primeiro estado excitado; nas

situações representadas em C e D - Espalhamento Raman Ressonante Discreto (ERRD) e Contínuo (ERRC), respectivamente, - a excitação é feita no interior do estado eletrônico excitado, portanto, numa região de absorção característica de uma transição eletrônica. Estas diferenças é que permitem a distinção entre os vários tipos de Espalhamento Raman Vibracional.

A principal característica que permite diferenciar o ERC dos demais é a variação de intensidade destes, em função da linha de excitação. Determinadas bandas Raman, aquelas associadas aos modos vibracionais dos grupos que participam das transições eletrônicas, os chamados grupos cromóforos (52), são as que apresentam intensificação à medida que aproximamos o comprimento de onda da radiação de excitação, daquele característico de uma dada transição eletrônica permitida.

3.2.1 - INTENSIDADE NO EFEITO RAMAN RESSONANTE

Quando, anteriormente, nos referimos à intensidade relativa das bandas no ERC, afirmamos que a mesma é função do número de moléculas que participam da transição, bem como e, principalmente, da parcela da probabilidade de transição que está ligada à participação do momento de transição ou, mais especificamente, do operador, $\vec{\alpha}$, no caso do espalhamento Raman.

Esta intensidade pode ser representada através da seguinte expressão:

$$I_{mn} = C \cdot (\nu_0 \pm \nu_{mn})^4 \cdot \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad .14 .$$

onde C é uma constante relacionada com o ângulo total de espalhamento,

4π , com a intensidade da radiação incidente, I_0 , e com parâmetros instrumentais; ν_0 é a frequência da radiação incidente e $(\alpha_{ij})_{mn}$ é o elemento do tensor polarizabilidade molecular envolvido no momento de transição.

De acordo com a abordagem anterior, no ERR observam-se grandes variações de intensidade em função da frequência de excitação. Estas variações estão relacionadas principalmente com a dependência da intensidade Raman com a polarizabilidade que, por sua vez, depende da frequência de excitação (ν_0).

A polarizabilidade molecular, de acordo com a Teoria de Dispersão de Kramers-Heisenberg(53) e Dirac(54), é dada por:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \frac{\langle m | P_i | r \rangle \langle r | P_j | n \rangle}{(\nu_{rn} - \nu_0)} + \frac{\langle m | P_j | r \rangle \langle r | P_i | n \rangle}{(\nu_{rm} + \nu_0)} \quad .15$$

onde P_i e P_j representam as amplitudes do momento de transição induzido nas direções i e j (Figura 7); ν_{rm} e ν_{rn} são as frequências das transições entre os estados vibracionais n e m , e o estado excitado r e, ν_0 , é a frequência de excitação.

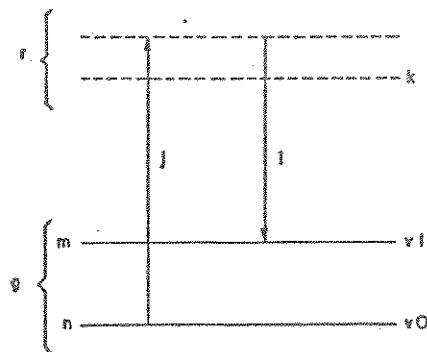


Fig.7: Diagrama dos níveis envolvidos no ERR.

A expressão 15 pode ser analisada em três situações distintas:

a - quando a frequência de excitação (ν_0) é bem menor que as frequências ν_{rm} e ν_{rn} ($\nu_0 \ll \nu_{rn} \sim \nu_{rm}$), que é a situação onde se observa o ERC. Os dois termos da equação 15 terão contribuições comparáveis para o parâmetro $(\alpha_{ij})_{mn}$, pois os denominadores $(\nu_{rn} - \nu_0)$ e $(\nu_{rm} + \nu_0)$ são aproximadamente iguais, portanto, a polarizabilidade influenciará pouco a magnitude da intensidade.

Nesta situação, os elementos do tensor são independentes da frequência de excitação, e a intensidade da radiação espalhada obedece à uma lei de variação em ν^4 ;

b - quando a frequência de excitação se aproxima de uma frequência característica de transição eletrônica, ν_{rn} , a diferença do denominador do primeiro termo da equação 15 torna-se muito pequena, logo, o primeiro termo da somatória aumenta muito tendo, desta maneira, uma grande contribuição para os elementos α_{ij} do tensor e, conseqüentemente, para a intensidade. Por outro lado, o segundo termo da equação 15 não tem uma participação importante, já que seu denominador, sendo aproximadamente $2\nu_0$, faz com que a contribuição devida a este termo seja desprezível. Esta situação corresponde ao ERPR. Pelo fato da intensidade do espalhamento agora depender muito mais do parâmetro $\tilde{\alpha}$, alguns pesquisadores descrevem este fato como "desvio da lei de ν^4 " (43);

c - quando atingimos uma frequência característica de uma transição eletrônica permitida, $\nu_{rn} = \nu_0$, nos defrontamos com uma dificuldade para analisar a intensidade em função de α . Devido à simplicidade do modelo utilizado para se explicar a participação da polarizabilidade na expressão da intensidade, considerações semelhantes às precedentes, casos a e b, tornam-se insuficientes e devemos, então, fazer

uma análise mais detalhada de nosso modelo, acrescentando alguns parâmetros importantes.

Mencionamos constantemente que as transições Raman se realizam entre os estados vibracionais e eletrônicos. Neste caso, devemos levar em consideração o tempo de vida destes estados, bem como o tempo de vida dos vários tipos de espalhamento, pois os mesmos determinam modificações na expressão para $\tilde{\alpha}$, que permitem a expansão da mesma.

Quando fazemos a análise dos estados eletrônicos envolvidos no processo Raman em relação aos seus respectivos tempos de vida, devemos levar em consideração a quantidade $\Delta E = 2\hbar \gamma_r$, dada pelo Princípio da Incerteza, de Heisenberg, e que dá idéia da "largura" destes níveis de energia, ou da incerteza da mesma. Este parâmetro γ_r , aparece no denominador da expressão para $\tilde{\alpha}$, e o mesmo está relacionado com o tempo de vida dos estados excitados, τ_r , através da seguinte relação (55):

$$\gamma_r = 1/4\pi \cdot \tau_r \quad .16$$

$$(\alpha_{ij}) = 1/h \sum_r \frac{\langle m|P_i|r\rangle \langle r|P_j|n\rangle}{(\nu_{rn} - \nu_0 + \gamma_r)} + \frac{\langle m|P_j|r\rangle \langle r|P_i|n\rangle}{(\nu_{rm} + \nu_0 + \gamma_r)} \quad .17$$

3.2.2 - EXPANSÃO DA POLARIZABILIDADE

Considerando-se a equação 17, é impossível conhecer o tipo de vibração que intervém no fenômeno de ressonância. Para se obter esta informação várias teorias têm sido desenvolvidas por pesquisadores como Shor ygin(1), Albrecht(2), Peticolas(3), Lippincott(4), entre outros. Destas, a mais utilizada é a de Albrecht, que emprega a aproximação de

Born-Oppenheimer(56), ou seja: a função de onda eletrônica depende unicamente das coordenadas nucleares da molécula no equilíbrio, o que nos permite escrever a seguinte equação:

$$\psi_e^{rk} = \psi_e^r(q, Q) \cdot \psi_v^k(Q) \quad .18 .$$

onde: ψ_e^{rk} = função de onda eletrônica para um estado vibracional k; q é a coordenada eletrônica; Q é a coordenada normal; ψ_e^r é a função de onda eletrônica e ψ_v^k é a função de onda vibracional.

Supondo-se que o arranjo nuclear do estado excitado r é igual ao arranjo nuclear do estado fundamental g, na posição de equilíbrio(57), e também utilizando a expansão de Herzberg-Teller(58) que é o desenvolvimento da função de onda adiabática eletrônica (ψ_e^r), com ajuda da série de Taylor(58),

$$\psi_e^r(q, Q) = \psi_e^r(q, Q=0) + (\partial \psi_e^r / \partial Q) \quad .19 .$$

obtemos uma expressão completa para a polarizabilidade. Para isto, substituímos as equações 18 e 19 na equação 17, obtendo:

$$\left(\alpha_{ij}\right)_{MVO} = 1/h [\langle g | P_i | r \rangle \langle r | P_j | g \rangle \sum_k \frac{\langle v | 1 | k \rangle \langle k | 1 | v \rangle}{k (v_k - v_g - v_0 + \gamma_k)} + \langle g | P_i | r \rangle \langle \partial \psi_e^r / \partial Q | P_j | g \rangle \quad .20 .$$

$$\cdot \sum_k \frac{\langle v | 1 | k \rangle \langle k | 1 | v \rangle}{k (v_k - v_g - v_0 + \gamma_k)} + \langle g | P_i | r \rangle \langle \partial \psi_e^r / \partial Q | P_j | g \rangle \sum_k \frac{\langle v | 1 | Q | k \rangle \langle k | 1 | v \rangle}{k (v_k - v_g - v_0 + \gamma_k)} + \dots$$

Nesta equação, g e r representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente, v_1, v_0 e k representam os estados vibracionais do estado fundamental (v_1 e v_0) e do estado excitado (k).

Dois mecanismos de intensificação podem ser esperados no fenômeno de Pré-ressonância. Eles correspondem às definições feitas por Albrecht(40), ou seja: participação no mecanismo de intensificação de um ou de dois estados eletrônicos excitados.

No primeiro caso, α_{ij} torna-se igual ao primeiro termo da equação 20, recebendo a denominação de termo A, que descreve as interações vibracionais entre o estado fundamental e apenas um estado eletrônico excitado. A relação existente entre a energia do estado eletrônico excitado e a coordenada normal é expressa pelas integrais de Franck-Condon. Estas integrais são diferentes de zero, somente para as vibrações totalmente simétricas, portanto, assumem seu valor máximo para os modos vibracionais que causam grande deformação do estado eletrônico excitado. Em outras palavras, quanto maior o deslocamento entre as curvas de potencial do estado fundamental e do estado excitado, maior o número de integrais não nulas. Neste caso, os espectros Raman podem apresentar harmônicos(8).

Isto nos permite prever os modos de vibração mais perturbados pelas modificações do estado eletrônico, os quais sofrerão maior variação de intensidade.

A relação existente entre o termo A, de Albrecht, e a intensidade da banda Raman para esta situação, pode ser feita através do parâmetro F_A , que relaciona as informações contidas no termo A, com as quantidades observáveis experimentalmente, neste caso, as frequências vibracionais e eletrônicas. O parâmetro F_A , é dado pela seguinte expressão:

$$F_A = \frac{v_{mn}^2 (v_r^2 + v_o^2)}{(v_r^2 - v_o^2)^2} \quad .21$$

No segundo caso, isto é, quando estão envolvidos dois estados eletrônicos excitados, o tensor é representado pelo termo B, segundo e terceiro termos da equação 20, que descreve o acoplamento vibrônico entre os dois estados excitados. Os modos de vibração que sofrem intensificação por este processo podem ser totalmente simétricos ou não, mas devem, entretanto, ter uma simetria que permita que o produto direto das representações destes dois estados e da coordenada normal, origine a representação totalmente simétrica, A1.

Da mesma maneira que no caso anterior, a relação entre o termo B, de Albrecht, e a intensidade, é feita através de um parâmetro semelhante ao parâmetro F_A , que neste segundo caso denomina-se parâmetro F_B . Este parâmetro é representado pela seguinte equação:

$$F_B = \frac{2 v_{mn}^2 (v_r \cdot v_s + v_o^2)}{(v_r^2 - v_o^2)(v_s^2 - v_o^2)} \quad .22$$

Para os dois parâmetros, equações 21 e 22, v_{mn} é a frequência vibracional, v_r e v_s são as frequências de transição eletrônica para os dois estados eletrônicos excitados e v_o é a frequência da radiação de excitação.

A intensidade pode, desta maneira, ser proporcional a somente um dos parâmetros, F_A ou F_B ou, ainda, ser melhor representada por uma combinação linear dos dois parâmetros, dependendo da contribuição de cada termo, A ou B, nos mecanismos propostos. A intensificação pode ocorrer mediante um mecanismo que envolva a participação de apenas um estado eletrônico excitado, ou mediante um acoplamento vibrônico entre dois

estados eletrônicos excitados, através de um modo vibracional.

Portanto a influência dos termos A e B vai se manifestar pela forma de intensificação das bandas do espectro, na região de pré-ressonância. O perfil de excitação, isto é, a variação da intensidade em função do comprimento de onda da radiação de excitação, permite, em princípio, caracterizar a origem do processo de ressonância:

- interação vibracional com um único estado excitado, se a intensidade for proporcional à F_A^2 ;

- interação vibracional mediante um acoplamento vibrônico entre dois estados excitados, se a intensidade for proporcional à F_B^2 .

3.3 - O FENÔMENO DE POLARIZAÇÃO

3.3.1 - EFEITO RAMAN CLASSICO

Nas considerações anteriores, discutimos e analisamos os espalhamentos Raman (ERC) e Raman Ressonante (ERR), nos aspectos relacionados com a dependência da intensidade da radiação espalhada em função da frequência de espalhamento (lei de ν^4), e com a probabilidade de transição, com a qual o tensor α está associado.

Alguns outros aspectos também podem estar relacionados com a intensidade da radiação espalhada, se analisarmos a radiação e suas respectivas interações e modificações, quando intervém o fenômeno de polarização.

A polarização da radiação incidente confere à radiação espalhada algumas características distintas, sendo estas dependentes da maneira pela qual a radiação é polarizada e da simetria de determinadas transições Raman.

Uma maneira de se quantificar as diferenças de intensidade em razão das modificações na radiação eletromagnética, devidas à polarização, é a análise da grandeza conhecida como: grau de depolarização, razão de depolarização, ou, ainda, fator de depolarização, simbolizado por ρ (60). Esta grandeza representa a razão experimental entre as intensidades da radiação espalhada, para uma determinada banda Raman, medidas em dois planos diferentes de propagação.

A razão de depolarização ρ , pode ser analisada em duas situações:

a - quando a radiação incidente não é polarizada, ou seja: não possui uma direção preferencial de propagação, e é representada por:

$$\rho_n = \frac{6\gamma_s^2 + 10\gamma_{as}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2} \quad .23 .$$

b - quando a radiação incidente é polarizada linearmente, possuindo, desta maneira, uma direção preferencial de propagação e a expressão para ρ é dada por:

$$\rho_p = \frac{3\gamma_s^2 + 5\gamma_{as}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma_s^2} \quad .24 .$$

onde, nas duas equações, $\bar{\alpha}^2$ constitui a parte isotrópica da polarizabilidade e é representada matematicamente pelo quadrado do traço da matriz:
+ parte da matriz

$$\bar{\alpha}^2 = 1/9 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 \quad .25 .$$

γ_s^2 é a parte anisotrópica ou quadrupolar dada por:

$$\gamma_s^2 = 1/2[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3/4[(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2] \quad .26 .$$

e γ_{as}^2 é a parte devida ao dipolo magnético:

$$\gamma_{as}^2 = 3/4[(\alpha_{xy} - \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2] \quad .27 .$$

Quando estamos fora da região de ressonância, as expressões para a razão de depolarização nos dois casos (ρ_p e ρ_n) podem ser simplificadas, pois a participação do termo de assimetria, γ_s^2 , é mínima ou nula. Logo, as equações 26 e 27 tornam-se:

$$\rho_n = \frac{6\gamma_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\gamma_s^2} \quad .28$$

e

$$\rho_p = \frac{3\gamma_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma_s^2} \quad .29$$

De acordo com os valores da razão de depolarização para uma dada banda, podemos associar os mesmos com a simetria do modo vibracional correspondente à mesma.

Para os modos totalmente simétricos, o valor médio da polarizabilidade, $\bar{\alpha}^2$, é sempre diferente de zero, portanto os valores da razão de depolarização ρ_n e ρ_p serão sempre menores que 6/7 e 3/4, respectivamente. Como geralmente os modos totalmente simétricos também apresentam alto grau de isotropia ($\gamma_s^2=0$), para estes modos a razão de depolarização assume seu valor mínimo ($\rho_n=0$ e $\rho_p=0$). As bandas correspondentes a estes modos vibracionais são denominadas bandas polarizadas (p).

Para os modos não totalmente simétricos, o valor médio da polarizabilidade é nulo ou próximo de zero, logo a razão de depolarização será próxima ou igual à 6/7, para a radiação não polarizada, e 3/4, para a radiação polarizada, devido ao fato da anisotropia ser diferente de zero ($\gamma_s^2 \neq 0$) para estes modos vibracionais. As bandas correspondentes a estes modos são denominadas bandas depolarizadas (dp).

3.3.2 - EFEITO RAMAN RESSONANTE

Quando analisamos as propriedades de polarização para a região de ressonância, devemos retomar nossas considerações com respeito às expressões completas para a razão de depolarização. Estas, agora, são dependentes dos valores da parte assimétrica, o que traz algumas modificações nos valores limite da razão de depolarização.

Para a radiação polarizada, esta dependência faz com que apareçam alguns efeitos de anomalia na polarização, e a razão de depolarização assume valores maiores que 3/4, fato este conhecido como "polarização anômala" que é observado quando γ_{as}^2 é maior que $27/4\bar{\alpha}^2$ (60).

No caso dos modos não totalmente simétricos, a expressão para ρ_p é simplificada devido ao fato de $\bar{\alpha}^2$ ser igual a zero, tornando-se:

$$\rho_p = 3/4 + 5 \gamma_{as}^2 / 4 \gamma_s^2 \quad .30$$

onde este desvio dependerá da razão γ_{as}^2/γ_s^2 . Como γ_{as}^2 e γ_s^2 não podem assumir valores negativos, a polarização torna-se anormal, isto é, $\rho_p > 3/4$.

Numa situação em que a parte simétrica da anisotropia também é nula, observamos o efeito conhecido como "polarização inversa" ($\rho_p = \infty$). Isto é devido ao fato do denominador da equação se anular e, consequentemente, a razão de depolarização assumir valores extremamente grandes.

Alguns exemplos destas anomalias na razão de depolarização foram observados por Plus e Lutz, em estudos dos espectros Raman Ressonantes realizados com a porfina (61). Outros estudos dos mecanismos que dizem respeito a estas variações na polarização, por exemplo, são descritos por Collins e Fitcher com o ferrocitocromo c, onde mostrou-se a dependência da razão de polarização com a frequência de excitação (62).

4 - A TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA

4.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E ASPECTOS INSTRUMENTAIS

Os aspectos instrumentais que envolvem a técnica Raman e, em particular, as técnicas utilizadas na obtenção dos espectros na região de ressonância, merecem uma breve consideração, pois são de grande importância neste tipo de experimento.

Estes aspectos englobam alguns métodos experimentais, que podem ser divididos em dois grupos, de acordo com suas características. São os métodos estáticos e os dinâmicos.

Os métodos estáticos são utilizados para amostras sólidas, líquidas e gasosas. Nos experimentos onde estes métodos são empregados, não há movimento nem da amostra, nem do feixe de radiação. Assim, as amostras são acondicionadas em cubetas de vidro ou quartzo, e também em capilares de vidro selados, sob os quais é feita a incidência da radiação. Normalmente, devido ao fato destes métodos apresentarem como característica a incidência da radiação em apenas uma única região da amostra, este procedimento é bastante adequado para obtenção dos espectros Raman, em regiões fora da ressonância, onde efeitos, tais como, aquecimento da amostra e absorção da radiação são mínimos. Em casos favoráveis, estes métodos podem ser utilizados com sucesso para obtenção de espectros na região de ressonância, em geral, para amostras líquidas ou soluções.

Os métodos dinâmicos envolvem técnicas capazes de minimizar alguns problemas que, geralmente, estão presentes nos experimentos realizados na região de ressonância, e que acarretam medidas experimentais totalmente comprometidas.

Estes métodos consistem em ter o feixe de radiação incidindo continuamente em pontos diferentes da amostra, ou seja: a amostra apresenta sempre uma região que não sofreu ação da radiação, ou que sofreu esta ação por um tempo muito curto.

Dentre as técnicas utilizadas nestes métodos, podemos citar: a técnica de "amostra giratória", devida a Kiefer e Bernstein(63), que a empregaram para estudos de amostras coloridas e altamente absorventes; a técnica que emprega a cela de fluxo contínuo(65), e a que emprega a deflexão do feixe laser sobre a amostra(66).

A técnica de "amostra giratória" pode ser utilizada tanto com os capilares de vidro, como na forma de discos giratórios, para amostras sólidas, e com celas de quartzo, para amostras líquidas e gasosas. A técnica consiste em conectar o suporte de amostras a um motor que o faz girar à uma velocidade controlada, da ordem de 1200 a 2000 rpm. Na Figura 8 é apresentado um esquema do disco giratório para amostras sólidas.

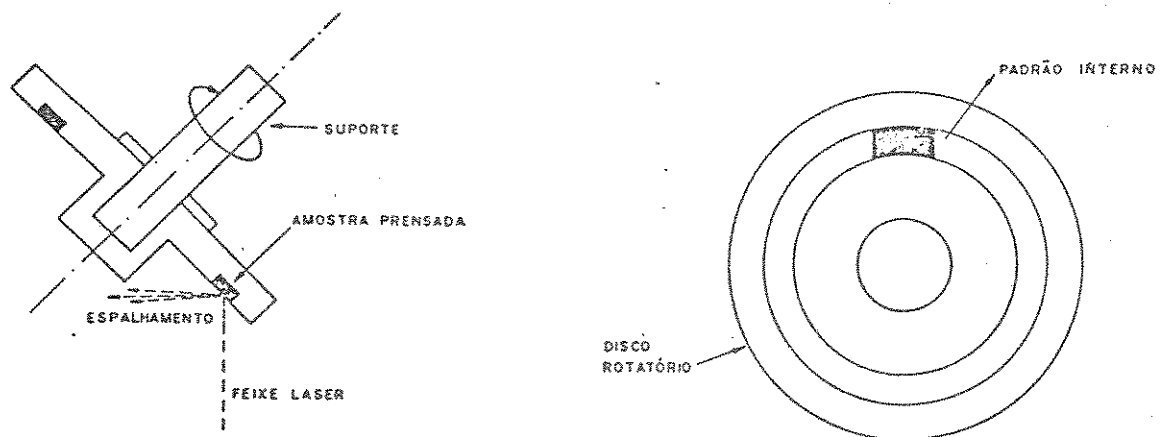


Fig.8: Disco giratório para amostras sólidas(adaptado da ref.63).

Por sua vez, as amostras líquidas e as soluções são acondicionadas em capilares de vidro selados, ou em celas de quartzo ou vidro como mostrado na Figura 9. Na utilização desta técnica, um detalhe experimental deve ser considerado. Quando utilizamos a cela rotatória para líquidos, a incidência deve ser feita paralelamente à película de líquido ou solução que se forma na parede lateral da cubeta, pela ação do movimento giratório.

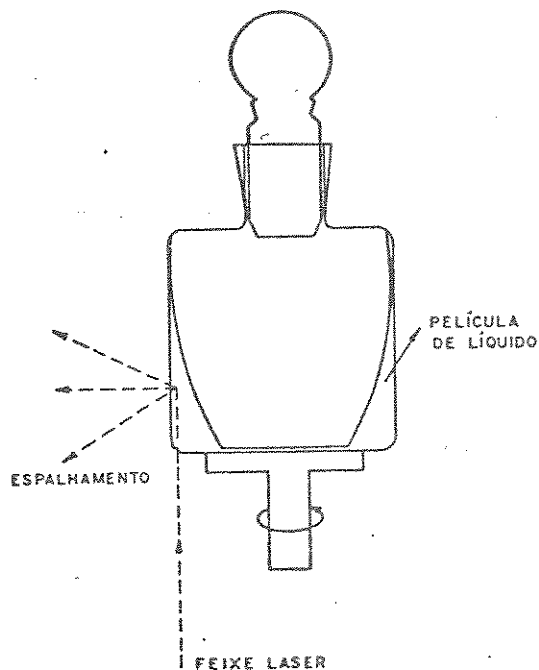
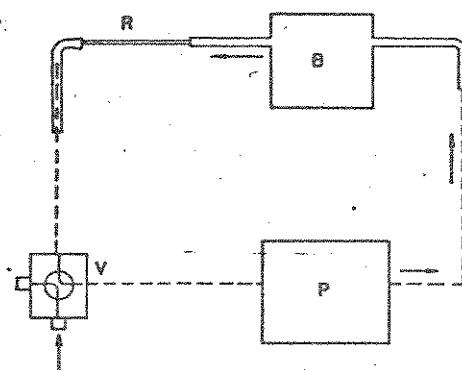


Fig.9: Cela rotatória para amostras líquidas(adaptada da ref.64).

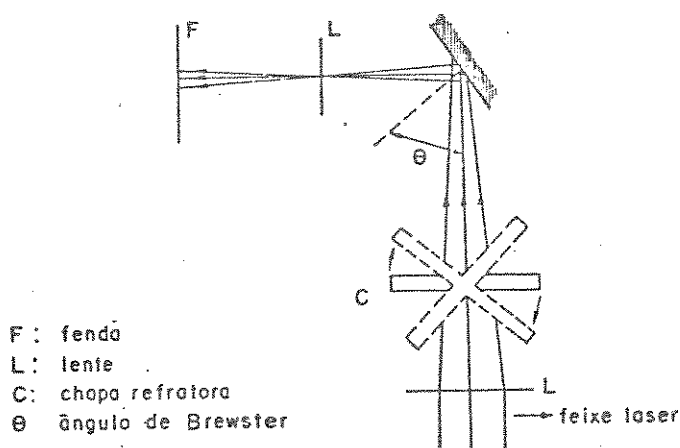
As outras técnicas utilizadas nos chamados métodos dinâmicos são técnicas que envolvem um arranjo experimental mais específico. Uma delas, aplicável especificamente para líquidos e gases, é a técnica que utiliza a "cela de fluxo contínuo". Nesta técnica, o arranjo experimental propicia a circulação da amostra através de um capilar que, por sua vez, está acoplado à uma bomba peristáltica(Figura 10). Este arranjo permite que a amostra seja trocada continuamente, sob um fluxo constante, durante a realização das medidas(65).

Finalmente, a outra técnica, geralmente aplicável para amostras sólidas, consiste em defletir o feixe laser sobre a amostra. Neste caso, o feixe é desviado continuamente por intermédio de uma chapa defletora que gira entre o feixe e a amostra, fazendo com que o feixe de radiação atinja a mesma em vários pontos de sua superfície, conforme mostra a Figura 11. Experimentos deste tipo foram realizados por Koningstein e Gätcher no estudo de cristais fortemente coloridos(66).



B : banho termostalizado
P : bomba peristáltica
R : capilar Raman
V : válvula de Hamilton

Fig.10: Cella de fluxo contínuo para líquidos e gases(adapt.da ref.65).



F : fenda
L : lente
C : chapa refratora
 θ : ângulo de Brewster

Fig.11: Arranjo experimental para deflexão do feixe laser(adap.ref.66)

Contudo, mesmo com a utilização destas técnicas que visam reduzir ao mínimo os efeitos indesejáveis sobre as intensidades na região de ressonância, existem sistemas onde esta redução atinge o limite experimental das técnicas convencionais. Por exemplo, na Figura 12, é mostrada esta situação, para uma solução aquosa (ácida) de azobenzeno, que sofre decomposição à medida que é irradiada. Esta fotodecomposição está representada pela curva que mostra a variação da intensidade Raman de algumas bandas do espectro, em função do tempo de irradiação (67)

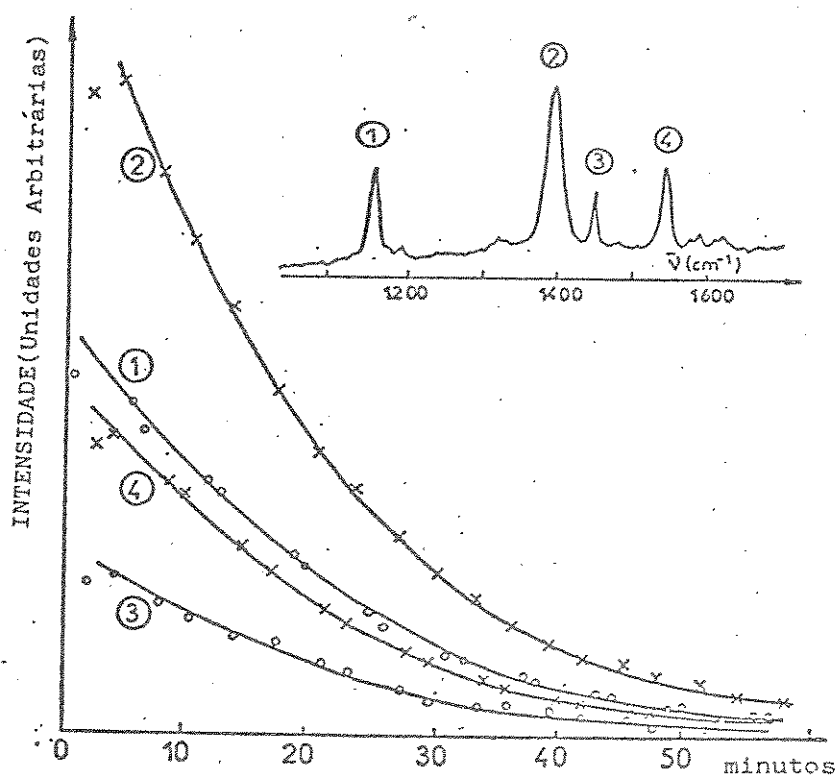


Fig.12: Variação da intensidade em função do tempo de irradiação, para o azobenzeno, devido à fotodecomposição.

Podemos, ainda, associar aos métodos descritos, outras alternativas que contribuem ainda mais para se diminuir os problemas causados, principalmente, por absorção da radiação pela amostra. Costuma-se utilizar, por exemplo, a mudança do arranjo óptico de incidência da ra-

dição sobre a amostra.

Esta modificação consiste em utilizar um arranjo instrumental que permite que a coleta da radiação espalhada seja feita em um ângulo de 180° com relação à radiação incidente (Figura 13).

A montagem em questão é conhecida como geometria de retro-espalhamento (back-scattering), (68), que traz como vantagem principal, em relação à geometria convencional de 90° , um aumento na eficiência de espalhamento, pois o número de espalhadores efetivos é aumentado através do maior caminho percorrido pela radiação na amostra.

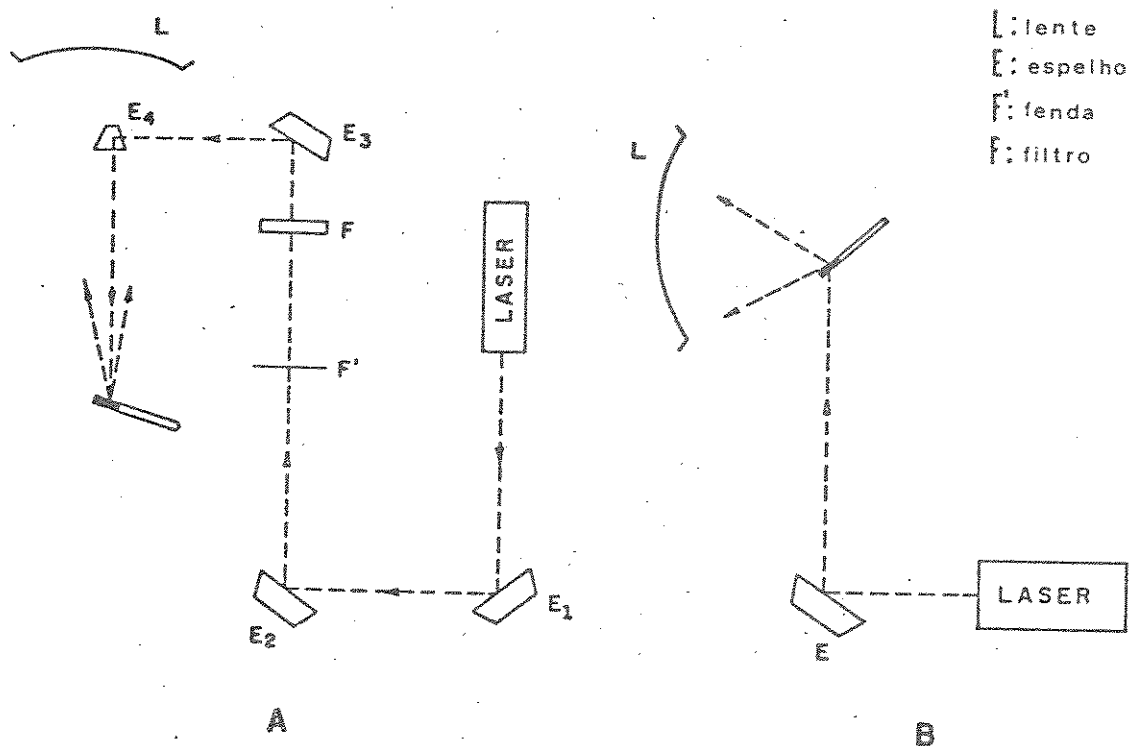


Fig.13: Esquemática das geometrias de retro-espalhamento (A) e 90° (B)

Além dessas modificações na configuração óptica do experimento, costuma-se fazer uso da chamada "concentração ótima" de trabalho, para amostras em solução. Esta concentração é definida como aquela em

que se obtém a melhor relação espalhamento/absorção, ou seja, a concentração onde é máximo o espalhamento em relação à absorção. Segundo Streckas e colaboradores(69) esta concentração ótima está relacionada também com a atenuação da radiação que passa através da amostra. Esta atenuação é dada por um parâmetro de proporcionalidade, conhecido como Coeficiente Molar de Espalhamento.

A expressão para a intensidade da radiação espalhada, para as mostras em solução, é dada por:

$$I_{esp} = J \cdot I_i \cdot c \quad .31$$

onde I_{esp} é a intensidade da radiação espalhada, J é o Coeficiente Molar de Espalhamento, I_i é a intensidade da radiação incidente e c é a concentração molar da solução.

A intensidade da radiação incidente, que é atenuada devido a sua passagem através da amostra, é dada pela seguinte equação:

$$I_i = I_0 \cdot \exp(-k \cdot l \cdot c \cdot \epsilon_l) \quad .32$$

onde I_0 é a intensidade da radiação proveniente do laser, ϵ_l é o Coeficiente de Extinção Molar para um dado comprimento de onda, k é igual a $\log e = 2,303$ e l é a distância percorrida pela radiação através da amostra.

Para obtermos a expressão completa para a intensidade da radiação espalhada, basta combinarmos as equações 31 e 32 e teremos:

$$I_{esp} = J \cdot I_0 \cdot \exp(-k \cdot l \cdot c \cdot \epsilon_l) \cdot c \quad .33$$

e como esta função possui um máximo, através da sua diferenciação com respeito à concentração e igualando a zero, podemos obter a intensidade máxima de espalhamento em função da concentração, que permite a determinação da "concentração ótima de trabalho".

Esta concentração é dada pela seguinte expressão:

$$c = (k \cdot l \cdot \epsilon_1)^{-1} \quad .34$$

Para sistemas que apresentam elevados valores de ϵ , as relações entre intensidade relativa e concentração permitem obter valores de concentração ótima (C_{ot}), experimentais, bastante concordantes com os valores calculados pela expressão 34(67).

4.2 - A MEDIDA EXPERIMENTAL DA INTENSIDADE

A intensidade de uma banda Raman é dada através da integral da banda em questão. Esta intensidade é conhecida como Intensidade Integrada e é, em princípio, independente das características instrumentais e da amostra. A determinação experimental desta integral é feita através da medida da área sob a banda que, por sua vez, pode ser determinada de várias formas como, por exemplo, utilizando-se um planímetro e fazendo-se uma varredura sobre todo o contorno da banda, ou através da altura máxima e da largura da banda.

A intensidade integrada, obtida pela segunda forma, necessita ser corrigida, pois a altura máxima e a largura da banda são dependentes das características instrumentais de medição. O fator de correção depende, principalmente, do contorno (ou da forma da banda) que, geralmente é próximo de uma Gaussiana ou de uma Lorentziana. Para cada um des-

tes contornos existe um fator de correção particular, que emprega a expressão matemática destas funções, tomando a intensidade em função da frequência. A expressão geral é mostrada abaixo:

$$H_{\text{máx}} \cdot L_{1/2} = F \cdot I_{\text{int}}. \quad .35 .$$

onde $H_{\text{máx}}$ é a altura máxima da banda, $L_{1/2}$ é a largura na meia altura, e I_{int} é a intensidade integrada. Esta expressão representa a relação existente entre a intensidade integrada e a área sob a banda, para um contorno do tipo Gaussiano ou Lorentziano.

Para um contorno gaussiano, F assume o valor de $2\sqrt{\ln 2/\pi}$, enquanto que para um lorentziano, é $2/\pi(32)$.

As influências instrumentais, entretanto, podem ser controladas, de modo a provocarem mínimas interferências nas medidas de intensidade.

Uma maneira segura para isto é a utilização do denominado Método do Padrão Interno, onde uma determinada substância padrão é misturada com a amostra, para o caso de amostras sólidas, ou o próprio solvente, para as amostras em solução. As bandas do espectro desta substância padrão não devem sofrer variações de intensidade em função da mudança da linha de excitação. Portanto, as eventuais variações de intensidade de uma determinada banda deste padrão, trarão consigo as modificações causadas pelo instrumento de medida. A partir daí, podemos relacionar as intensidades de todas as bandas do espectro com a intensidade de uma das bandas do padrão. Partindo-se do princípio de que as alterações causadas na intensidade das bandas da amostra também o serão no padrão, com exceção das devidas à variação da linha de excitação. A esta nova intensidade chamamos Intensidade Relativa I_r , que é a razão en-

tre as intensidades de cada banda do espectro e a intensidade de uma determinada banda do padrão interno.

Esta substância utilizada como padrão interno, deve possuir algumas características que possibilitem sua utilização para tal fim. Para as amostras sólidas, a substância padrão, em geral, é um sal inorgânico, que não apresenta efeito de ressonância para as linhas de excitação utilizadas para as medidas Raman. Além disto, deve apresentar bandas de intensidade razoável, para que a banda escolhida como de intensidade padrão possa ser identificada e sua intensidade determinada, com a maior exatidão possível, mesmo quando o padrão é adicionado à amostra em pequenas concentrações. Este padrão deve, ainda, de preferência, apresentar pouco ou nenhum deslocamento de posição (nº de onda) para as várias linhas de excitação utilizadas.

De maneira geral, a banda do padrão interno escolhida deve, preferencialmente, estar próxima das bandas da amostra que sofrem ressonância, pois, possíveis deslocamentos de posição, serão, em princípio, sentidos igualmente, por todas as bandas que ocorram nesta região do espectro.

As substâncias mais utilizadas como padrão interno, para o caso de amostras sólidas, são o sulfato de sódio, Na_2SO_4 , e o perclorato de sódio, NaClO_4 , que possuem, além das características necessárias para utilização como padrão interno, bandas Raman em posições bem conhecidas e acessíveis na literatura(70).

Julgamos importante, neste ponto, fazermos um pequeno comentário a respeito das formas de utilização do padrão interno para amostras sólidas. Este é utilizado geralmente de duas maneiras: misturado a amostra em uma concentração predeterminada ou depositado no disco rotatório junto com a amostra, sem, contudo, estar misturado. Esta técnica é

conhecida como Disco Rotatório com Setor(71).

Como já mencionamos, para amostras em solução, geralmente se utiliza uma banda do próprio solvente como padrão interno, desde que o mesmo preencha as características apontadas anteriormente, ou se dissolve a substância padrão na solução de estudo.

5 - PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA

A parte experimental envolvida neste trabalho pode ser dividida em duas partes:

- a - caracterização dos compostos;
- b - medidas espectroscópicas: obtenção dos espectros de absorção na região do uv/visível, infravermelho e espectros Raman Clássico e Pré-ressonante.

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

As amostras de Oryzalin(A) e Trifluralin(B) foram cedidas pela indústria química Elanco SA, sendo certificadas como de alta qualidade. Esta característica foi confirmada através da técnica de cromatografia em camada delgada(TLC). As amostras A e B foram eluídas com uma mistura de hexano/acetato de etila(5:1), sendo que seus cromatogramas apresentaram manchas únicas, indicando tratar-se de amostras de elevada pureza.

Adicionalmente, a pureza destas amostras foi ainda confirmada através de seus respectivos pontos de fusão, que se mostraram bastante concordantes com a literatura. Estas determinações foram realizadas utilizando-se o equipamento de ponto de fusão, Mettler FP5.

	PF(°C)obs	PF(°C)(34)
ORYZALIN(A)	142	141-142
TRIFLURALIN(B)	50-51	48,5-49

5.2 - PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

Os solventes utilizados na preparação das soluções para obtenção dos espectros, ou seja, clorofórmio, diclorometano, metanol e acetona, todos marca Merck PA, foram purificados através de destilação à pressão ambiente, utilizando-se uma coluna do tipo Vigreux.

Além disso, a pureza espectral destes solventes foi testada através da obtenção dos espectros de absorção uv/visível, após a purificação, na região de interesse (330 - 600 nm). Os espectros obtidos concordam perfeitamente com a literatura(72).

5.3 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO: OBTENÇÃO

5.3.1 - UV/VISÍVEL

Estes espectros foram obtidos nos vários solventes na região de 330nm - 600nm, para soluções de concentração $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1cm. Para a obtenção dos espectros das amostras sólidas utilizou-se o método de pastilhas de KBr, que foram preparadas numa concentração de ~0,2% e medidas em modo transmissão.

Foram utilizados os espectrofotômetros marca Bausch-Lomb, modelo Spectronic-2000 e o modelo 2300 de marca Varian. Dados os recursos deste último, foram realizadas várias experiências com diferentes valores de SBW, com a finalidade de resolver as bandas situadas na região de 400 nm. Nestas medidas, a resolução espectral variou de 1 - 2 nm.

Devido à pequena definição dos espectros de absorção, tanto em solução como no sólido, utilizamos um programa de deconvolução de bandas, baseado em métodos Gaussianos e Lorentzianos, para estimar com

maior exatidão os valores dos máximos de absorção(73).

Os espectros em solução não apresentaram diferenças que permitissem avaliá-las como devidas à interações significativas com os vários solventes utilizados. As diferenças observadas entre os espectros das amostras sólidas e em solução também são pouco pronunciadas.

5.3.2 - INFRAVERMELHO

Os espectros infravermelho foram obtidos na região de 400 - 4000 cm^{-1} , num espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180, utilizando-se a técnica de emulsão em óleos dispersantes: Nujol e Fluorolube, entre lâminas de KBr e de CsI.

Utilizou-se, também, a técnica de pastilhas de KBr, em concentrações inferiores a 1%, sendo que os melhores resultados foram observados para pastilhas obtidas com pressões da ordem de 6,5 ton/ m^2 .

Para as bandas situadas entre 4000-2000 cm^{-1} a resolução foi da ordem de 2 cm^{-1} , enquanto que para as situadas abaixo de 2000 cm^{-1} foi de ~ 4 cm^{-1} .

5.4 - ESPECTROS RAMAN: OBTENÇÃO

5.4.1 - FORA DA RESSONANCIA

Os espectros Raman, na região fora da ressonância, foram registrados para amostras sólidas dos derivados A e B, na região de 200-1600 cm^{-1} (resolução ~ 5 cm^{-1}), num espectrômetro Jarrell-Ash, modelo 25-300, com duplo monocromador, utilizando-se um sistema de detecção via fotocontagem.

Foi utilizada a radiação 647,1 nm de um laser de Kriptônio, marca Spectra-Physics, modelo 165, com geometria de excitação de 90°. As amostras foram estudadas em capilares de vidro selados, de diâmetro aproximado de 2 mm, sendo que as mesmas foram misturadas com o padrão interno, perclorato de sódio, numa concentração de 50%.

Visando à obtenção dos perfis de excitação das amostras sólidas, obtivemos espectros em diferentes concentrações da mistura dos sólidos com perclorato de sódio. Isto se fez necessário para que pudéssemos encontrar uma concentração adequada para obtenção do perfil de excitação das amostras sólidas. Convém, entretanto, salientar que as amostras no estado sólido, sofrem decomposição sob ação da radiação vermelha, mesmo com baixas potências do laser.

Obtivemos, ainda, os espectros Raman das soluções de A e B em diclorometano, para a região de 700 - 1600 cm^{-1} (resolução 5 cm^{-1}). Para o derivado A, utilizamos a radiação 632,8 nm de um laser de Hélio-Neônio, marca Spectra-Physics, modelo 125A, com geometria de excitação de retroespalhamento (180°), num espectrômetro Spex, modelo 1401, duplo monocromador, acoplado a um sistema de fotocontagem Norland, observando um tempo de contagem de 1 segundo. Para o derivado B, foram utilizados os mesmos instrumentos descritos na obtenção de seu espectro no sólido.

5.4.2 - REGIÃO DE PRÉ-RESSONÂNCIA

Os espectros Raman na região de Pré-ressonância para os derivados A e B, foram obtidos em solução de diclorometano $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, na região de 700 - 1600 cm^{-1} , utilizando-se para o derivado A, as linhas de excitação 454,5 nm; 488,0 nm; 501,7 nm e 514,5 nm provenientes de um laser de íon Argônio, marca Spectra-Physics, modelo 166. Os espectros

foram registrados no espectrômetro Spex, modelo 1401, com geometria de excitação de 180° . Para o derivado B, estes espectros foram obtidos com as radiações: 457,9 nm; 488,0 nm; 501,7 nm e 514,5 nm provenientes de um laser de íon Argônio, marca Spectra-Physics, modelo 165, com geometria de excitação de 90° . Para os dois casos foram utilizadas potências de linha de excitação que variaram de 20 mw à 80 mw. A potência do laser foi medida antes da amostra, através de um medidor de potência Spectra-Physics, modelo 404.

A técnica do padrão interno foi utilizada na obtenção destes espectros, sendo que utilizamos o próprio solvente como padrão. Para as medidas de intensidade relativa foi utilizada a banda forte não ressonante do solvente, em 704 cm^{-1} (vs CCl_2).

Em experiências preliminares, observou-se que as amostras em solução não sofriam decomposição após sua irradiação com o feixe laser. Este fato foi confirmado através da obtenção do espectro eletrônico antes e após a irradiação, onde não se observou diferenças quanto à posição do máximo de absorção e dos valores de ϵ . O mesmo procedimento foi utilizado após as experiências Raman, não sendo observadas modificações espectrais detectáveis. Portanto, em solução, não foram observados efeitos devidos à fotodecomposição.

Realizaram-se, ainda, experiências no sentido de se obter o perfil de excitação para as amostras sólidas de A e B. Nestas experiências, usando-se as radiações provenientes do laser de Argônio, foram utilizados os seguintes procedimentos: a) variação da concentração dos compostos em NaClO_4 (25% - 0,5% p/p) e potência do laser constante (10, 20, 30 mw), com amostra estacionária (capilar); b) variação da concentração dos compostos em capilar rotatório (1200 - 1500 rpm) e potência do laser constante; c) potência do laser constante e amostra depositada em

disco rotatório, em diferentes concentrações; d) experiências com incidência difusa. Não obstante tais procedimentos, os espectros obtidos não foram de boa qualidade, tal que permitissem a observação inequívoca das variações de intensidade.

Após a mudança de cada linha de excitação, foram feitos novos ajustes nas larguras de fenda, no sentido de manter a mesma resolução espectral. As fendas foram ajustadas para uma resolução entre 4,5 à 6 cm^{-1} .

As medidas de intensidade das bandas dos espectros em solução foram realizadas através da determinação da área sob a banda, com um erro de 5% para as radiações utilizadas. A determinação da intensidade por este método (largura X altura) deve-se fundamentalmente ao tipo de contorno das bandas do espectro. Para determinação mais precisa do deslocamento Raman de cada banda, bem como da área sob as mesmas, os espectros na região de interesse foram registrados repetidas vezes, sendo que os valores encontrados apresentaram grande reprodutibilidade.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos nesta tese receberão o seguinte tratamento: primeiramente serão discutidos aspectos relacionados com os espectros vibracionais infravermelho e Raman fora da ressonância, para os dois derivados dinitronilínicos, A e B; a seguir, os pontos principais que envolvem as transições eletrônicas observadas e, finalmente, serão detalhadas todas as observações relativas ao espectro Raman na região de pré-ressonância, bem como discutidas as informações resultantes da comparação entre os perfis de excitação experimental e calculado, numa tentativa de sugerir-se o tipo de mecanismo de intensificação envolvido para estas moléculas.

6.1 - ANÁLISE VIBRACIONAL DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

6.1.1 - 3,5 dinitro N^4, N^4 dipropilsulfanilamida [Oryzalin(A)]

Os espectros infravermelho e Raman fora da ressonância para o derivado A, (Figura 16), mostram-se bastante complexos devido ao grande número de bandas que apresentam.

O espectro infravermelho apresenta duas regiões de absorção distintas: uma que compreende a região de $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, e a outra abaixo de 1600 cm^{-1} . A região de número de onda mais alto mostra as absorções características dos modos vibracionais devidos aos substituintes NH_2 e radicais alquila. Já na região abaixo de 1600 cm^{-1} , a grande quantidade de modos vibracionais é devida não só às vibrações C-C e C-H do esqueleto aromático, mas, também, às dos demais grupos funcionais presen-

tes na molécula.

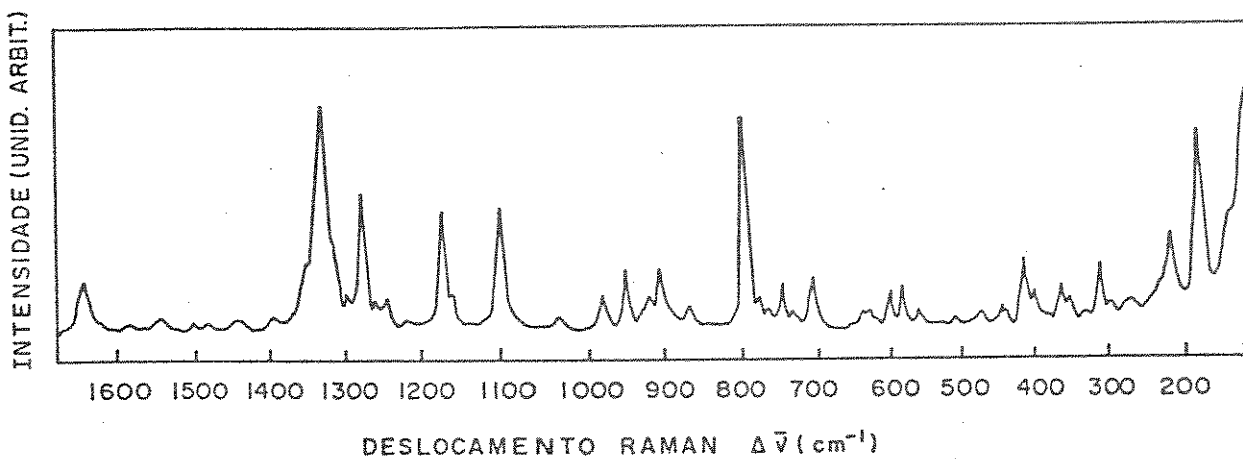
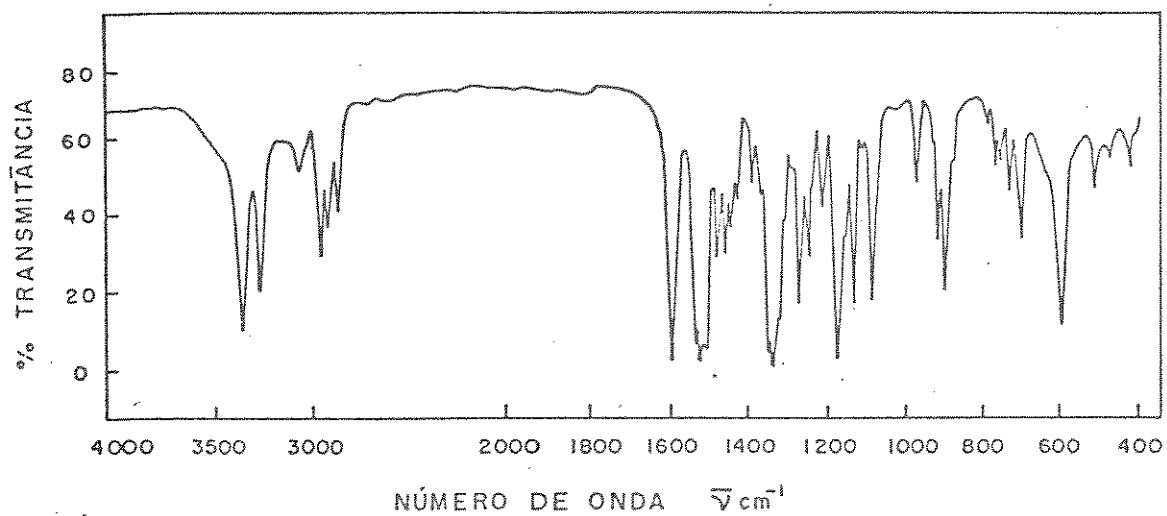


Fig. 14 Espectro Infravermelho e Raman do derivado A - Oryzalin

Uma característica do espectro infravermelho para estes compostos, é o fato das bandas se apresentarem geralmente finas e intensas e, principalmente na região compreendida entre 1600 - 1300 cm⁻¹, o aspecto

das mesmas sugere que o grande número de modos normais associados a elas, está absorvendo em números de onda muito próximos, não permitindo desta maneira uma maior separação entre as bandas.

O espectro Raman, por sua vez, indica sensível diferença quando são comparados os resultados da amostra sólida e em solução. Enquanto o espectro sólido apresenta, da mesma forma que o espectro infravermelho, um grande número de bandas, o espectro da solução revela um número reduzido. Neste caso, tal número reduz-se a apenas uma banda larga e fraca situada na região de $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, enquanto as demais observadas são devidas aos modos vibracionais da molécula do solvente.

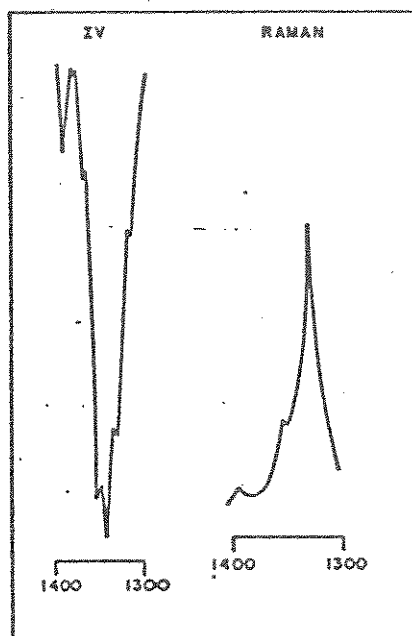


Fig.15: Espectros Infravermelho e Raman para o derivado A. Região de $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros vibracionais Raman e infravermelho, as observações foram centralizadas na região situada entre $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. É nesta região que podemos esperar bandas correspondentes aos modos vibracionais com grande participação do grupo NO_2 . Como pode ser visto na Fl

gura 15, nesta região, o espectro infravermelho mostra uma banda fraca e um conjunto contendo pelo menos duas bandas bastante intensas com a presença de vários ombros. O espectro Raman, por sua vez, mostra uma banda intensa com a presença de ombros em sua estrutura e, possivelmente, esta banda está associada a mais de um modo vibracional. Ainda nesta região, observa-se uma banda fraca em 1403 cm^{-1} .

6.1.2 - α, α, α -trifluorometil 2,6 dinitro N,N dipropil p-to luidinal [Trifluralin (B)]

A análise do espectro infravermelho do derivado B (Figura 16) mostra que o mesmo apresenta, de maneira geral, algumas semelhanças com o espectro do derivado A, no que diz respeito à posição de bandas, formato e intensidade das mesmas.

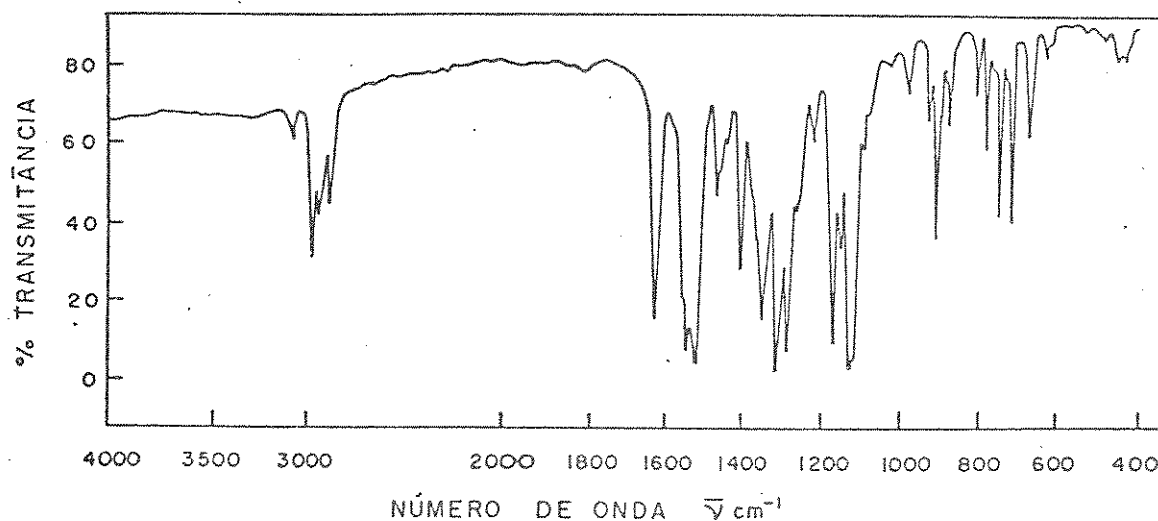


Fig. 16: Espectro Infravermelho do derivado B - Trifluralin.

Algumas diferenças podem ser notadas, por exemplo, na região

de 3000 cm^{-1} : presença de apenas quatro bandas, pois este derivado não possui o grupo NH_2 ; os modos de estiramento deste grupo, consequentemente, estão ausentes. A região compreendida entre $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$ também revela diferenças com relação ao espectro do derivado A, pois mostra bandas intensas e mais separadas, (Figura 17).

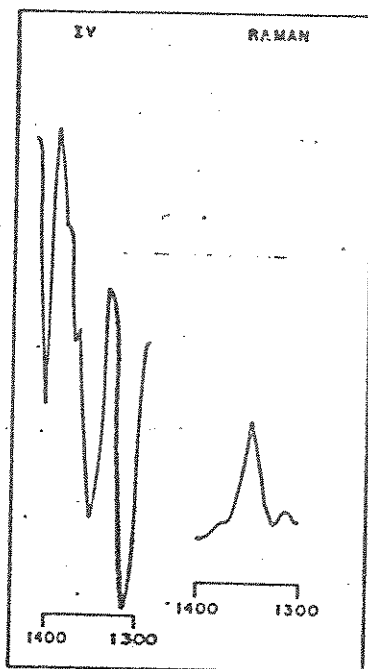


Fig. 17: Espectro Infravermelho e Raman do derivado B. Região de $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$.

O espectro Raman deste derivado revela, por sua vez, um número menor de bandas, quando comparado com o espectro do derivado A (Figura 18). Apenas algumas bandas são bem definidas, apresentando-se as mesmas com intensidade menor, o que sugere que esta molécula possua um poder de espalhamento menor que a do derivado A. Da mesma forma que o anterior, o espectro em solução mostrou apenas uma banda fraca situada na região de 1350 cm^{-1} .

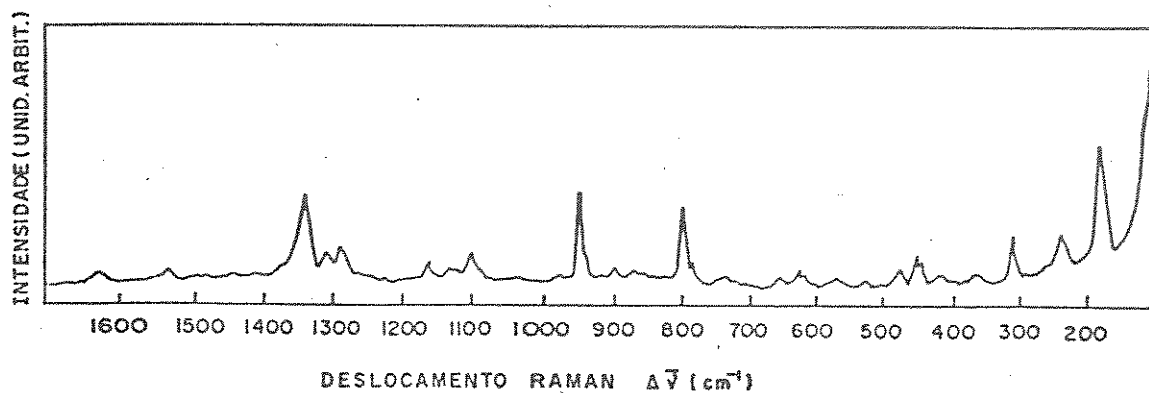


Fig.18:Espectro Raman do derivado B - Trifluralin.

6.2 - ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS

A atribuição de alguns modos vibracionais para estas moléculas foi realizada através da comparação com análises vibracionais feitas para outros sistemas nitroaromáticos semelhantes, devido, principalmente, à inexistência de dados de raios-X para tais moléculas e, também, de cálculos de coordenadas normais.

Uma análise vibracional para estes sistemas químicos é, via de regra, bastante complexa, devido ao grande número de modos normais observados e, também, ao grande acoplamento vibracional existente entre os modos. Para moléculas deste tipo, mostra-se conveniente uma análise localizada sobre determinados grupos de átomos, o que, em geral, facilita a interpretação dos espectros infravermelho e Raman.

Com base na literatura, atribuímos as bandas situadas em 1343 cm^{-1} (IV) e 1334 cm^{-1} (R) para o derivado A, e em 1352 cm^{-1} (IV) e 1346 cm^{-1} (R) para o derivado B, ao modo vibracional com participação do estiramento simétrico NO_2 . Nas 2,6 dinitroanilinas substituídas este modo

vibracional sofre deslocamentos em termos de número de onda, de acordo com a substituição no nitrogênio amínico(38). Segundo Majer e Kaderábek no caso das dinitroanilinas monosubstituídas é observado um deslocamento maior, devido a possibilidade das referidas moléculas formarem pontes de hidrogênio através do grupo nitro. Contrariamente, as dissustituídas apresentam um deslocamento menor, uma vez que não existe a possibilidade de formar pontes de hidrogênio. Nestas últimas, o deslocamento deve-se, principalmente, aos efeitos estéricos causados pelos substituintes. Para as moléculas dos derivados A e B os valores observados para a posição deste modo vibracional são bastante próximos dos encontrados para as dinitroanilinas dissustituídas contendo grupos metila e etila.

A banda forte situada em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (R) deve estar associada à deformação do ângulo de valência NO_2 , enquanto que a banda forte em 1274 cm^{-1} (A) e 1289 cm^{-1} (B) pode ser atribuída ao modo vibracional com participação do estiramento C-NR_2 , analogamente a sistemas nitroaromáticos semelhantes(38).

O outro modo vibracional, diretamente relacionado ao grupo NO_2 , é aquele correspondente ao estiramento assimétrico observado em 1544 cm^{-1} (IV) e 1541 cm^{-1} (R), para o derivado A, e 1545 cm^{-1} (IV) e 1543 cm^{-1} (R), para o derivado B. Tal atribuição mostra-se bastante concordante com a literatura(74). Uma característica importante é que a banda correspondente a este modo vibracional é muito intensa no espectro infravermelho, enquanto que no espectro Raman é bastante fraca, fato este que permite a identificação inequívoca deste modo, uma vez que o modo totalmente simétrico é bastante intenso, tanto no espectro Raman quanto no espectro Infravermelho.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os números de onda observados nos espectros infravermelho e Raman e uma atribuição tentativa das principais bandas.

Tab.1 - Freqüências observadas e atribuição tentativa para Oryzalin

Infravermelho(cm^{-1})		Raman(cm^{-1})		Atrib.tentativa(38,74,75,76)
		268	f	
		295	f	
		298	f	
		312	f	
		330	mf	
		356	f	
		367	f	
		382	mf	
		404	f	
		418	f	
425	m			
		454	mf	
472	f	474	mf	
508	m	514	mf	
		558	f	
590	F	586	f	
596	F	605	f	
		634	f	
702	m	707	m	
732	m	739	mf	δCCH no plano
745	m	751	f	
759	m			
773	m			
		780	f	
791	f	799	MF	δCNO , δNO_2
885	f	871	f	
905	F	912	m	
921	m	925	f	
933	f			
979	m	985	f	J(75)
1028	f			
1092	F	1105	F	$\nu\text{C-NO}_2$
1115	f	1124	mf	
1142	F	1141	mf	
		1165	om, f	
1180	MF	1178	F	$\nu\text{S SO}_2$
1217	m	1225	mf	
		1235	mf	
		1245	f	

1255	m			
		1264	f	
1274	F	1281	F	ν C-NR ₂
1292	f	1302	f	
1329	F			
1343	MF	1334	MF	ν s NO ₂
1353	MF	1359	m	ν as SO ₂
1391	m	1403	f	
1444	m	1447	f	19b (38,74)
		1454	f	
1463	m			
1481	m	1492	f	
1531	MF	1517	mf	
1544	MF	1541	m	ν as NO ₂
1599	MF	1611	f	δ NH ₂ , ν C-C anel
2886				
2924				ν C-H (prop.), ν C-H anel
3068				
3270	F			ν s NH ₂
3364	F			ν as NH ₂

 * MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca; mf: muito fraca; om: ombro
 ν : estiramento da ligação; δ : deformação do ângulo de valência

 Tab.2- Freqüências observadas e atribuição tentativa para Trifluralin

Infravermelho (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Atrib. tentativa (38,74,75,76)
	180	F
	236	m
	267	mf
	311	m
	369	f
	402	mf
	421	f
425	f	
439	f	
447	f	
	447	f
	453	f
475	mf	
481	mf	
	477	f
	485	f
502	f	
518	f	
526	m	
	532	f
	573	f
622	f	
	625	f
	632	f
663	f	
	663	f
710	mf	
	713	mf
	729	mf
741	mf	
	748	mf
759	m	
776	f	
787	m	
	789	f

δ CCCH no plano

801	f	800	F	δ CNO, δ NO ₂
		866	mf	
		877	f	
906	f	904	f	
938	m			
956	f			
		973	mf	
		984	mf	J(75)
1013	f			
		1103	m	
1121	f	1123	mf	
1133	MF	1134	f	ν C-NO ₂
1160	F	1167	f	
1176	MF			
1226	m			
1255	m			
1265	m			
1287	MF	1291	om, m	ν C-NR ₂
1315	MF	1313	m	
1352	MF	1346	F	ν sNO ₂
1371	om, m	1378	f	
1410	F			
1439	f			19b (38,74)
1448	f			
1470	m			
1527	MF			
1545	MF	1543	f	ν asNO ₂
1559	F			
1628	MF	1629	f	ν C-C anel
2880	m			} ν C-H anel ν C-H prop.
2940	m			
2972	F			
3082	f			

* MF:muito forte; F:forte; m:média; f:fraca; mf:muito fraca; om:ombro;
 ν :estiramento da ligação; δ :deformação do ângulo de valência.

Para a grande parte das bandas de maior intensidade observadas no espectro infravermelho temos, em princípio, uma correspondência no espectro Raman. Isto pode sugerir, de acordo com a Regra de Exclusão Mútua (REM), que tais moléculas não pertencem a nenhum grupo pontual centrosimétrico.

Na descrição do tipo das vibrações que aparecem nos espectros infravermelho e Raman, geralmente é utilizada a chamada Análise de Coordenadas Normais (ACN), baseada no método de Wilson (49). Para isso são necessários, basicamente, os dados de raios-X e a escolha de um Campo de

Força adequado. A análise da Distribuição de Energia Potencial (DEP) pode oferecer subsídios para se avaliar o grau de acoplamento entre os diferentes modos normais, descritos em termos de suas coordenadas de simetria. Devido à total ausência de dados estruturais para as moléculas estudadas, as aproximações que poderiam ser feitas para a realização dos cálculos levariam a resultados pouco representativos.

6.2 - ESPECTRO ELETRÔNICO

O espectro eletrônico das moléculas estudadas caracteriza-se por apresentar bandas largas, com valores de ϵ da ordem de $3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, na região de 350 - 430 nm.

O espectro do derivado A (Figura 19), mostra bandas de absorção em 386 nm ($\epsilon = 3550$) e 415 nm ($\epsilon = 3150$), enquanto que o derivado B (Figura 20), por sua vez, apresenta duas bandas com máximos de absorção em 391 e 418 nm ($\epsilon = 2811$), respectivamente. Para este último as bandas possuem pouca definição.

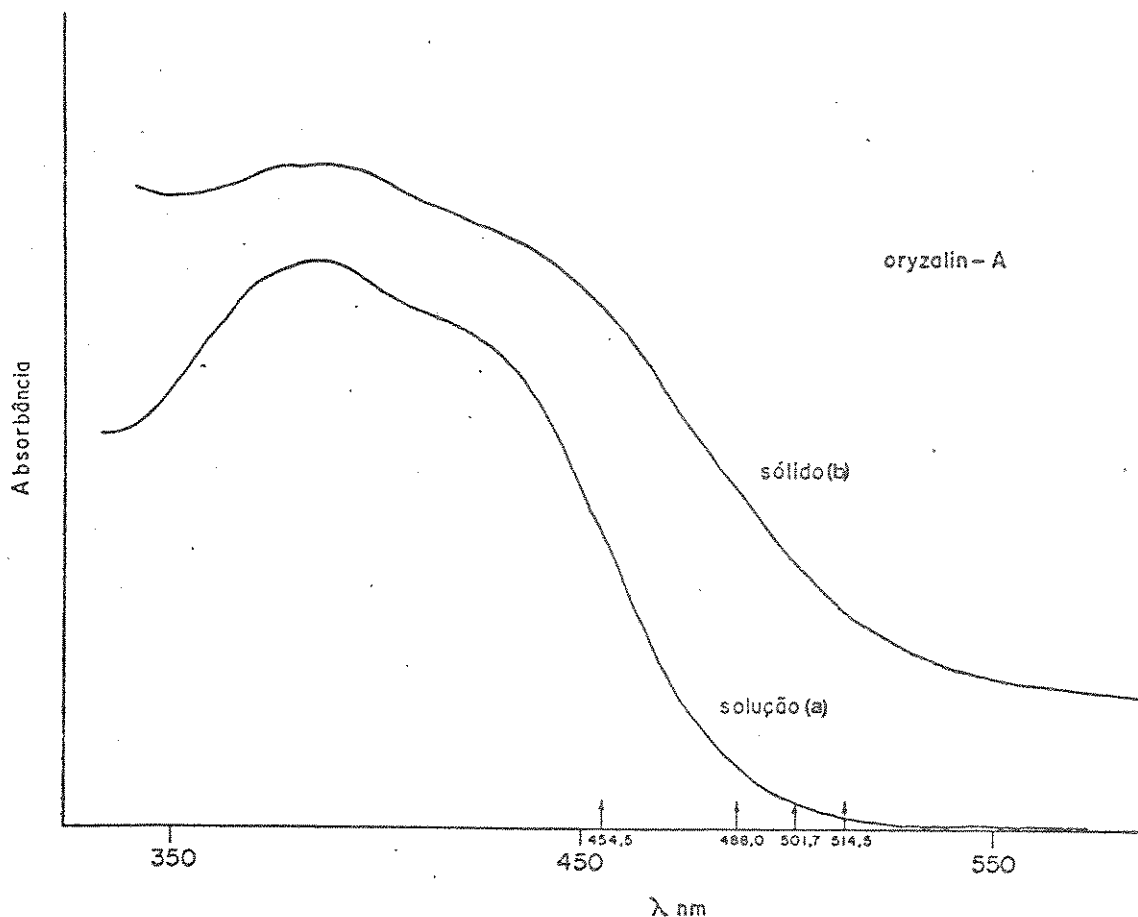


Fig.19: Espectros eletrônicos do derivado A, (a) CH_2Cl_2 , e (b) pastilha de KBr.

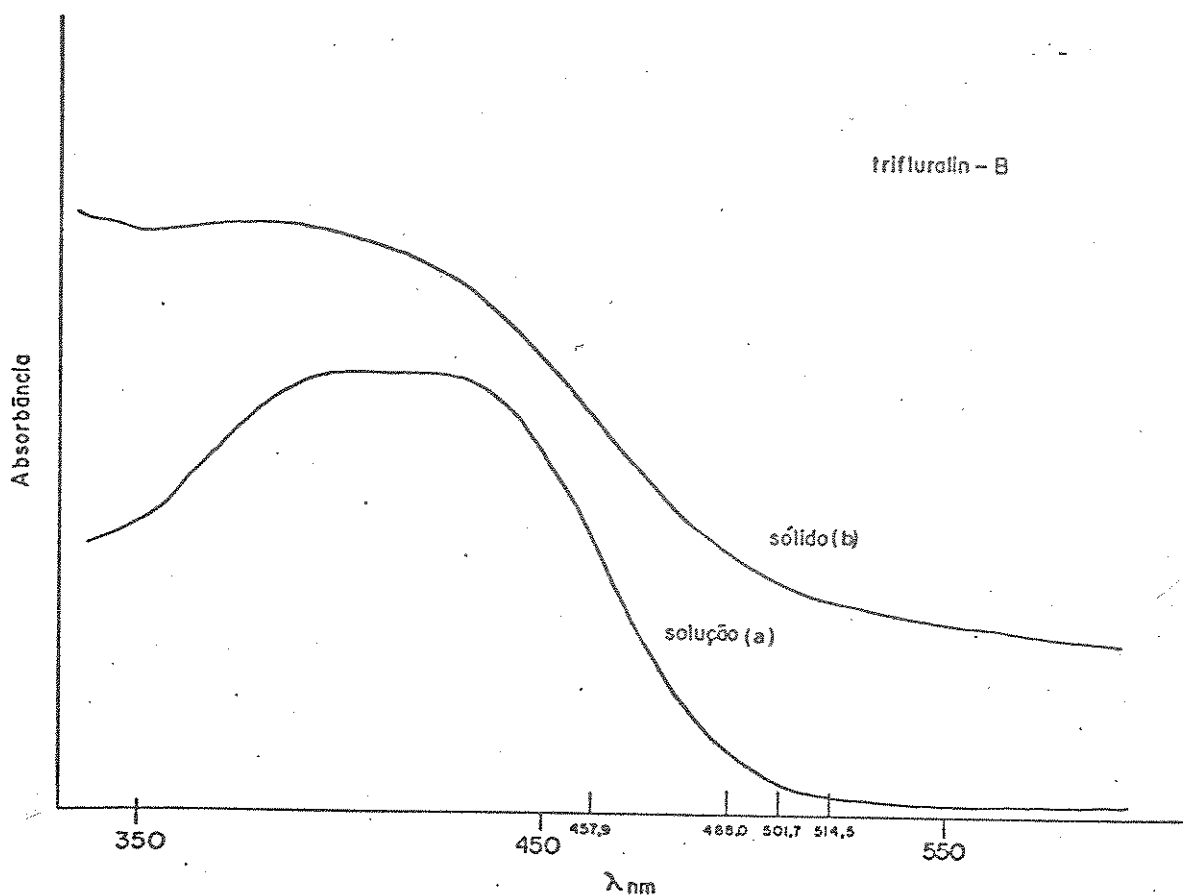


Fig.20: Espectros eletrônicos do derivado B, (a) CH_2Cl_2 e (b) pastilha de KBr

Alguns derivados nitroaromáticos possuem bandas de absorção nesta região espectral, sendo as mesmas atribuídas à transições do tipo transferência de carga do nitrogênio amínico para o anel aromático e o grupo nitro, através da nuvem π (37). Na Tabela 3 são apresentados os valores do máximo de absorção da banda situada na região de 350 - 420 nm para alguns destes sistemas aromáticos.

Tabela 3: Valores do máximo de absorção para a região de 350 - 420 nm.

Composto	λ máx. (nm)	ν máx. (cm^{-1})
I- nitrobenzeno(77)	345	28986
II- o-nitroanilina(77)	378	26455
III- 2,6 dinitroanilina(77)	408	24510
IV- N,N dimetil 2,6 dinitroanilina(37)	410	24390
V- N,N dietil 2,6 dinitroanilina(37)	413	24213
VI- Oryzalin (A)	415 e 386	24096 e 25907
VII- Trifluralin (B)	419 e 391	23866 e 25575
VIII- 2,4,6 trinitroanilina(77)	395	25316
IX- o-nitrofenolato(39)	416,5	24010

A delocalização eletrônica nestes sistemas aromáticos pode ser visualizada através das estruturas mesoméricas representativas do movimento dos elétrons em moléculas com ligações conjugadas(78), como mostra a Figura 21.

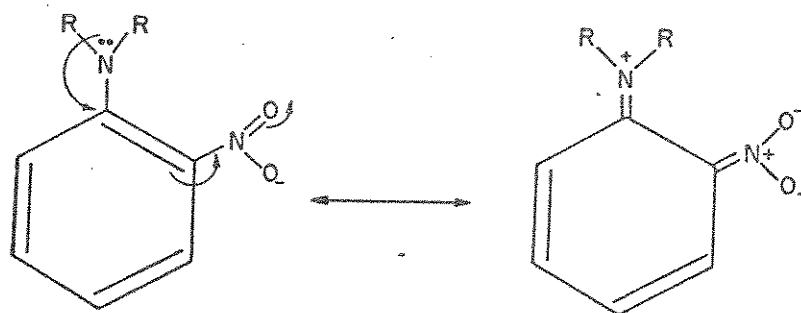


Fig. 21: Representação esquemática das estruturas mesoméricas.

Nestas moléculas, excetuando-se o nitrobenzeno e o o-nitrofenolato, o orbital atômico 2pz do nitrogênio amínico está orientado perpendicularmente ao plano da molécula, fato este que permite sua interação com o sistema de orbitais π do anel aromático que, por sua vez, interage com o orbital 2pz do nitrogênio do grupo nitro(37). Logo, o processo de transferência de carga ocorre entre o orbital atômico 2pz(π) do nitrogênio e os orbitais π do anel benzênico. Estas afirmações estão de acordo com os resultados teóricos obtidos por Milleflori para a 2,6 dinitroanilina, onde foi determinada a contribuição dos grupos nitro na configuração de transferência de carga(79).

Quando a análise é feita para as moléculas substituídas [IV-VII], o processo de transferência de carga pode ser afetado pelos substituintes que, por sua vez, podem causar impedimento estérico e, desta forma, provocar desvios na coplanaridade dos grupos nitro ou, ainda, causar alterações na estrutura eletrônica da molécula, mediante hiperconjugação, caso estes substituintes sejam radicais alquila(37), (Tabela 4).

Tabela 4: Deslocamentos do máximo de absorção de acordo com os substituintes no nitrogênio amínico.

Molécula	Substituinte	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
II	- - - -	---
IV	metila	120
V	etila	297
VI	propila	414
VII	propila	644

De acordo com os dados das Tabelas 3 e 4, observa-se apenas um pequeno deslocamento do máximo de absorção para estas moléculas em função dos substituintes, quando comparadas com a molécula II, não substituída. Este fato sugere que as energias relativas dos orbitais $2p_z$, e π são modificadas muito pouco, e a delocalização eletrônica deve ser mantida(37).

Estes resultados mostram ainda que, a medida que o volume dos substituintes aumenta e, conseqüentemente, o impedimento estérico, a perturbação causada pelos mesmos acarreta um maior desvio da coplanaridade entre os grupos nitro e o anel aromático. Portanto é observado um maior deslocamento batocrômico para os derivados A e B. Devemos, ainda, levar em consideração, a presença dos outros substituintes no anel, SO_2NH_2 (A) e CF_3 (B), que podem eventualmente contribuir para este deslocamento.

Com relação à banda observada em 386 nm(A) e 391 nm(B), não podemos atribuir a que tipo de transição está associada, visto que as demais moléculas apresentam apenas uma banda nesta região. Provavelmente, as mesmas devem-se à transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático, perturbadas pelos substituintes que não participam do processo de transferência de carga, pois estes substituintes estão na posição para, em relação ao nitrogênio amínico. Efeitos eletroatrativos por parte destes substituintes podem, ainda, ser esperados. Para estes dois tipos de transições, os estados excitados correspondentes às mesmas devem, possuir energias próximas, uma vez que, praticamente, não se observa uma nítida separação entre as bandas.

Alguns autores têm tentado correlacionar deslocamentos ocorridos pelo efeito de solvente com o tipo de transição envolvida. Admitem os mesmos que há uma estabilização do estado excitado, devido a uma

vizinhança polar, em termos do aumento no momento de dipolo da molécula, decorrente de uma transição permitida (80 - 82). Entretanto, para os compostos A e B estudados, não foram observados deslocamentos das bandas em função dos solventes empregados (acetona, metanol, clorofórmio e diclorometano) (Figura 22), o que sugere que não esteja ocorrendo uma maior estabilização de um possível estado excitado, envolvendo uma configuração que tenha grande participação de uma forma de ressonância polar.

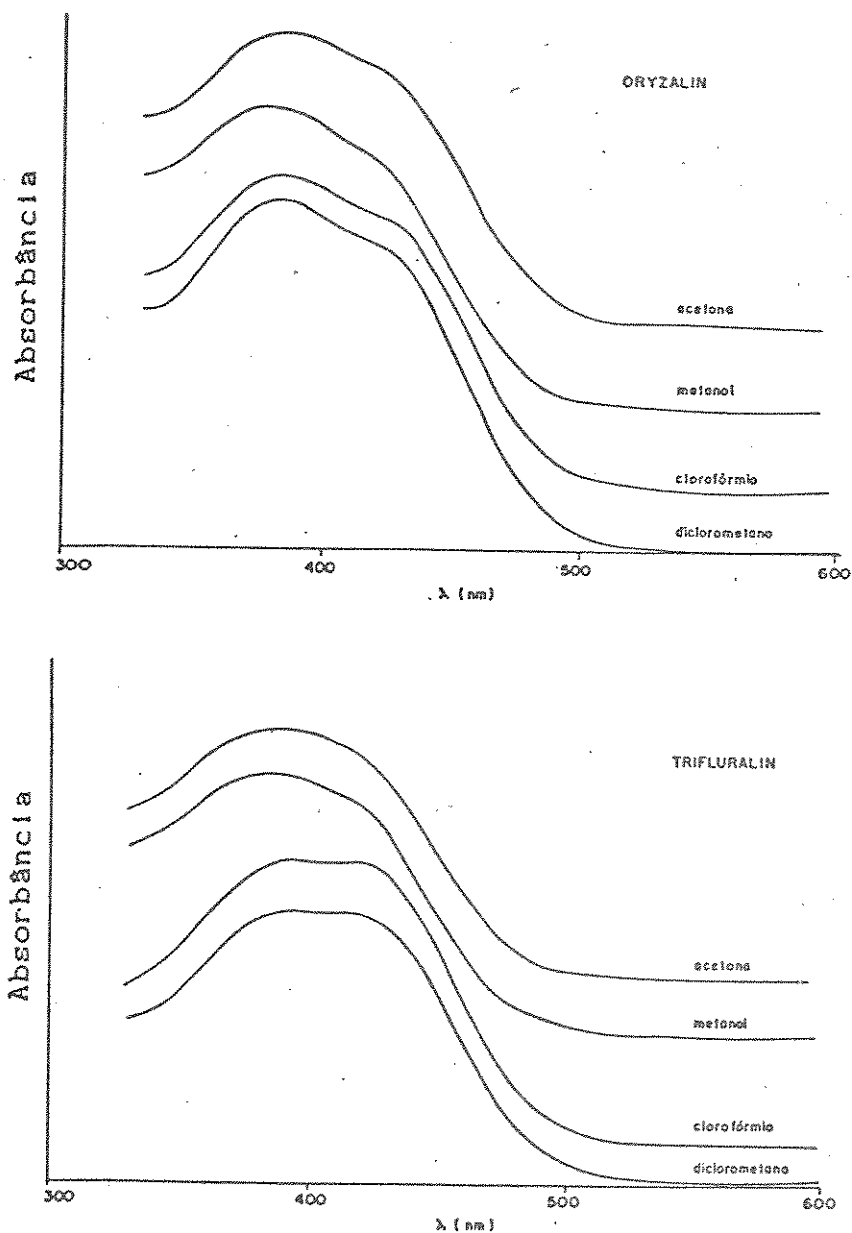


Fig.22: Espectros eletrônicos de A e B nos vários solventes.

Em princípio, a realização de cálculos de orbitais moleculares permitiria o acesso às energias dos diferentes estados excitados, em relação ao nível fundamental tomado como origem das intensidades. Todavia, aqui também a falta de parâmetros estruturais pode ser importante, embora pudéssemos trabalhar com a hipótese de um sistema conjugado plano, mesmo que a molécula real não o fosse, desde que pertencesse a um grupo pontual, sub-grupo do grupo utilizado para os cálculos. Neste caso, a atribuição das simetrias dos orbitais moleculares não seria afetada por esta aproximação. Por exemplo: C_2 como sub-grupo de C_{2v} .

6.3 - ESPECTROS RAMAN PRÉ-RESSONANTES

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os espectros Raman Pré-ressonantes para os compostos A e B, respectivamente. Estes espectros são praticamente dominados por uma banda na região de 1350 cm^{-1} , que apresenta uma dependência com a radiação de excitação sofrendo, assim, uma intensificação à medida que caminhamos para o primeiro máximo de absorção.

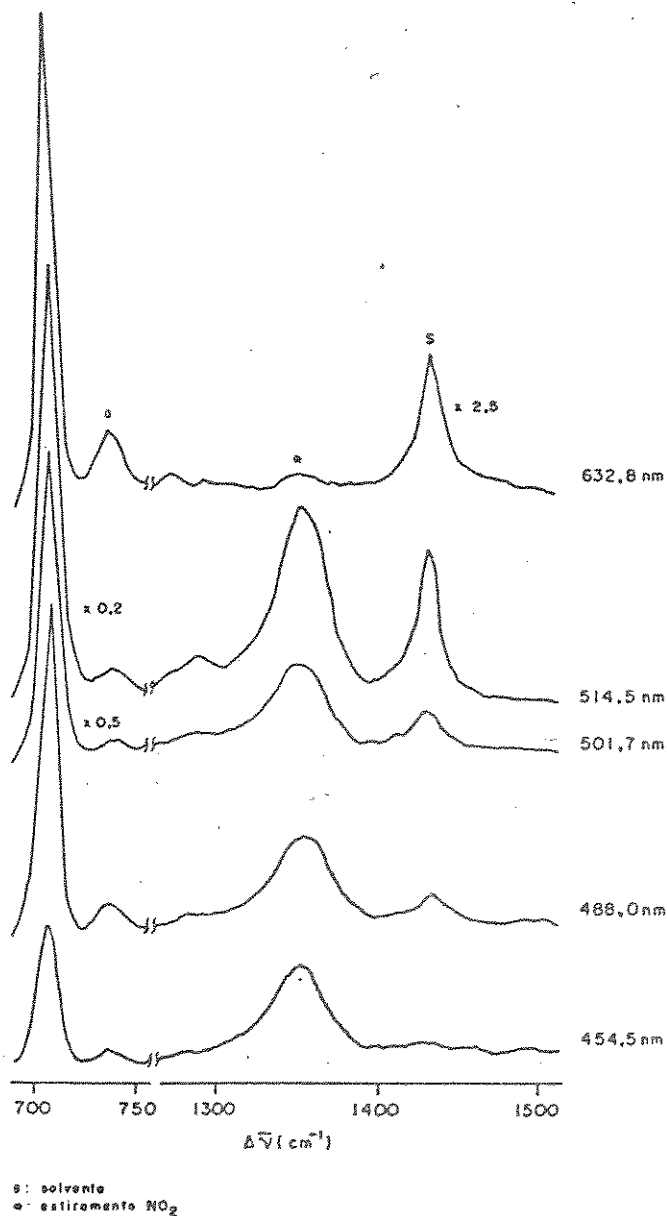


Fig. 23: Espectro Raman Pré-Ressonante do derivado A.

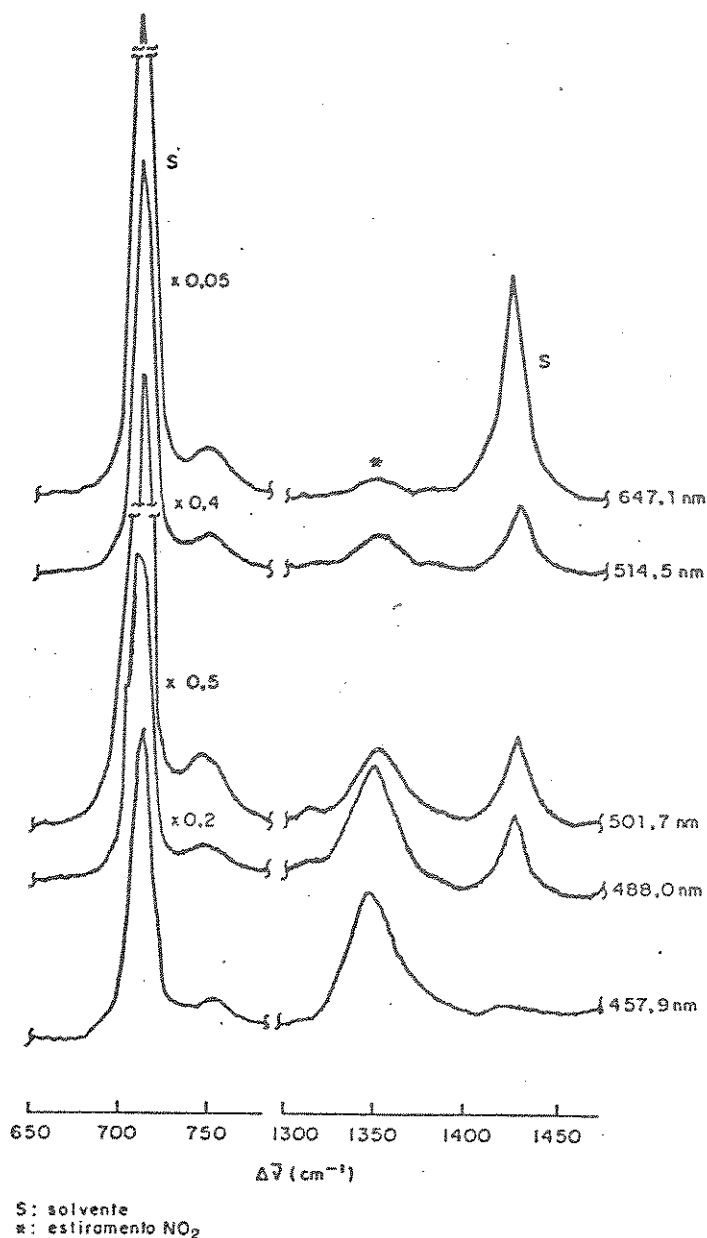


Fig. 24: Espectro Raman Pré-Ressonante do derivado B

Podemos, à princípio, associar esta banda Raman situada em $1342 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ (A) e $1347 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (B), ao modo vibracional com participação do estiramento simétrico NO₂, de acordo com a atribuição feita em 6.2 .

Esta banda tem como característica principal, o fato de ser larga, o que sugere, à princípio, que seja devida a mais de um modo vibracional. Este alargamento deve também ser creditado, em parte, ao fato de

trabalharmos em solução, onde geralmente não é possível a separação de bandas que estejam muito próximas (superposição).

Os espectros apresentados nas Figuras 23 e 24, mostram que à medida que a radiação de excitação caminha em direção à região de maior energia, portanto mais próxima do primeiro máximo de absorção, esta banda sofre variações de intensidade de forma não linear. Esta não linearidade reflete a crescente influência do denominador da expressão da polarizabilidade (equação 15) e sua dependência com a frequência de excitação.

As tabelas 5 e 6 mostram os valores de intensidade relativa em função da frequência de excitação para os derivados A e B.

Tabela 5: Intensidade relativa (I_r) em função da linha de excitação para Oryzalin (A).

λ_0 (nm)	ν_0 [cm^{-1}]	$I_r(11342/1704)$	$\ln(I_r/I_r501,7)^*$
454,5	[22002]	2,68	7,2
488,0	[20492]	0,71	1,9
501,7	[19932]	0,37	1,0
514,5	[19436]	0,25	0,7
632,8	[15803]	0,03	0,08

* \ln : Intensidade normalizada.

Tabela 6: Intensidade relativa(Ir) em função da linha de excitação para o Trifluralin(B).

λ_0 (nm)	ν [cm ⁻¹]	Ir(I1347/I704)	ln(Ir/Ir501,7)*
457,9	[21839]	1,90	10,0
488,0	[20492]	0,32	1,7
501,7	[19932]	0,19	1,0
514,5	[19436]	0,13	0,7
647,1	[15454]	0,01	0,05

* ln: Intensidade normalizada.

Observa-se através dos valores de intensidade relativa, que para o derivado B a intensificação é maior que para o derivado A. Estas diferenças de intensidade podem ser devidas ao diferente comportamento das espécies A e B em termos do espalhamento da radiação. Esta propriedade é uma característica intrínseca de cada espécie química e, em geral substâncias com as mesmas características químicas podem apresentar poder de espalhamento completamente diferente.

Devido às próprias diferenças existentes entre os dois sistemas em estudo, particularmente aquelas associadas ao comportamento de ambos frente ao espalhamento, a intensificação da banda em função da radiação de excitação pode se manifestar diferentemente para cada um dos sistemas estudados.

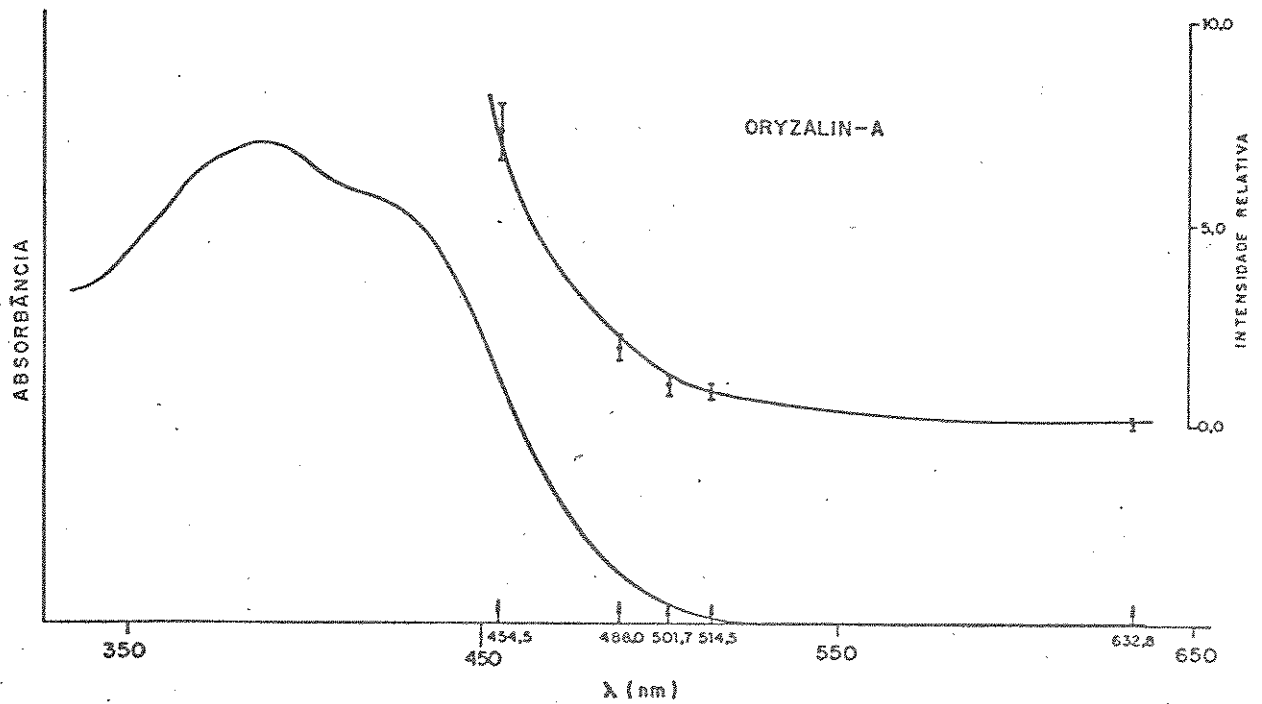


Fig.25: Intensidade Relativa em função da linha de excitação. Derivado A

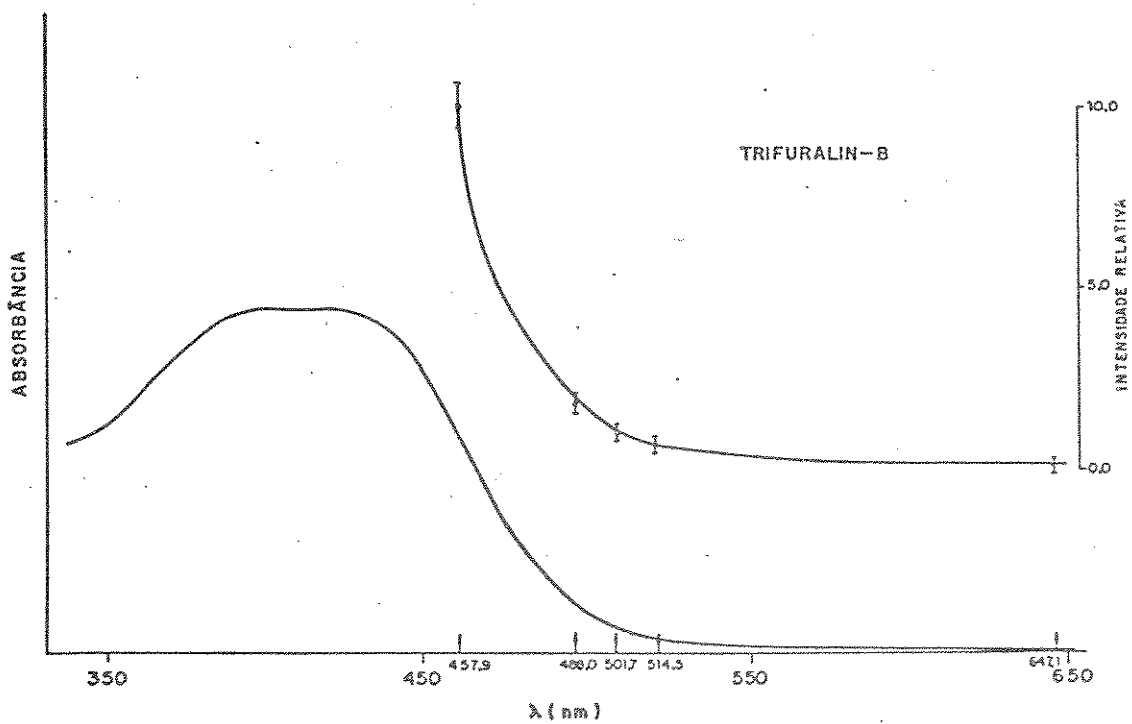


Fig.26: Intensidade Relativa em função da linha de excitação. Derivado B

Uma diferença importante entre os espectros Raman Pré-ressonantes, para estes derivados, é que apenas o espectro do derivado B mostra a banda situada em 800 cm^{-1} sendo ligeiramente intensificada. Esta intensificação, entretanto, não acompanha a tendência observada para a banda em 1347 cm^{-1} .

Baseando-se nos aspectos teóricos anteriormente abordados, podemos afirmar que as bandas situadas em 1342 cm^{-1} (A) e 1347 cm^{-1} (B) estão associadas aos modos vibracionais do cromóforo destas moléculas, e que os mesmos possuem grande contribuição do estiramento simétrico NO_2 visto que a banda Raman associada a este modo vibracional sofre intensificação na região de pré-ressonância.

Como pôde ser observado nos espectros Pré-ressonantes, somente a banda situada na região de 1350 cm^{-1} exibe intensificação. Este fato talvez possa ser entendido utilizando-se as idéias de Tsuboi, que argumenta que as coordenadas envolvidas na conversão da molécula do seu estado fundamental para a geometria do estado excitado são as que apresentam maior intensificação na ressonância(55).

Outro aspecto que deve ser aqui ressaltado, é que outros modos vibracionais podem estar contidos no "envelope" vibrônico destas transições, o que pode, parcialmente, explicar porque nenhuma estrutura vibrônica foi resolvida espectroscopicamente.

Um resultado interessante que pode, ainda, ser retirado destas experiências, é que não foi observada - na região de 2700 cm^{-1} (2×1350) - a presença de harmônicos, o que, indica, de certa maneira, que os "overlaps" de Franck-Condon não são apreciavelmente grandes.

6.4 - PERFIL DE EXCITAÇÃO E MECANISMO DE INTENSIFICAÇÃO

O perfil de excitação, isto é, a variação da intensidade das bandas Raman em função da frequência de excitação, pode nos dar informações sobre a origem do fenômeno de ressonância e, ainda, fornecer dados importantes sobre o mecanismo de intensificação, conforme mostramos no capítulo 2. Este perfil de excitação pode ser predito teoricamente utilizando-se expressões analíticas desenvolvidas por vários autores, entre eles: Shorygin(1), Albrecht(40) e Lippincotte Chao(4), aplicáveis na situação de Pré-ressonância. Basicamente, tais expressões relacionam a intensidade Raman com ν_0 : frequência de excitação, $\Delta\nu$ ou ν : frequência da banda Raman e ν_e : frequência associada ao estado intermediário ressonante.

Na Tabela 9, são apresentadas as expressões comumente utilizadas nestes cálculos.

	Expressão
Shorygin	$f_A = \frac{\nu^2[\nu_e^2 + \nu_0^2]}{(\nu_e^2 - \nu_0^2)^2} \quad f_B = \frac{\nu^2 \cdot \nu_e}{[\nu^2 - \nu_0^2]}$
Albrecht	$F_A = \frac{\nu^2[\nu_e^2 + \nu_0^2]}{(\nu_e^2 - \nu_0^2)^2} \quad F_B = \frac{2\nu^2[\nu_e \nu_s + \nu_0^2]}{[\nu_e^2 - \nu_0^2][\nu_s^2 - \nu_0^2]}$
Lippincot	
e	$I \propto \frac{[\nu_0 - \Delta\nu]^4 [2\nu_e]^2}{[\nu_e^2 - \nu_0^2]^2}$
Chao	

Tabela 7: Expressões analíticas da dependência da intensidade com a frequência de excitação segundo vários autores.

Estas expressões mostram que os parâmetros f_A e F_A , de acordo com a teoria semiclássica de Shorygin(1) e a teoria mecânico-quântica de Albrecht(2), respectivamente, são idênticos e estão associados a um mecanismo de intensificação, onde há a participação de apenas um estado excitado ressonante. Já os parâmetros f_B e F_B , diferem entre si pelo fato da teoria de Albrecht levar em conta a participação de dois estados excitados, acoplados vibronicamente no fenômeno de ressonância, ao passo que a de Shorygin leva em consideração apenas os níveis vibrônicos de apenas um estado excitado ressonante.

Os perfis de excitação experimentais para os derivados estudados, A e B, foram comparados com os perfis calculados através das expressões acima, com o intuito de se verificar, para os casos aqui estudados, em que medida os resultados experimentais concordaram com os valores preditos por tais teorias.

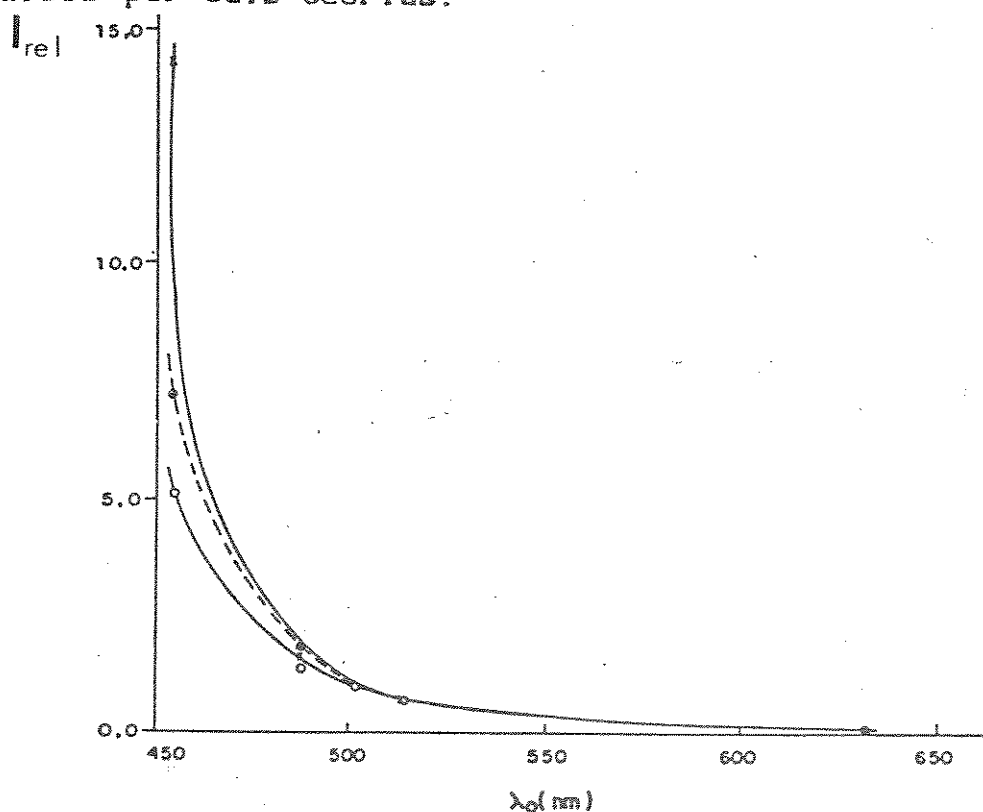


Fig. 27: Perfis de excitação experimental(---) e calculado: 386 nm(o) e 415 nm (x). Derivado A.

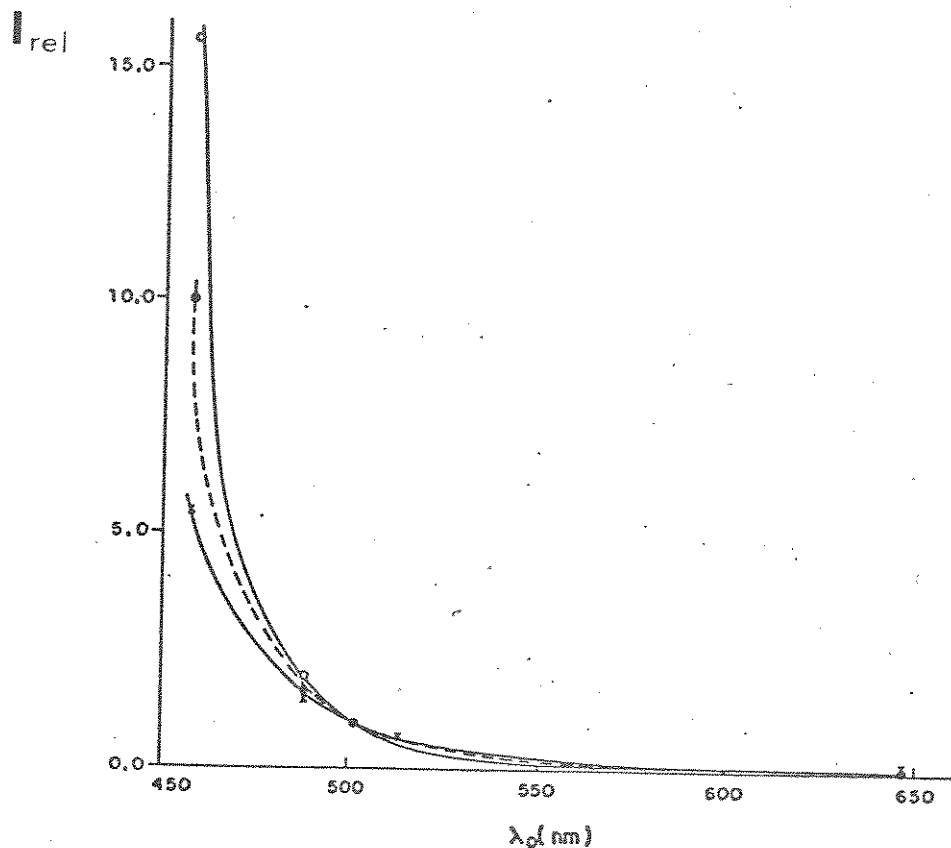


Fig.28: Perfis de excitação experimental(---) e calculado: 391 nm(x) e 418 nm(o). Derivado B.

Nas figuras 27 e 28, mostramos o comportamento observado para os perfis experimental e calculado, de acordo com Albrecht, para a situação onde apenas um estado excitado participa do mecanismo de ressonância.

Nestes casos, comparamos o comportamento do parâmetro F_A^2 calculado para os dois estados excitados associados aos máximos de absorção observados em 386 nm e 415 nm (A) e, 391 nm e 418 (B). O perfil calculado, entretanto, não representa de maneira adequada o perfil experimental tendo como ponto determinante do comportamento, os resultados para a radiação de mais alta energia: 454,5 nm(A) e 457,9 nm(B). Os valores calculados para estas radiações mostram grandes diferenças em relação ao valor da intensidade experimental (Tabela 8).

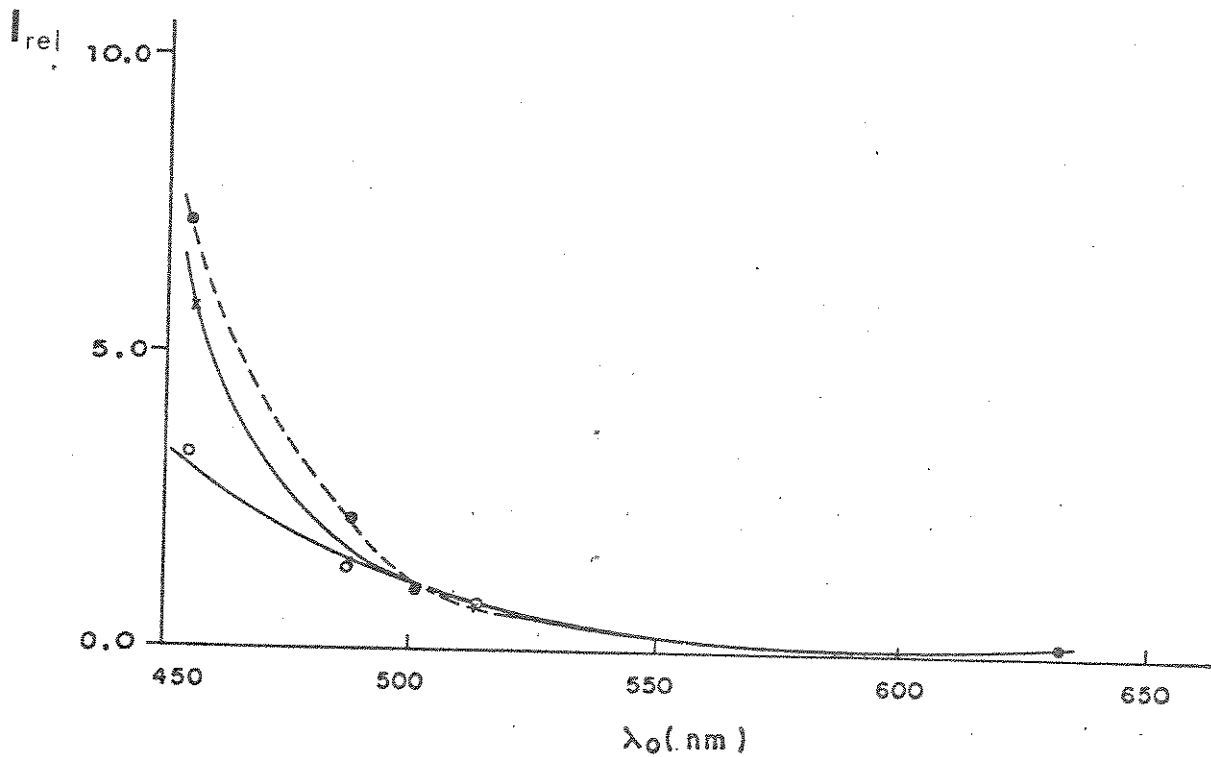


Fig.29: Perfis de excitação calculados pela expressão de Lippincott, para o derivado A. - 386 nm (o) e 415 nm (x); experimental (---)

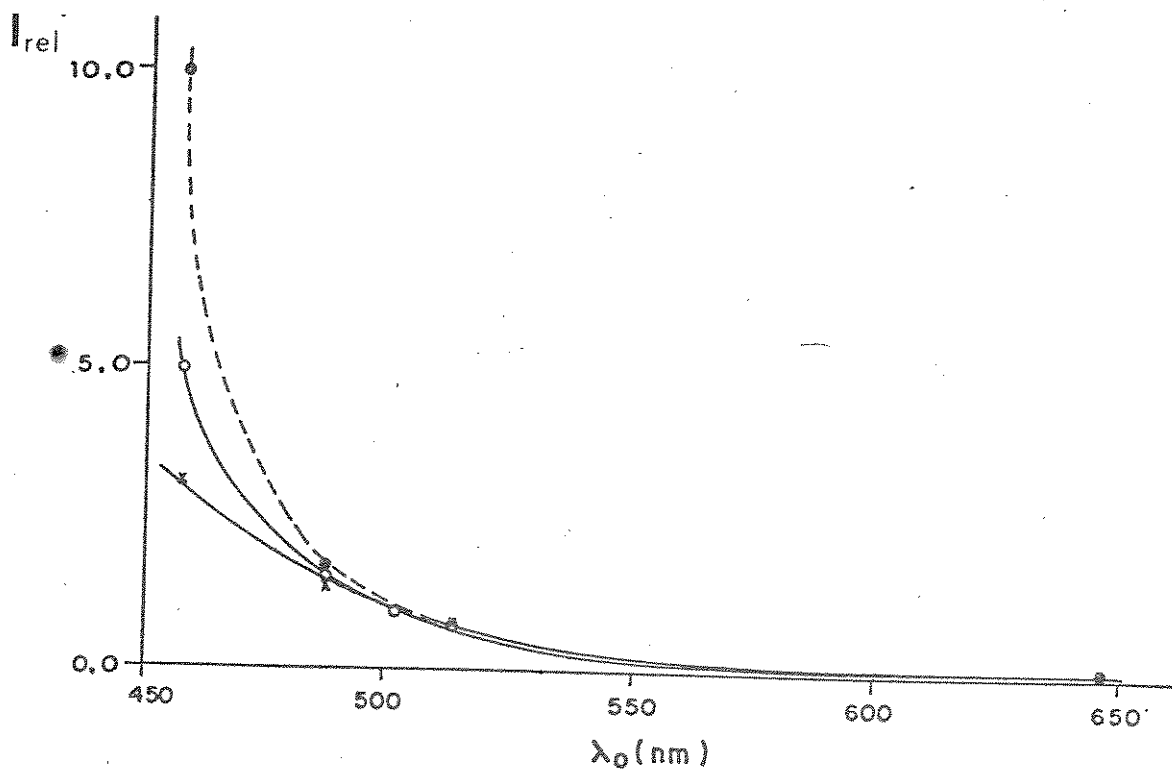


Fig.30: Perfis de excitação calculados pela expressão de Lippincott, para o derivado B. - 391 nm (x) e 418 nm (o), experimental (---)

Logo, a partir destas observações, podemos dizer que, possivelmente, a participação individual destes dois estados no mecanismo de intensificação, não é, neste caso, a melhor maneira de se explicar o comportamento do perfil experimental. Esta situação é também evidenciada pelos resultados do perfil calculado segundo a expressão de Lippincott (52), representado nas figuras 29 e 30.

Tabela 8: Parâmetro F_A^2 calculado para os dois máximos de absorção.

$\lambda_{exc.} (nm)$	Oryzalin(A)			Trifluralin(B)			
	F_A^2 (1)	F_A^2 (2)	Ir	$\lambda_{exc.} (nm)$	F_A^2 (3)	F_A^2 (4)	Ir
454,5	5,1	14,3	7,2	457,9	5,5	15,6	10,0
488,0	1,4	1,7	1,9	488,0	1,6	2,0	1,7
501,7	1,0	1,0	1,0	501,7	1,0	1,0	1,0
514,5	0,7	0,7	0,8	514,5	0,8	0,7	0,7
632,8	0,1	0,07	0,1	647,1	0,1	0,06	0,05
1: 386 nm 2: 415 nm	3: 391 nm 4: 418 nm						

*: Os resultados foram normalizados para a radiação 501,7 nm.

Quando comparamos os resultados do perfil calculado através dos parâmetros F_B^2 e f_B^2 , Figuras 31 e 32, observamos que o comportamento deste, em termos do parâmetro de Albrecht, é bem próximo ao do perfil de excitação experimental. Por outro lado, o perfil descrito por f_B^2 , não se mostrou capaz de representar satisfatoriamente o comportamento da intensidade em função da radiação de excitação. Neste caso, parece bastante razoável sugerir-se que, no mecanismo de intensificação, está havendo participação de níveis vibrônicos não de um, mas de dois estados eletrônicos excitados.

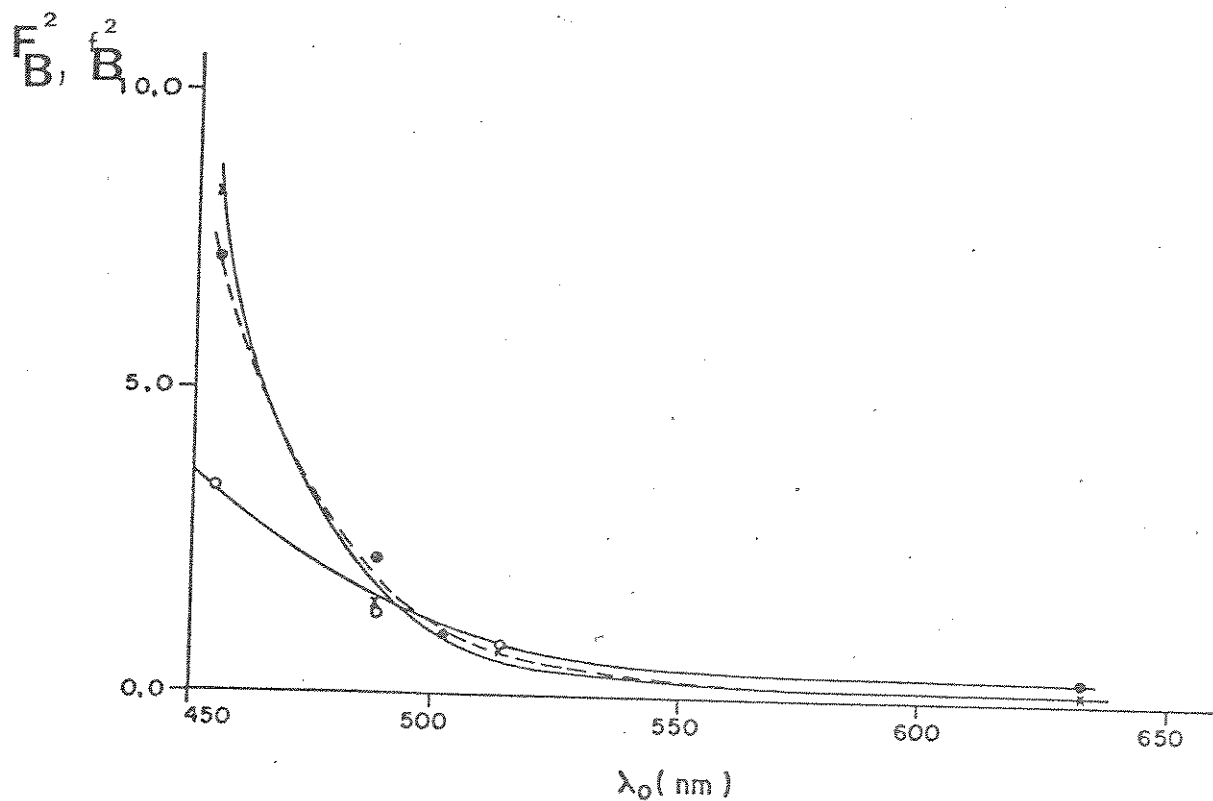


Fig.31: Perfis calculados através do parâmetro F_B^2 , de Albrecht(x) e f_B^2 , de Shorygin(o). Perfil experimental (---). Derivado A.

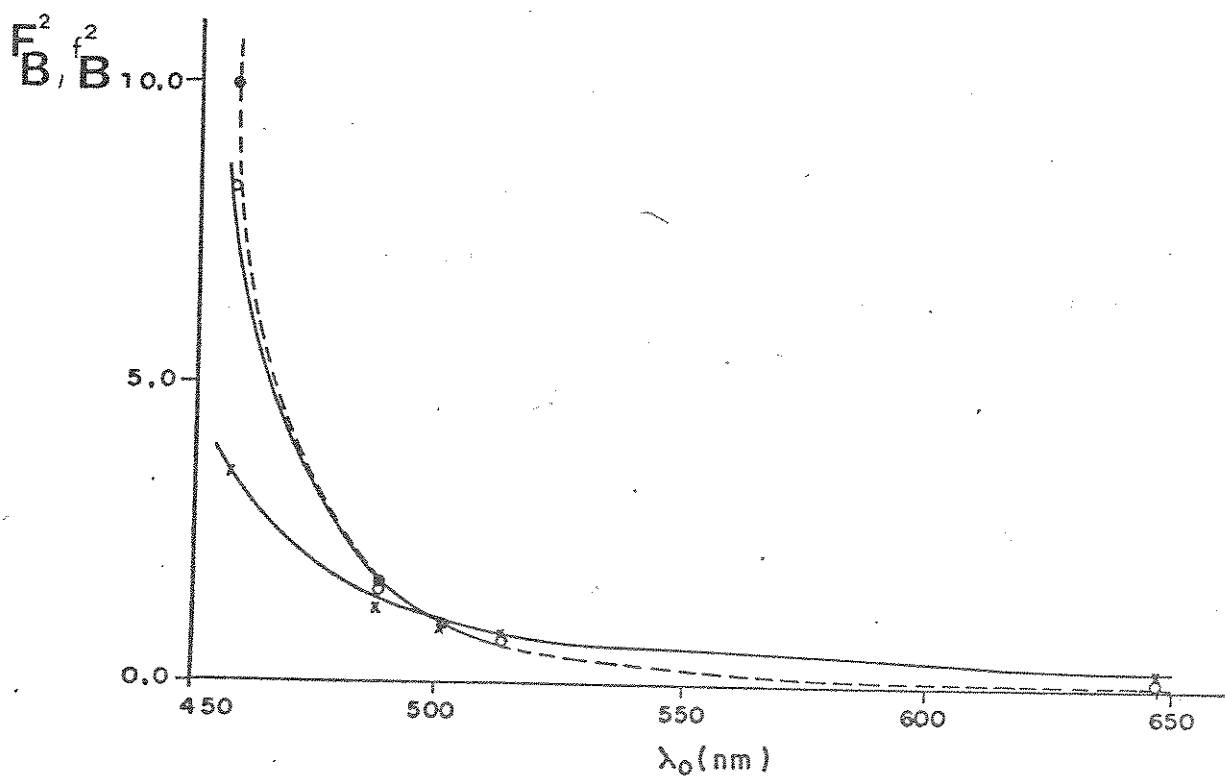


Fig.32: Perfis calculados através do parâmetro F_B^2 , de Albrecht(o) e f_B^2 , de Shorygin(x). Perfil experimental (---). Derivado B.

Estes resultados, por sua vez, vão ao encontro dos observados para o parâmetro F_B^2 , os quais possibilitaram dizer que os dois estados não deveriam participar, individualmente, do mecanismo de intensificação. Portanto, o comportamento dos perfis descritos pelo parâmetro F_B^2 representa, de forma bastante aceitável, o perfil experimental para a região estudada.

Os resultados para as moléculas A e B, estão em boa concordância com os obtidos para algumas moléculas nitroaromáticas, que também mostraram evidências de que o perfil experimental é bem representado pelos valores de F_B^2 (39).

Existem outras maneiras de se obter o perfil teórico utilizando-se o cálculo das integrais de "overlap" de Franck-Condon, para os estados fundamental e excitado. Tais cálculos utilizam, geralmente, o modelo de potencial harmônico unidimensional (83), e são computados através das relações de recorrência de Manneback (84). Entretanto, sua aplicação tem sido utilizada, na maioria dos casos, para uma situação de ressonância discreta. Pelo fato da parametrização do espectro eletrônico, sobretudo das grandezas δ e τ/hc , ter grande influência sobre os valores obtidos, ainda existe muita controvérsia com relação a estes resultados.

Em síntese, de acordo com estas considerações, parece-nos razoável admitir que o mecanismo de intensificação envolve, para os dois derivados, a participação de dois estados excitados, associados aos máximos de absorção observados, sendo que os mesmos, no processo de ressonância, devem estar acoplados vibronicamente pelo modo (ou modos) vibracional intensificado.

7 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram discutidos alguns aspectos teóricos gerais, bem como condições experimentais que envolvem o Efeito Raman na região de Pré-ressonância.

São enumeradas a seguir, as conclusões mais importantes:

- a banda intensificada, situada na região de $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, para os derivados A e B, é devida ao modo vibracional com grande contribuição do estiramento simétrico NO_2 ;
- de acordo com os resultados dos espectros na região estudada (pré-ressonância), fica evidenciado que o grupo NO_2 participa do cromóforo destas moléculas, uma vez que o modo vibracional associado a este grupo sofre intensificação quando a frequência de excitação se aproxima do primeiro máximo de absorção ($\sim 420 \text{ nm}$);
- o comportamento dos perfis de excitação calculados, de acordo com as várias teorias empregadas, mostra que as predições teóricas de Albrecht permitem explicar de maneira mais adequada o comportamento dos perfis experimentais e, ainda, que o mecanismo de intensificação, neste caso, envolve a participação de dois estados eletrônicos excitados;

- que a Espectroscopia Raman Ressonante fazendo intervir os níveis eletrônicos delocalizados da molécula, faz com que os modos normais característicos de grupos que não participam, ou que participam pouco, na delocalização eletrônica não sejam ativos;

- a grande seletividade da técnica Raman Ressonante também foi observada para os sistemas estudados onde, apesar da quantidade de moléculas de solvente ser muito superior que a do soluto, o efeito da ressonância faz com que as suas bandas sejam mais intensas que as do solvente;

8 - TRABALHOS FUTUROS

Os resultados decorrentes dessa tese ensejam os seguintes trabalhos futuros:

- realização de cálculos de orbitais moleculares visando uma interpretação mais detalhada das transições eletrônicas em termos da simetria dos orbitais envolvidos;

- medidas de polarização para a banda que sofreu intensificação, em função da radiação de excitação; o valor de ρ é importante para o conhecimento da participação dos componentes do tensor de polarizabilidade;

- graças à grande intensificação observada, os dados desta tese podem ser utilizados para o estabelecimento de um método analítico visando a determinação de pequenas quantidades dos herbicidas estudados. Neste caso, pode-se prever que o acoplamento das técnicas Raman Ressonante e FIA (Flow Injection Analysis) pode ser de grande interesse e, partindo-se dos dados de intensificação observados, talvez, seja possível detectar concentrações da ordem de 10^{-6} - 10^{-8} M;

- resultados preliminares, por nós obtidos, mostram que o Trifluralin (B) pode ser ocluído na cavidade da β -ciclodextrina, formando um composto de oclusão estável. A partir daí poderão ser estudadas as modificações

ocorridas no espectro Raman de Ressonância do cromóforo, quando fixado, podendo ser retirado o máximo de informações sobre a estrutura da molécula colorida no interior destas cavidades hidrofóbicas.

9 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - P.P. Shorygin, Pure Appl. Chem.; 4,87(1962)
- 2 - A.C. Albrecht, J. Chem. Phys.; 34,1476(1961)
- 3 - W.L. Peticolas, B.B. Johnson, Ann. Rev. Phys. Chem.; 27,465(1967)
- 4 - R. S. Chao, E. R. Lippincott, Appl. Spectrosc.; 30,270(1976)
- 5 - R.J.H. Clark, J. Am. Chem. Soc.; 103,6593(1981)
- 6 - S.P.S. Porto, D.L. Wood, J. Opt. Soc. Am.; 52(3),251(1962)
- 7 - W.Holzer, W.F.Murphy, H.J.Bernstein, J. Chem. Phys.; 52,399(1970)
- 8 - R. J. Clark in "Advances of Infrared and Raman Spectroscopy"vol.1
1975 pg.143
- 9 - R.J.H. Clark, T.J. Dines, Chem.Phys.; 70,269(1982)
- 10 - H. Hamaguchi, T. Simanouchi, Chem. Phys. Lett.; 38,370(1976)
- 11 - P. Stein, V. Miskowski, W. H. Woodruff, J. P. Griffin, K. G. Werner, B. P. Gaber, T. G. Spiro, J. Chem. Phys.; 64,2159(1976)
- 12 - R.J.H. Clark, L.T.H. Ferris, Inorg. Chem.; 20,2759(1981)
- 13 - O.L.Alves, N.C.Vitorge, C.Sourissau, Nouv. J. Chimie; 7,231(1983)
- 14 - N. Ohta, M. Ito, Chem. Phys.; 24,175(1977)
- 15 - M. Iijima, Y. Udagawa, K. Kaya, M. Ito, Chem. Phys.; 9,229(1975)
- 16 - M. Pawlikowski, M.Z. Zglerski, Chem. Phys. Lett.; 48,201(1977)
- 17 - T.G. Spiro, T.C. Streckas, J. Am. Chem. Soc.; 96,338(1974)
- 18 - L.A.Nafie, M.Pézolet, W.L.Peticolas, Chem. Phys. Lett.; 20,563(1973)
- 19 - T.G. Spiro, Acc. Chem. Res.; 7,339(1974)
- 20 - T.G. Spiro, J.M. Burke, J. Am. Chem. Soc.; 98,5482(1976)
- 21 - P.M. Champion, I.C. Gunsalus, J. Am. Chem. Soc. 99,2000(1977)
- 22 - H.Fabian, A.Lau, W.Werncke, K.Lenz, Chem. Phys. Lett.; 48,607(1977)
- 23 - N.A.Marley, C.K.Mann, T.J.Vickers, Appl.Spectrosc.; 39,628(1985)

- 24 - R. J. Thibeau, L. V. Haverbeke, C. W. Brown, *Appl. Spectrosc.*; 32,92(1978)
- 25 - D.M. Thomas, *Appl. Spectrosc.*; 31,515(1977)
- 26 - J.F. Brazdil, E.B. Yeager, *J. Phys. Chem.*; 85,995(1981)
- 27 - J.F. Brazdil, E.B. Yeager, *J. Phys. Chem.*; 85,2194(1981)
- 28 - J.F. Brazdil, E.B. Yeager, *J. Phys. Chem.*; 85,1005(1981)
- 29 - P.P. Shorygin, *Russ. Chem. Rev.*; 47,907(1978)
- 30 - W. Kiefer, *Appl. Spectr.*; 28,115(1974)
- 31 - R.J.H. Clark, B. Stewart in "The Resonance Raman Effect - Review of Theory and of Applications in Inorganic Chemistry", *Structure and Bonding* vol.36 1976 pg.1
- 32 - J. Behringer in "Experimental Resonance Raman Spectroscopy"- *Specialist Periodical Reports*, vol.3 1975 pg.163
- 33 - H. Yamada, *Appl. Spectrosc.*; 17,227(1981)
- 34 - G.W. Probst in "Herbicides - Chemistry, Degradation and Mode of Action" vol.1 2nd. edition 1975 pg. 453
- 35 - *Herbicide Handbook of Weed Science of America* 3rd.ed. 1974 pg.286
- 36 - M.J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*; 86,4018(1964)
- 37 - V.Rehák,V.Kaderábek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 44,1613(1979)
- 38 - J.Majer,V.Kaderábek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 47,1100(1982)
- 39 - K. Kumar, P.R. Carey, *J. Chem. Phys.*; 63,3697(1975)
- 40 - A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*; 55,4438(1971)
- 41 - L.A. Woodward in "Raman Spectroscopy - Theory and Practice" H.A. Szymanski ed.,Plenum Press, New York vol.1 pg.1 1967
- 42 - Idem 41 pg.7
- 43 - J. Behringer in "Raman Spectroscopy - Theory and Practice" H.A. Szymanski ed.,Plenum Press, New York vol.1 1967 pg 168

- 44 - C. Sandorfy, "Electronic Spectra and Quantum Chemistry" Prentice - Hall, New Jersey 1964 pg. 96
- 45 - G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" Van Nostrand 1944 pg.501
- 46 - I.R.Batie in "Non Linear Raman Effects"- Vibrational Spectroscopy Modern Trends - A.J. Barnes and W.J. Orville-Thomas edts. Elsevier Scientific Publishing Company N. York 1977 pg. 21
- 47 - R. Cavagnat, J. C. Cornut, M. Couzi, G. Daleau, P. V. Houng, Appl. Spectrosc.; 32,500(1978)
- 48 - D.A. Long, "Raman Spectroscopy" - Mc Graw-Hill Book Company 1967 pg. 44
- 49 - E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, "Molecular Vibrations - Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra" Mc Graw-Hill Book Company 1955
- 50 - F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory" Wiley Interscience 2nd. edition 1971
- 51 - G. Turrell, "Infrared and Raman Spectra of Crystals" Academic Press 1972
- 52 - R. Chang, "Basic Principles of Spectroscopy"- Mc Graw-Hill Book Company Kogakusha Ltd. Tokyo pg.225 1971
- 53 - H.A. Kramers, W. Heisenberg, Z. Physik.; 31,681(1925)
- 54 - P.A. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A; 114,710(1927)
- 55 - W. Weisskopf, Z. Physik.; 85,451(1933)
- 56 - J.C. Slater "Quantum Theory of Matter" Mc Graw-Hill Book Company 2nd. edition 1968 pg. 378
- 57 - Y. Nishimura, A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy" Heyden and Son edts. vol 5 1979 pg. 217
- 58 - G. Herzberg, E. Teller, Z. Physik. Chem.; B21,410(1933)

- 59 - J. Tang, A.C. Albrecht in "Raman Spectroscopy-Theory and Practice
H.A. Szymanski ed. vol 2 1970 pg. 33
- 60 - J. Behringer in "Theories of Resonance Raman Scattering"- Molecu-
lar Spectroscopy - Specialist Periodical Report vol.2 pg.138
- 61 - R. Plus, M. Lutz, Spectrosc. Lett.; 7,133(1974)
- 62 - D.W. Collins, D.B. Fitcher, J. Chem. Phys.; 59,5714(1973)
- 63 - W. Kiefer, H.J. Bernstein, Appl. Spectrosc.; 25,609(1971)
- 64 - W. Kiefer, H.J. Bernstein, Appl. Spectrosc.; 25,500(1971)
- 65 - W.H. Woodruff, T.G. Spiro, Appl. Spectrosc.; 28,74(1974)
- 66 - J.A. Koningstein, B.F. Gatcher, J. Opt. Soc. America; 63,892(1973)
- 67 - Oswaldo L. Alves - comunicação pessoal
- 68 - D.F. Shriver, J.B.R. Dunn, Appl. Spectrosc.; 24,319(1974)
- 69 - T. Streckas, D. H. Adams, A. Packer, T. G. Spiro, Appl. Spectrosc.;
28,324(1974)
- 70 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordina-
tion Compounds" 3rd. edition Wiley-Interscience Publications
New York 1978 pg. 132
- 71 - Oswaldo L. Alves, comunicação pessoal
- 72 - Catálogo Merck-Uvasol
- 73 - Este programa foi cedido pelo Prof. Dr. Carlos Lenz, IF/UNICAMP
- 74 - G. Varsányi, "Vibrational Spectra of Benzene Derivates" Academic
Press 1969
- 75 - D. H. Whiffen, Spectrochim. Acta; 7,253(1955)
- 76 - J.J.P. Stewart, J.R. Bosco, W.R. Carter, Spectrochim. Acta; 42A,13(1986)
- 77 - É. Moharos, A.I. Kiss, Acta Chim. Acad. Sci. Hung.; 77,35(1973)
- 78 - J. Hine, "Physical Organic Chemistry" Mc Graw Hill Book Company
New York, 2nd edition pg 87

- 79 - S. Milleflori, G. Favini, A. Milleflori, D. Grasso, Spectrochim. Acta; 33A, 21 (1977)
- 80 - N.S. Bayliss, E.G. McRae, J. Phys. Chem.; 58, 1002 (1954)
- 81 - N.S. Bayliss, E.G. McRae, J. Phys. Chem.; 58, 1006 (1954)
- 82 - E.G. McRae, J. Phys. Chem.; 61, 562 (1957)
- 83 - R.J.H. Clark, B. Stewart, J. Am. Chem. Soc.; 103, 6593 (1981)
- 84 - C. Manneback, Physica; 17, 1001 (1951)

Apêndice 1: Desenvolvimento do tensor $\bar{\alpha}$ para o espalhamento Raman na região de Prê-Ressonância.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_{rk} \left\{ \frac{\langle m/Mi/rk \rangle \langle rk/Mj/n \rangle}{\nu_{rk} - \nu_n - \nu_0 + i\gamma_{rk}} + \frac{\langle m/Mj/rk \rangle \langle rk/Mi/n \rangle}{\nu_{rk} - \nu_m + \nu_0 + i\gamma_{rk}} \right\}$$

Para a região de prê-ressonância $\nu_0 \approx (\nu_{rk} - \nu_n)$ e $(\nu_{rk} - \nu_n) \approx (\nu_{rk} - \nu_m)$, negligenciando o termo de "damping" γ_{rk} , o denominador do segundo termo torna-se $\approx 2\nu_0$ e sua contribuição para o elemento de tensor é pequena, comparada ao primeiro termo. Logo podemos escrever:

$$(\alpha_{ij})_{gvl, gvo} = \frac{1}{h} \sum \frac{\langle gvl/Mi/rk \rangle \langle rk/Mj/gvo \rangle}{\nu_{rk} - \nu_{gvo} - \nu_0 + i\gamma_{rk}} \quad (1)$$

os estados vibracionais m e n são agora representados por $g\nu_0$ e gvl respectivamente, pois pertencem ao estado eletrônico fundamental g.

Usando a aproximação adiabática e a expansão de Herzberg-Teller, para as funções de onda representativas dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado, teremos:

$$\psi_{rk} = \psi_r(q, Q) \psi_k(Q) \quad \text{ou} \quad \psi_{rk} = |rk\rangle \quad (2)$$

q é a coordenada eletrônica e Q é a coordenada nuclear

$$\psi_r(q, Q) = \psi_r(q, Q=0) + \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q + \dots \quad (3)$$

Substituindo (3) nas (2) teremos:

$$\psi_{rk} = \psi_r \psi_k + \left(\frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \psi_k + \dots \quad (4)$$

$$\int \psi_g \psi_{vl} \text{Mi} \psi_r \psi_k + \int \psi_r \psi_{vl} \text{Mi} \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \cdot Q \cdot \psi_k$$

$$\int \psi_r \psi_k \text{Mj} \psi_g \psi_{vo} + \int \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} Q \cdot \psi_k \text{Mj} \psi_g \psi_{vo}$$

os quatro termos originados da expansão e da separação entre as integrais de overlap eletrônico e vibracional são:

$$X = \int \psi_g \text{Mi} \psi_r \cdot \int \psi_{vl} \psi_k$$

$$Y = \int \psi_g \text{Mi} \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \int \psi_{vl} Q \cdot \psi_k$$

$$Z = \int \psi_g \text{Mj} \psi_r \int \psi_k \psi_{vo}$$

$$T = \int \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \text{Mj} \psi_g \int \psi_k Q \cdot \psi_{vo}$$

realizando o produto indicado no numerador expandido temos:

$$(X + Y) \cdot (Z + T) = XZ + XT + YZ + YT$$

sendo:

$$XZ = \int \psi_g \text{Mi} \psi_r \cdot \int \psi_r \text{Mj} \psi_g \cdot \int \psi_{vl} \psi_k \int \psi_k \psi_{vo}$$

ou

$$\langle g/\text{Mi}/r \rangle \langle r/\text{Mj}/g \rangle \langle vl//k \rangle \langle k//vo \rangle$$

$$XT = \int \psi_g \text{Mi} \psi_r \int \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \text{Mj} \psi_g \int \psi_{vl} \cdot \psi_k \int \psi_k \cdot Q \cdot \psi_{vo}$$

ou

$$\langle g/\text{Mi}/r \rangle \langle \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} / \text{Mj}/g \rangle \langle vl//k \rangle \langle k/Q/vo \rangle$$

$$YZ = \int \psi_g \text{Mi} \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \int \psi_r \text{Mj} \psi_g \int \psi_{vl} \cdot Q \cdot \psi_k \int \psi_k \cdot \psi_{vo}$$

ou

$$\langle g/\text{Mi}/\frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \rangle \langle r/\text{Mj}/g \rangle \langle vl/Q/k \rangle \langle k//vo \rangle$$

$$YT = \int \psi_g^{Mi} \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \int \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} Mj \psi_g \int \psi_{vi} \cdot Q \cdot \psi_k \int \psi_k \cdot Q \cdot \psi_{vo}$$

ou

$$\langle g/Mi / \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} / Mj/g \rangle \langle vl/Q/k \rangle \langle k/Q/vo \rangle$$

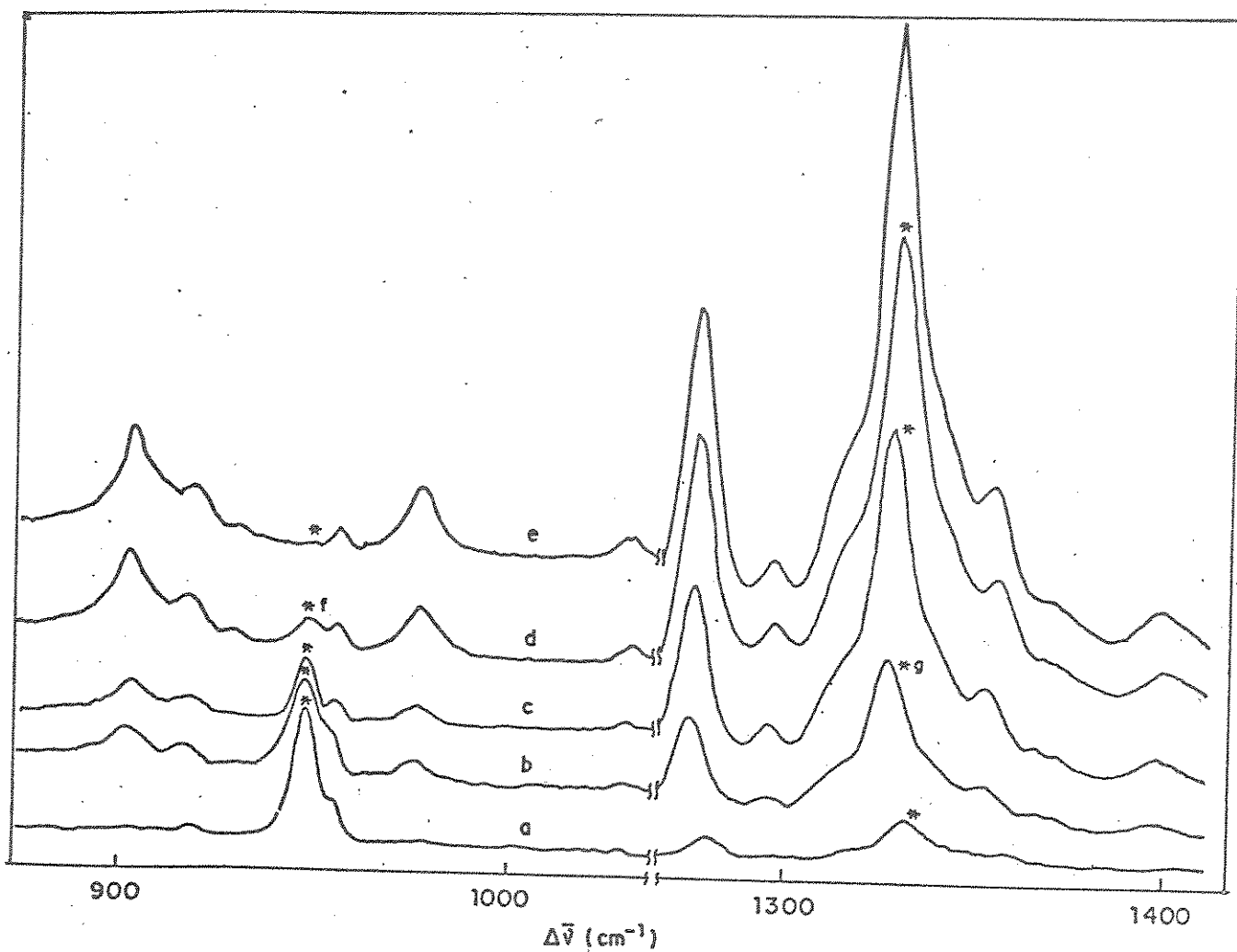
Portanto agora a equação(1) torna-se:

$$(\alpha_{ij})_{vl,vo} = \frac{1}{h} \left[\langle g/Mi/r \rangle \langle r/Mj/g \rangle \sum_k \frac{\langle vl//k \rangle \langle k//vo \rangle}{v_{rk}^{-v} gvo^{-v} o^{-v} + i\gamma_{rk}} + \right.$$

$$\langle g/Mi/r \rangle \langle \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} / Mi/g \rangle \sum_k \frac{\langle vl//k \rangle \langle k/Q/vo \rangle}{v_{rk}^{-v} gvo^{-v} o^{-v} + i\gamma_{rk}} +$$

$$\langle g/Mi / \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \rangle \langle r/Mj/g \rangle \sum_k \frac{\langle vl/Q/k \rangle \langle k//vo \rangle}{v_{rk}^{-v} gvo^{-v} o^{-v} + i\gamma_{rk}} +$$

$$\left. \frac{g/Mi / \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} \rangle \langle \frac{\partial \psi_r}{\partial Q} / Mj/g \rangle \sum_k \frac{\langle vl/Q/k \rangle \langle k/Q/vo \rangle}{v_{rk}^{-v} gvo^{-v} o^{-v} + i\gamma_{rk}} + \dots \right]$$



Apêndice 2: Espectros Raman com variação da concentração, para o derivado A em perclorato de sódio(p/p). Laser de He-Ne, Potência 35 mw.
 (a) 10%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 70 %, (e) 90%, (f) padrão(NaClO_4),
 (g) estiramento NO_2 .