

Mauro Carlos Costa Ribeiro e Paulo Sérgio Santos
Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP

Recebido em 2/4/92; cópia revisada em 2/10/92

The theoretical basis of the transform method is presented in detail. The so called standard assumptions, normally used for the application of the method are commented, and the possibility of relaxing some of them is discussed. Several examples of the literature, where the transform method was successfully applied to obtain the Raman excitation profiles are presented and a step-by-step explanation of its use is presented using azulene as example.

Keywords: transform method, Raman spectra, absorption spectra, resonance Raman effect.

INTRODUÇÃO

Na primeira parte do artigo detalhamos a teoria básica do efeito Raman ressonante, enfatizando a estreita relação entre perfis de excitação Raman e o espectro de absorção eletrônico. Com esses conceitos em mente, podemos finalmente apresentar um procedimento de cálculo de perfis a partir do espectro de absorção, o chamado método de transformada. Como veremos, o método de transformada fornece equações simples para a intensidade Raman, onde a interferência mútua de todos os modos no perfil de um modo específico (o "problema de muitos modos" discutido na seção IV da parte I), é incluída de maneira exata. Esta informação está implícita no formato de linha do espectro de absorção, o qual é um dado de entrada no método de transformada.

Embora as bases do método de transformada remontem ao final dos anos sessenta^{1,2}, apenas a partir de 1979 o método tornou-se objeto de maior discussão³. Em 1982, Champion e Albrecht⁴ publicaram um artigo de revisão do método de transformada, onde está realçada a vantagem prática do método em relação a procedimentos conhecidos de cálculo de perfis Raman ressonante. Durante a década de oitenta, um grande número de trabalhos teóricos e experimentais desenvolveram muitas possibilidades do método de transformada. Neste artigo apresentamos, primeiramente, as bases físicas do mesmo para, em seguida, discutir detalhes das suas potencialidades apresentadas na literatura dos últimos dez anos.

I. FUNDAMENTOS FÍSICOS E MATEMÁTICOS DO MÉTODO DE TRANSFORMADA

O método de transformada reside na possibilidade de se expressar a intensidade de espalhamento Raman como uma função da intensidade de absorção (equações 1 e 6 da parte I, que passamos a denominar, por exemplo, como 1.I e 6.I). Existem, basicamente, dois formalismos matemáticos para desenvolver esta relação: Albrecht et. al. partiram exatamente dessas equações para a manipulação algébrica⁵. Tonks e Page⁶, primeiramente, transformam essas equações em função da variável tempo, ou seja, a equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (equações 1.I e 2.I) e a equação de absorção (eq. 6.I) são escritas como transformadas de Fourier das expressões apresentadas. O formalismo do tempo apresenta-se mais poderoso, com a inclusão de efeitos de temperatura sob uma forma exata como a sua principal vantagem. Evidentemente, nos modelos físicos onde ambos formalismos podem ser usados,

as equações resultantes são idênticas. Vários outros trabalhos, seja no formalismo do tempo⁷ ou no domínio da frequência^{8,9,10}, apresentam um tratamento ligeiramente diferente, mas resultam no método de transformada através das mesmas linhas gerais dos trabalhos citados.

Embora o formalismo matemático do desenvolvimento algébrico possa diferir, o fundamento físico é o mesmo nesses trabalhos. Se observarmos atentamente a equação para a absorção (eq. 6.I), vemos que, se ignoramos os momentos de transição no numerador, o denominador de energia desta é igual a parte imaginária da equação para a intensidade Raman (eq. 2.I). Este é o chamado teorema óptico, o qual relaciona a parte imaginária do tensor de espalhamento à seção de choque de absorção¹¹.

A relação entre a parte real e imaginária de uma função complexa é possível caso a função obedeça certas condições muito gerais. Essas suposições são globalmente denominadas de "condições de causalidade", pois o conceito físico subjacente é exatamente uma relação causal entre eventos. Se uma função complexa traduz uma ligação de causa e efeito, além de outras condições físicas intuitivas (a saber: não tender a valores infinitos e anular-se em tempo infinitamente longo após a ocorrência do evento), então, suas partes real e imaginária estão relacionadas devido a uma consequência matemática. Este tipo de relação matemática é chamada de relação de dispersão, e um exemplo dela é a equação de Kramers-Krönig, que permite escrever a parte real em função da parte imaginária do índice de refração ou vice-versa¹². Chamando tal função por $\phi(\omega)$ a interligação entre a parte real, $\text{Re}[\phi(\omega)]$, e a parte imaginária, $\text{Im}[\phi(\omega)]$, para cada valor da variável ω (no caso, ω é a frequência), é dada por integrais sobre todos os valores da variável (representados por ω') como:

$$\text{Re} [\phi (\omega)] = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[\phi(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1)$$

$$\text{Im} [\phi (\omega)] = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}[\phi(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2)$$

Assim como existem transformadas de Fourier, de Laplace e outras, um par de funções que satisfaça expressões como acima são chamadas de um "par de transformada de Hilbert".

A polarizabilidade molecular (α), de cuja derivada em re-

lação à coordenada normal é obtida a intensidade Raman, relaciona o momento de dipolo induzido na molécula (P) e o campo elétrico aplicado (E):

$$P = \alpha \cdot E \quad (3)$$

A polarizabilidade satisfaz as condições necessárias à aplicação das equações de Kramers-Krönig e a sua parte imaginária está relacionada à intensidade de absorção (compare as equações 2 e 6 da parte I deste artigo). Portanto, a partir do espectro de absorção, podemos obter a parte real da polarizabilidade utilizando as equações de Kramers-Krönig e, assim, calcular a intensidade Raman. Veja que, do caráter extremamente geral das equações de Kramers-Krönig, encontram-se aplicações análogas em vários outros casos. Por exemplo, o índice de refração de uma substância como uma função do comprimento de onda da luz (i. e., a dispersão do índice de refração), pode ser obtido também a partir do espectro de absorção por uma transformada de Hilbert. Neste caso, é a susceptibilidade elétrica que satisfaz as condições de causalidade, sendo que a sua parte real está associada à dispersão e a parte imaginária à absorção.

O ponto central do método de transformada é o cálculo da função $\phi(\omega)$ análoga as equações (1) e (2). A intensidade de uma banda Raman como função da frequência do laser de excitação, $I_R(\omega_0)$, i. e., o perfil de excitação Raman, será uma expressão envolvendo a função $\phi(\omega_0)$ e parâmetros descrevendo o modelo físico (como, por exemplo, os termos A e B de Albrecht discutidos na seção III da parte I), evidentemente além da frequência do modo vibracional cujo perfil está sendo calculado. Assim, a função $\phi(\omega_0)$, a qual contém explicitamente a intensidade de absorção, $I_A(\omega_0)$, na parte imaginária, enquanto que a parte real é obtida pela transformada de Hilbert desta, é dada por^{5,6}:

$$\phi(\omega_0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_A(\omega)}{\omega(\omega - \omega_0)} d\omega + \frac{I_A(\omega_0)}{\omega_0} \quad (4)$$

Para cada valor da frequência do laser de excitação (ω_0), faz-se necessária uma integração sobre todos os pontos do espectro de absorção (genericamente denominada por ω). O limite teoricamente infinito da integral é substituído pelos limites de menor e maior comprimento de onda da banda de absorção experimental. Ao estado eletrônico excitado ressonante deve, então, corresponder uma banda de absorção bem definida, que será isolada do restante do espectro de absorção para ser submetida ao método de transformada. O cálculo da função $\phi(\omega_0)$ através da equação (4) é fácil e rapidamente efetuado em um microcomputador, consistindo na grande vantagem do método. Mas, como mencionamos, o perfil de excitação Raman é dado por uma expressão contendo a função $\phi(\omega_0)$, cuja complexidade dependerá das suposições físicas sobre as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos da molécula. Na próxima seção, discutiremos os vários refinamentos nos modelos e as equações finais para a aplicação do método de transformada.

II. MODELOS FÍSICOS DO MÉTODO DE TRANSFORMADA

O modelo teórico mais simples para explicar a intensificação Raman ressonante é através do mecanismo de Franck-Condon, o qual define o mecanismo pelo termo A da teoria de Albrecht^{13,14,15}, discutida na primeira parte do artigo. Neste modelo, fundamentalmente associado a modos totalmente simétricos, o deslocamento do poço potencial do estado eletrônico excitado ao longo do modo normal em questão é o parâmetro que descreve tanto o formato, isto é, a progressão vibracional no modo específico, quanto a intensidade relativa

dos perfis de vários modos (quanto maior o desvio da coordenada de equilíbrio das curvas potenciais entre os estados fundamental e excitado, maior será a intensificação Raman). Para o método de transformada, este modelo simples engloba uma série de aproximações que são normalmente referidas como as "suposições padrões"⁶. Estas, já detalhadas anteriormente, são: a- a aproximação de Born-Oppenheimer, isto é, a separação da função de onda nas partes eletrônica e vibracional; b- a aproximação do oscilador harmônico para as funções de onda vibracionais; c- a existência de apenas um estado eletrônico excitado importante para a ressonância, isto é, outros estados podem existir, mas não contribuem para a intensificação ressonante; d- o termo de amortecimento, Γ , é igual para todos os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado e e- é permitido somente acoplamento linear da curva potencial do estado ressonante com o modo normal. Isto significa exatamente o mecanismo de Franck-Condon, ou seja, a alteração da coordenada de equilíbrio sob excitação eletrônica, que é representado pelo parâmetro ξ . Assim, não é permitido acoplamento quadrático, o qual representaria alteração da frequências do modo normal no estado eletrônico excitado e/ou o chamado efeito Duschinsky (diferente descrição dos modos normais no estado eletrônico excitado e fundamental)¹⁶.

Pelo método de transformada, nas suposições padrões, o perfil Raman ressonante, $I_R(\omega_0)$, para a transição fundamental de um modo f totalmente simétrico com frequência ω_f , é dado simplesmente por⁶:

$$I_R(\omega_0) = (\xi_f)^2 | \phi(\omega_0 - \omega_f) |^2 \quad (5)$$

onde fatores de escala simplesmente multiplicativos foram ignorados. $\phi(\omega_0)$ é dado pela equação (4) e ξ_f é um parâmetro adimensional que quantifica o deslocamento ao longo do modo normal f da curva potencial do estado eletrônico ressonante em relação ao fundamental. O parâmetro ξ_f na equação acima funciona apenas como um fator de escala para o perfil, não alterando o formato dado pela expressão dentro do módulo ao quadrado. Na comparação de perfis de vários modos vibracionais, os valores relativos entre os ξ_f podem ser obtidos, resultando na compreensão de como a molécula é distorcida ao longo dos vários modos vibracionais no estado excitado.

A obtenção de $\phi(\omega_0)$, partir do espectro de absorção, foi discutida na seção anterior. Uma vez calculada para todos os pontos ω_0 (desde a menor até a maior frequência do espectro de absorção), a função $\phi(\omega_0 - \omega_f)$ fica imediatamente determinada efetuando-se um simples deslocamento na função $\phi(\omega_0)$ da dimensão da frequência do modo normal (ω_f). Portanto, cada modo normal produzirá um padrão distinto de interferência ao subtrairmos $\phi(\omega_0 - \omega_f)$, resultando os vários perfis de excitação Raman. Vemos, então, que os dados de entrada para o cálculo do formato de linha do perfil pelo método de transformada nas suposições padrões são apenas o espectro de absorção e a frequência do modo em estudo.

Várias das suposições necessárias à derivação da equação (5) podem ser relaxadas, descrevendo modelos mais elaborados. Um desses casos consiste em permitir que a frequência do modo normal no estado excitado seja diferente da frequência no estado fundamental (esta é a observada no espectro Raman ou infravermelho). De fato, é comum a curva de energia potencial do estado excitado possuir uma curvatura diferente do estado fundamental, significando uma diferente constante de força para o modo sob excitação eletrônica. A inclusão deste refinamento no desenvolvimento do método de transformada resulta numa expressão idêntica à equação (5), apenas com a frequência do modo alterada para a frequência no estado excitado (distinguiremos ω_f^g e ω_f^e para as frequências do modo f no estado fundamental e excitado, respectivamente)^{16,17}. Caso ω_f^e não for conhecida, esta será um parâmetro

obtido do cálculo teórico pelo melhor ajuste do perfil levantado experimentalmente. Assim, a complicação do modelo físico resulta em maior número de parâmetros ajustáveis, mas, em contrapartida, proporciona uma visão mais realista dos estados moleculares.

Como vimos na primeira parte deste artigo (seção III), a intensificação Raman ressonante pelo mecanismo de Franck-Condon explica muitas das características observadas de um perfil de excitação Raman mas, em outros casos, mecanismos de intensificação não-Condon podem tornar-se importantes. Estes correspondem ao termo B da teoria de Albrecht, e resultam do termo de primeira ordem da expansão em série do momento de transição nas coordenadas vibracionais (equação 3.1). Esta expansão, que relacionamos à mistura de estados eletrônicos excitados devido ao movimento nuclear, isto é, acoplamento vibrônico, pode ser introduzida analiticamente no método de transformada. Desta maneira, a equação do método de transformada conterá dois termos, um quantificando a contribuição do termo A (mecanismo de Franck-Condon) pelo parâmetro ξ_f já mencionado, e outro termo quantificando a contribuição do termo B (mecanismo não-Condon). O parâmetro de acoplamento não-Condon para o modo f, designado por m_f , representa a variação do momento de transição eletrônico com o movimento nuclear (isto é, μ_{ge}' da equação 3.1). A equação (5) para as suposições padrões deve ser expandida para^{5,18}:

$$I_R(\omega_0) = | -\xi_f [\phi(\omega_0) - \phi(\omega_0 - \omega_f)] + m_f [\phi(\omega_0) + \phi(\omega_0 - \omega_f)] |^2 \quad (6)$$

A adição do termo não-Condon não acarreta em maiores dificuldades computacionais, pois o segundo termo da equação acima contém as mesmas funções $\phi(\omega_0)$ e $\phi(\omega_0 - \omega_f)$ já necessárias ao cálculo pelas suposições padrões. É interessante observar que o valor do parâmetro ξ_f , que na equação (5) participava apenas na comparação de intensidades relativas, agora torna-se decisivo no próprio formato de linha do perfil, mas apenas de acordo com a relação numérica entre ξ_f e m_f . Na equação (6) pode-se incluir simultaneamente o desvio da frequência vibracional sob excitação eletrônica, novamente trocando-se ω_f por ω_f^{e19} .

O método de transformada permite o cálculo de perfis Raman ressonante dos vários modos vibracionais isoladamente, isto é, utilizando os parâmetros físicos separadamente para cada modo em estudo. No entanto, a contribuição de todos os outros modos está incluída sob uma forma analítica exata, ou seja, é considerado efetivamente o problema de muitos modos, como discutido na seção IV da parte I. A facilidade computacional do método é evidente, em vista dos problemas comentados do cálculo direto das integrais da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac para a intensidade Raman e a soma sobre os vários estados excitados. No método de transformada, a contribuição dos vários modos ao perfil Raman de um modo específico está incluída no formato de linha da banda de absorção, o qual é refletido no perfil através da integral computada na função $\phi(\omega_0)$ (eq. 4). Portanto, o método de transformada é um algoritmo muito simples para o cálculo de perfis Raman ressonante e que permite a introdução correta do problema de muitos modos. A interpretação dos resultados experimentais baseia-se em conhecidas teorias e modelos para o efeito Raman ressonante, como a teoria de Albrecht.

No entanto, as equações (5) e (6) são formalmente válidas apenas na temperatura de 0 K. Pelo formalismo do tempo de Tonks e Page⁶, vemos que tais equações são o primeiro termo de uma expansão, teoricamente infinita, de vários termos semelhantes. Esses termos de maior ordem refletem a população térmica de níveis vibracionais com número quântico maior que zero no estado eletrônico fundamental. Os termos de maior ordem abrangem, além do modo cujo perfil está sendo calculado, também os outros modos vibracionais da molécula. Eles

envolvem a função $\phi(\omega_0)$ de forma análoga às equações apresentadas acima, pouco dificultando o cálculo do perfil. Mas, pelas suas próprias características de só existirem devido a uma população térmica dos níveis vibracionais de partida da transição Raman, tais termos são multiplicados por fatores de distribuição de Boltzmann. Assim, apenas modos com pequena frequência vibracional possuirão uma população de níveis vibracionais excitados significativa na temperatura ambiente. Além disso, se o parâmetro ξ_f desses modos for pequeno, a introdução destes também será negligenciável²⁰. De fato, pode-se mostrar, tanto analítica como numericamente, que a inclusão dos termos de maior ordem é indiferente em um grande número de casos práticos, e os resultados das equações como (5) e (6), formalmente para $T = 0$ K, serão alterados em alguns pontos em menos de 1%, portanto, bem abaixo do próprio erro experimental.

O método de transformada está desenvolvido para incluir no modelo o chamado efeito Duschinsky²¹, o qual significa uma descrição dos modos normais diferente no estado eletrônico excitado em relação ao fundamental. Isto é introduzido através de termos adicionais com fatores de peso apropriados, os quais estão relacionados aos outros modos misturados no estado excitado com o modo cujo perfil está em estudo.

Até o momento, discutimos transições Raman fundamentais, ou seja, transições envolvendo um quanta vibracional entre $v'' = 0$ e $v' = 1$ no estado eletrônico fundamental. Transições Raman envolvendo mais de um modo simultaneamente ou mais de um quanta em um modo, são chamadas de bandas de combinação e harmônicas, respectivamente. Essas bandas são geralmente pouco intensas no espectro Raman, tornando-se muitas vezes impraticável o levantamento de um perfil de excitação Raman. Nos casos favoráveis, uma reprodução teórica simultânea dos perfis de bandas de combinação e/ou harmônicas junto com perfis de transições fundamentais, pode confirmar o modelo correto utilizado. O estudo de bandas de combinação e harmônicas pelo método de transformada resulta em equações semelhantes aquelas usadas para as transições fundamentais. Por exemplo, dentro das suposições padrões, o perfil de excitação Raman de uma transição envolvendo um quanta do modo f ($v''_f = 0 \rightarrow v'_f = 1$), com parâmetros ω_f e ξ_f , mais um quanta do modo f' ($v''_{f'} = 0 \rightarrow v'_{f'} = 1$), com parâmetros $\omega_{f'}$ e $\xi_{f'}$, é dada por^{9,16}:

$$I_R(\omega_0) = (\xi_f)^2 \cdot (\xi_{f'})^2 | \phi(\omega_0) - \phi(\omega_0 - \omega_f) - \phi(\omega_0 - \omega_{f'}) + \phi(\omega_0 - \omega_f - \omega_{f'}) |^2 \quad (7)$$

A mesma equação, mas com $\omega_{f'} = \omega_f$ e $\xi_{f'} = \xi_f$, resulta no perfil da primeira harmônica do modo f, ou seja, $v_f = 0 \rightarrow v_f = 2$. Comparando-se à equação (5) para transições fundamentais, também nas suposições padrões, notamos a semelhança entre ambas e sem maiores dificuldades computacionais.

A eliminação da aproximação do oscilador harmônico no método de transformada consiste, basicamente, na separação do modo em estudo, o qual apresenta anarmonicidade, do restante espaço de coordenadas vibracionais. Para o modo em questão são calculadas as integrais de recobrimento para os vários níveis intermediários (ver a parte I), enquanto que o restante do espaço dos muitos modos é tratado pelo método de transformada da mesma forma como apresentado acima¹⁰.

Nas suposições padrões, o fator de amortecimento (Γ) é assumido independente do número quântico vibracional no estado eletrônico excitado, ou seja, suposto único para o estado eletrônico. A dependência de Γ com o nível vibracional pode ser simulada assumindo-o como uma função da energia no estado eletrônico excitado. Isto foi incluído no método de transformada²², generalizando a equação (5) nas suposições padrões.

A inversão do procedimento do método de transformada²³, ou seja, dado um perfil de excitação Raman obter o correspondente espectro de absorção, sugere uma maneira de confirmar a absorção eletrônica responsável pela intensificação res-

sonante em espectros eletrônicos com bandas sobrepostas. O método de transformada inverso implica no próprio conceito da interferência de todos os modos, uma vez que do espectro de absorção calculado poderíamos obter os outros perfis pelo próprio método de transformada. Em suma, de um único perfil pode-se calcular o perfil de todos os outros modos, via o método de transformada inverso para obter o espectro de absorção e, novamente o método de transformada normal. A dificuldade prática do método de transformada inverso, superada por Cable et. al²⁴, reside na sensibilidade da computação numérica aos limites de integração, em expressão semelhante à equação (4), para a recuperação da parte imaginária a partir da equação do perfil (eq. 5).

III. APLICAÇÕES DO MÉTODO DE TRANSFORMADA

A obtenção de parâmetros moleculares a partir da simulação teórica de perfis de excitação Raman está diretamente limitada pela qualidade do próprio perfil experimental. O requisito primordial para levantar perfis experimentais adequados é a disponibilidade de várias linhas de laser para excitar o espectro Raman. Neste sentido, torna-se indispensável o uso de lasers de corante, pois estes podem ser sintonizados em pequenos intervalos de comprimento de onda, e o perfil obtido será uma curva suave e contínua. O método de transformada, assim como qualquer outro meio de cálculo teórico de perfis Raman, exige, portanto, perfis experimentais de boa resolução. Isto nem sempre é possível, principalmente quando estão sendo estudadas ressonâncias com transições eletrônicas já no ultra-violeta, região em que é menos comum obter-se excitação laser. No entanto, vários trabalhos experimentais comprovaram a potencialidade do método de transformada e seus refinamentos como mostrados na seção anterior. Além de simplesmente descrever esses estudos, partiremos de um sistema, especificamente a molécula de azuleno, para compreender detalhadamente a utilização do método de transformada.

A molécula de azuleno possui uma banda de absorção no visível com estrutura vibracional evidente, atribuída à transição $S_0(A_1) \rightarrow S_1(B_1)$. Situa-se numa região de comprimento de onda acessível à laser de corante e está bem isolada de transições no ultra-violeta, tornando-se, então, um sistema muito próprio ao teste do método de transformada. Na figura 1, mostramos o espectro de absorção de uma solução de azuleno em dissulfeto de carbono. O espectro Raman apresen-

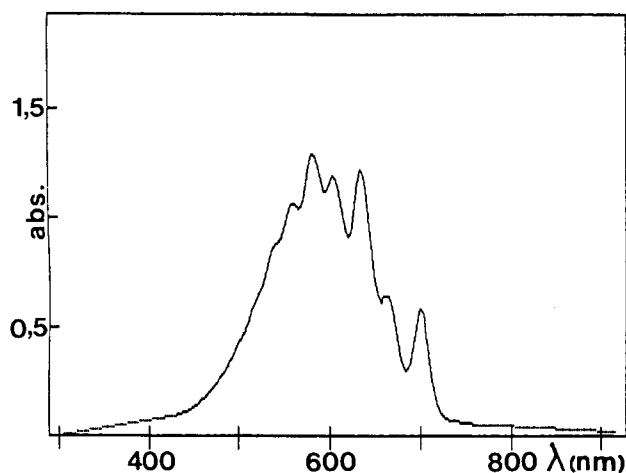


Figura 1. Espectro de absorção de azuleno em CS_2 . A banda de absorção é extrapolada a zero (pontilhado) para o uso do método de transformada.

ta várias bandas relacionadas a modos totalmente simétricos, cujos perfis foram bem reproduzidos pelo método de transformada²⁵.

Na primeira tentativa de simulação teórica, parte-se do método de transformada na sua forma mais simples, ou seja, dentro das suposições padrões. A banda de absorção cuja transição eletrônica está em ressonância, é isolada do espectro de absorção, sendo suavemente extrapolada à zero nos limites de menor e maior comprimento de onda, como também mostrado na figura 1. Foi efetuada uma extrapolação linear simples da banda e, de fato, o resultado final do cálculo não é influenciado pelos detalhes desta, mesmo por uma variação significativa na sua inclinação³. Na figura 2 estão os passos intermediários de um cálculo típico utilizando o método de transformada, no caso o modo totalmente simétrico em 900 cm^{-1} , a partir das equações (4) e (5). A parte real e imaginária da função $\phi(\omega_0)$ estão mostradas como linhas cheias nas figuras 2.a e 2.c, respectivamente. A parte imaginária, $\text{Im}[\phi(\omega_0)]$, é praticamente o próprio espectro de absorção do azuleno, en-

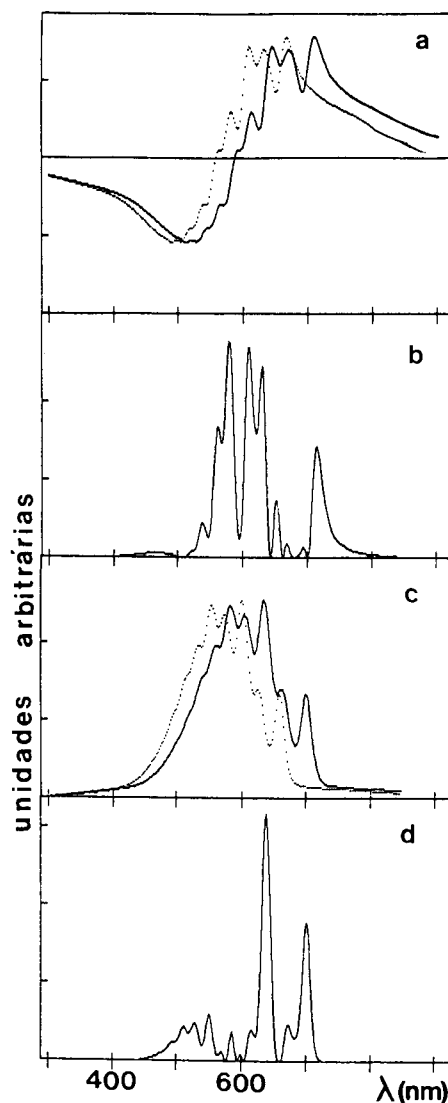


Figura 2. Passos intermediários no cálculo do perfil do modo 900 cm^{-1} do azuleno nas suposições padrões (eq. 4): a) linha contínua $\text{Re}[\phi(\omega_0)]$, pontilhado $\text{Re}[\phi(\omega_0 - \omega)]$; b) $(\text{Re}[\phi(\omega_0)] - \text{Re}[\phi(\omega_0 - \omega)])^2$; c) linha contínua $\text{Im}[\phi(\omega_0)]$, pontilhado $\text{Im}[\phi(\omega_0 - \omega)]$; d) $(\text{Im}[\phi(\omega_0)] - \text{Im}[\phi(\omega_0 - \omega)])^2$.

quanto que a parte real é o resultado da transformada de Hilbert desta (eq. 4). Os detalhes do cálculo numérico desta integral podem ser vistos no apêndice B da referência 20. De acordo com a equação (5), calcula-se a função $\phi(\omega_0 - \omega_r)$, o que representa um simples deslocamento no eixo das abscissas da função $\phi(\omega_0)$. A curva pontilhada nas figuras 2.a e 2.c consiste exatamente das partes real e imaginárias de $\phi(\omega_0 - \omega_r)$, sendo que o desvio de $\phi(\omega_0)$ é 900 cm^{-1} , ou seja a frequência do modo cujo perfil estamos calculando. Para o módulo quadrado da eq. (5), calculamos a diferença $\phi(\omega_0) - \phi(\omega_0 - \omega_r)$ separadamente para as partes real e imaginária, elevando cada uma ao quadrado (figuras 2.b e 2.d). A soma das figuras 2.b e 2.d resulta, finalmente, no perfil de excitação Raman do modo 900 cm^{-1} do azuleno, mostrado na figura 3.b. Na figura 3, também são mostrados os perfis calculados para os modos totalmente simétricos em 1260 cm^{-1} (fig. 3.c) e 1400 cm^{-1} (fig. 3.d), além do espectro de absorção (fig. 3.a). O perfil do modo 1260 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} estão fora das suposições padrões, pois foi necessário incluir na equação (5) a frequência vibracional do estado excitado ($\omega_r^e = 1193 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_r^e = 1388 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Os pontos da figura 3 referem-se aos dados experimentais de Tonks e Page²⁵, mostrando a excelente concordância do perfil calculado com o obtido experimentalmente.

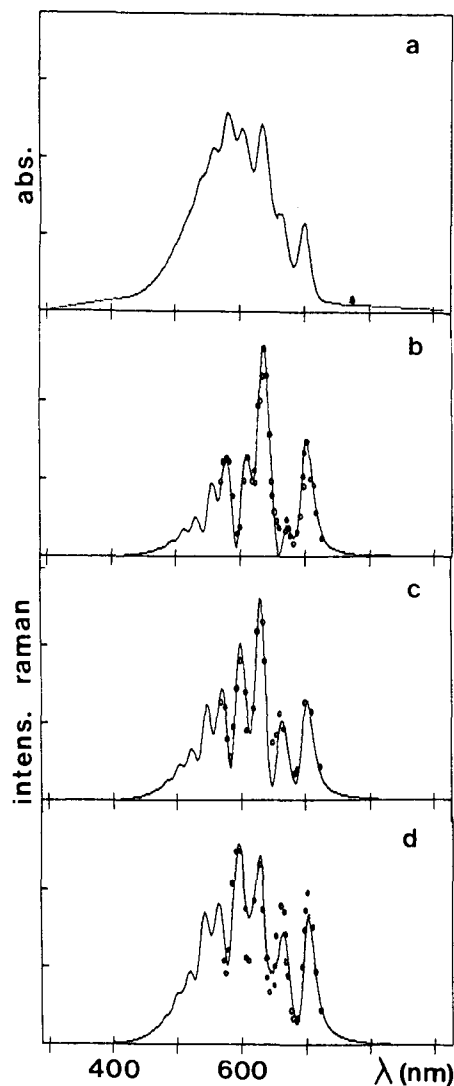


Figura 3. Espectro de absorção de azuleno em CS_2 (a) e perfis dos modos: b) 900 cm^{-1} ; c) 1260 cm^{-1} ($\omega_r^e = 1193 \text{ cm}^{-1}$); d) 1400 cm^{-1} ($\omega_r^e = 1388 \text{ cm}^{-1}$). Os círculos são os dados experimentais da referência 25 (unidades arbitrárias).

Na figura 4 temos o espectro de absorção de β -caroteno em solução de isopentano e perfis de vários modos totalmente simétricos calculados pela eq. (5) do método de transformada. A boa concordância do formato de linha dos perfis teóricos com os experimentais da referência 26, sugerem a validade do conjunto das suposições padrões simultaneamente para todos esses modos do β -caroteno. Em vários trabalhos, a eliminação de algumas dessas aproximações tornou-se indispensável ao correto ajuste do formato do perfil teórico. O perfil do modo de estiramento totalmente simétrico do íon MnO_4^{-1} , em KMnO_4 incluído em pequena quantidade em cristais de KClO_4 , exigiu-se a relaxação das aproximações¹⁷. O perfil do modo observado em 846 cm^{-1} no espectro Raman, quando calculado pelo procedimento acima resultou significativamente diferente do obtido experimentalmente. Conseguiu-se a reprodução do experimental com a alteração da frequência do modo para o valor no estado excitado (750 cm^{-1}), como no caso acima do azuleno. De fato, com esta alteração, reproduziu-se tanto o perfil da transição Raman fundamental ($v'' = 0 \rightarrow v'' = 1$), como o perfil da primeira e segunda harmônicas ($v'' = 0 \rightarrow v'' = 2$ e $v'' = 0 \rightarrow v'' = 3$, respectivamente). A equação para a primeira harmônica é a equação (7) (mas com $\omega_r^e = 750 \text{ cm}^{-1}$ no lugar do valor do estado fundamental $\omega_r^e = 846 \text{ cm}^{-1}$), e a equação para a segunda harmônica, não mostrada aqui, segue esse mesmo formato geral⁶.

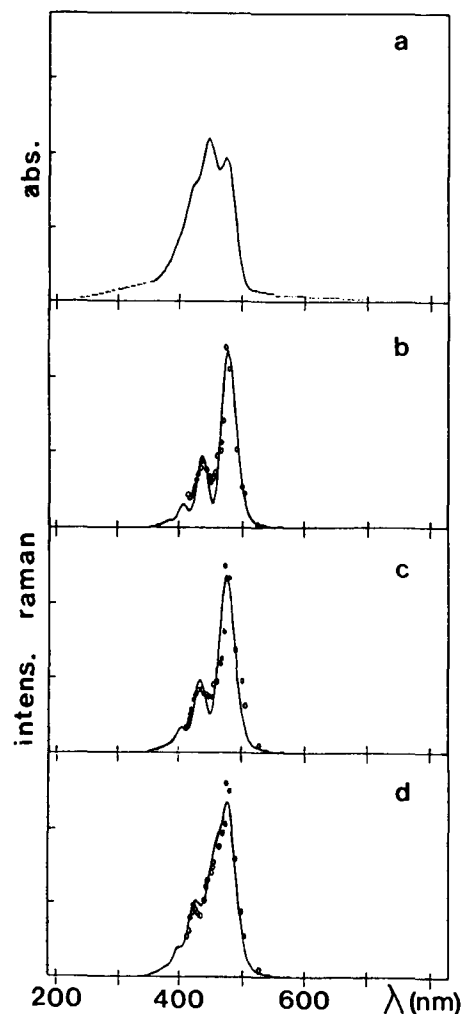


Figura 4. Espectro de absorção de β -caroteno em isopentano (a) e perfis calculados nas suposições padrões (eq. 5) para os modos: b) 1005 cm^{-1} ; c) 1155 cm^{-1} ; d) 1525 cm^{-1} . Os círculos são os dados experimentais da referência 26 (unidades arbitrárias).

Outro desvio das suposições padrões, especificamente, a inclusão de termos de intensificação não-Condon, foram decisivos para reproduzir o perfil em ferrocitrocromo-c²⁷. Os perfis dos modos em 1362 cm⁻¹ e 690 cm⁻¹ apresentam seu máximo deslocado para maior frequência em relação à banda de absorção Soret centrada em 416 nm. A inclusão de um pequeno termo não-Condon (eq. 6), levou o perfil calculado a uma excelente concordância com os dados experimentais. Neste sistema, vemos também exemplificada a aplicação do método de transformada em perfis de transições fundamentais anti-Stokes, isto é, $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$. Por exemplo, nas suposições padrões, basta alterar a função $\phi(\omega_0 - \omega_f)$ da equação (5) para $\phi(\omega_0 + \omega_f)$ ⁶. No caso do ferrocitrocromo-c²⁸, as bandas anti-Stokes foram calculadas com a introdução do termo de acoplamento não-Condon. Nos perfis de pireno³⁰ em ressonância com a transição centrada em 240 nm (B_{1u}), observou-se uma contribuição não-Condon crescente com o aumento da frequência vibracional dos modos, indicando interações vibrônicas não-adiabáticas²⁸.

Quando perfis de transições fundamentais juntamente com harmônicas, bandas de combinação e anti-Stokes são disponíveis, pela relação das intensidades das várias curvas, pode-se calcular valores absolutos para o parâmetro de acoplamento tipo Condon (ξ_f). Para isto, basta observar que a razão das equações (5) e (7), respectivamente para a transição fundamental e primeira harmônica do modo f (com $f=f'$ na eq. 7), fornece o valor numérico de ξ_f . Este pode ser relacionado à variação de distâncias internucleares no estado eletrônico excitado em relação ao fundamental. Isto foi satisfatoriamente obtido para os sistemas KMnO₄¹⁷ e ferrocitrocromo-c²⁹. Se um dos perfis calculados não concorda adequadamente com o experimental, fica prejudicada a obtenção desses valores absolutos. Em certas aplicações, observou-se que o perfil de alguns modos não era reproduzido corretamente, mesmo com a eliminação de algumas aproximações. O estudo da molécula do azuleno, mas em ressonância com a transição no ultra-violeta centrada em 280 nm, consiste num desses casos³⁵. Aqui, o perfil do modo 821 cm⁻¹ não é favoravelmente reproduzido nesta transição eletrônica. Mesmo nos casos onde o método de transformada não resulta em um bom perfil teórico, há a possibilidade de se inferir quais das aproximações podem estar incorretas, o que também consiste em informação física sobre os estados moleculares.

Alguns dos refinamentos do método de transformada presentes na seção anterior estão restritos à artigos isolados na literatura, e serão apenas citados. A introdução de anarmonicidade e intensificação não-Condon foi testada no cálculo do perfil do sistema ClO₂ no modo totalmente simétrico de estiramento Cl-O-Cl em 951 cm⁻¹¹⁰. A dependência do fator de amortecimento com a energia no estado excitado foi aplicado ao perfil de citrocromo P450²². O método de transformada inverso, ou seja, calcular o espectro de absorção a partir do perfil Raman ressonante, foi utilizado nos dados conhecidos da molécula de azuleno²⁴.

A principal limitação para a aplicação do método reside em efeitos de alargamento não-homogêneo do espectro de absorção. Tal alargamento é proveniente, por exemplo, de efeitos de interação soluto/solvente, acarretando moléculas em sítios de vizinhanças diferentes e, conseqüentemente, uma distribuição dos níveis de energia da molécula tanto no estado eletrônico fundamental como no excitado. O espectro de absorção conteria, então, contribuições das várias transições e um significativo alargamento da banda. Como o método de transformada utiliza a banda de absorção relacionada a uma transição eletrônica isolada, espera-se erros significativos no perfil calculado. Devemos lembrar que o alargamento da banda devido a temperatura pode ser incluído de forma exata pelos termos de maior ordem como discutido na seção anterior.

Vários trabalhos verificaram a importância de efeitos de

alargamento não-homogêneo no cálculo de perfis de excitação Raman^{31,32}. No método de transformada um procedimento análogo para introduzir tais efeitos baseia-se na obtenção de uma banda de absorção representando a transição eletrônica isolada de um sítio, mais uma função de distribuição, por exemplo, uma Gaussiana, que acarreta um simples alargamento da banda. A banda de absorção deconvoluída, ou seja, representando a contribuição de um sítio, é submetida ao método de transformada, resultando em um perfil do sítio. Este perfil deve, então, ser convoluído com a mesma função Gaussiana aplicável ao espectro de absorção, gerando o perfil com os efeitos de alargamento não-homogêneo corretamente incluídos.

No início da seção II, citamos que um dos formalismos matemáticos é mais eficiente para se obter as equações do método de transformada, o chamado formalismo do tempo. Pelo outro formalismo, o qual parte diretamente da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac, não é possível incluir analiticamente o alargamento pela temperatura, devendo ser tratado como os casos de alargamento não-homogêneo. Neste caso, a função de distribuição da contribuição mono-sítio será uma distribuição de Boltzmann. Alguns trabalhos comparam a introdução correta de alargamento não-homogêneo, como discutido acima, em oposição à utilização direta da banda de absorção, isto é, ignorando tais efeitos. Em ferrocitrocromo-c, o alargamento foi simulado por uma função de alargamento Gaussiana²⁷. No sistema KMnO₄/KClO₄, altas pressões impostas ao sólido alargaram o espectro de absorção, e foi estudado se efeitos de diferentes sítios devido à pressão seriam importantes no formato de linha do perfil teórico³³. Outros exemplos são os perfis de vários modos da molécula de beta-caroteno em solução de iso-penteno e em dissulfeto de carbono, onde há um alargamento do espectro de absorção³⁴. Esses exemplos mostraram que a inclusão de alargamento não-homogêneo de acordo com o procedimento acima pouco influenciou na já satisfatória qualidade do perfil calculado pelo método de transformada.

V. CONCLUSÃO

O método de transformada, após ter sido usado por mais de uma década para a obtenção e interpretação de perfis de excitação Raman, pode ser considerado atualmente o algoritmo mais eficiente a disposição do espectroscopista. Vários refinamentos introduzidos ao longo da última década dão ao método a flexibilidade necessária para a sua utilização nos mais variados sistemas, desde moléculas simples, até sistemas contendo cromóforos altamente complexos.

VI. REFERÊNCIAS

- Hizhnyakov, V.; Tehver, I.; *Phys. Status Solidi*, (1967), **21**, 755.
- Hizhnyakov, V.; Tehver, I.; *Phys. Status Solidi*, (1970), **39**, 67.
- Tonks, D. L.; Page, J. B.; *Chem Phys. Lett.*, (1979), **66**, 449.
- Champion, P. M.; Albrecht, A. C.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, (1982), **33**, 353.
- Srallard, B. R.; Champion, P. M.; Callis, P. R.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.*, (1983), **78**, 712.
- Page, J. B.; Tonks, D. L.; *J. Chem. Phys.*, (1981), **75**, 5694.
- Hizhnyakov, V.; Tehver, I.; *J. Raman Spec.*, (1989), **19**, 383.
- Chinsky, L.; Laigle, A.; Peticolas, W. L.; Turpin, P. -Y.; *J. Chem. Phys.*, (1982), **76**, 1.
- Hassing, S.; Mortensen, O. S.; *J. Chem. Phys.*, (1980), **73**, 1078.

10. Patapoff, T. W.; Turpin, P. -Y.; Peticolas, W. L.; *J. Chem. Phys.*, (1986), **90**, 2347.
11. Jackson, J. D.; "Classical Electrodynamics", p. 411, Wiley, N.Y., 1975.
12. Byron, F. W.; Fuller, R. W.; "Mathematics of Classical and Quantum Physics", V.2, p. 305, Addison-Wesley Pu. Co., 1970.
13. Tang, J.; Albrecht, A. C.; em Raman Spectroscopy, V.2, p. 33, ed. H. Szymanski, N. Y., Penum, 1970.
14. Siebrand, W.; Zgierski, M. Z.; em Excited States, V.4, p. 1, ed. E. C. Lim. N. Y., Academic, 1979.
15. Clark, R. J. H.; Dines, T. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1986), **25**, 131.
16. Tonks, D. L.; Page, J. B.; *J. Chem. Phys.*, (1988), **88**, 738.
17. Tonks, D. L.; Page, J. B.; *J. Chem. Phys.*, (1982), **12**, 5820.
18. Chan, C. K.; *J. Chem. Phys.*, (1984), **81**, 1614.
19. Lu, H. M.; Page, J. B.; *J. Chem. Phys.*, (1988), **88**, 3508.
20. Chan, C. K.; Page, J. B.; *J. Chem. Phys.*, (1983), **79**, 5234.
21. Lu, H. M.; Page, J. B.; *J. Chem. Phys.*, (1989), **90**, 5315.
22. Li, P.; Champion, P. M.; *J. Chem. Phys.*, (1988), **88**, 761.
23. Lee, D.; Stallard, B. R.; Champion, P. M.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.*, (1984), **88**, 6693.
24. Cable, J. R.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.*, (1986), **84**, 4745.
25. Brafman, O.; Chan, C. K.; Khodadoost, B.; Page, J. B.; Walker, C. T.; *J. Chem. Phys.*, (1984), **80**, 5406.
26. Ho, Z. Z.; Hanson, R. C.; Lin, S. H.; *J. Chem. Phys.*, (1982), **77**, 3414.
27. Stallard, B. R.; Callis, P. R.; Champion, P. M.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.*, (1984), **80**, 70.
28. Schomaker, K. T.; Bangcharoenpaupong, O.; Champion, P. M.; *J. Chem. Phys.*, (1984), **80**, 4701.
29. Gu, Y.; Champion, P. M.; *Chem. Phys. Lett.*, (1990), **171**, 254.
30. Jones, C. M.; Asher, A. S.; *J. Chem. Phys.*, (1988), **89**, 2649.
31. Penner, A. P.; Siebrand, W.; *Chem. Phys. Lett.*, (1976), **39**, 11.
32. Samoc, M.; Siebrand, W.; Williams, D. F.; Woolgar, E. G.; Zgierski, M. A.; *J. Raman Spec.*, (1981), **11**, 369.
33. Khodadoost, B.; Lee, S. A.; Page, J. B.; Hanson, R. C.; *Phys. Review*, (1988), **B 38**, 5288.
34. Lee, S. A.; Chan, C. K.; Page, J. B.; Walker, C. T.; *J. Chem. Phys.*, (1986), **84**, 2497.
35. Cable, J. R.; Albrecht, A. C.; *J. Chem. Phys.*, (1986), **84**, 1969.

Publicação financiada pela FAPESP

ERRATA

M. C. C. Ribeiro e P. S. Santos, "Espectro eletrônico de absorção e perfil de excitação Raman. Duas faces de uma mesma questão. I", *Química Nova* 15 (4), 317 (1992).

- Equações 2, 3, 4, 5 e 6, onde se lê "1", trocar por "l", assim como " Γ_1 " por " Γ_l ".
- Equação 3, onde se lê " $\mu_{ge} \langle n | Q_k^1 \rangle$ ", trocar por " $(\mu)_{ge} \langle n | Q_k | l \rangle$ ", assim como " μ_{ge}^0 " por " $(\mu)_{ge}^0$ ".
- Equação 5, onde se lê " $(\mu_{\sigma})_{eg}$ ", trocar por " $(\mu_{\sigma}')_{eg}$ ".