

## ESPECTRO ELETRÔNICO DE ABSORÇÃO E PERFIL DE EXCITAÇÃO RAMAN. DUAS FACES DE UMA MESMA QUESTÃO. I.

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

Recebido em 17/10/91; cópia revisada em 22/4/92

This paper is the first part of a review article aimed to show the intimate relation between resonance Raman and optical spectroscopies as revealed by the transform method. It is emphasized how the nature of electronic excited states influence Raman intensities, and in particular how Raman excitation profiles can help in the interpretation of the electronic spectrum. Attention is called to the computational difficulties involved in the calculation of the theoretical profiles if the single-mode approximation is relaxed, what obviates the importance of the transform method.

**Keywords:** Resonance Raman; transform methods; Raman excitation profiles; electronic spectroscopy.

### INTRODUÇÃO

A grande quantidade de trabalho teórico e experimental sobre o efeito Raman ressonante já proporcionou clássicos artigos de revisão sobre o tema<sup>1,2,3</sup>. Nestes está evidenciada a relação do efeito Raman ressonante com a espectroscopia de absorção e emissão eletrônica. Muito mais difundida na literatura é a espectroscopia Raman como ferramenta complementar à espectroscopia de absorção no infra-vermelho, no contexto da espectroscopia vibracional<sup>4,5,6</sup>. No presente artigo, portanto, retomamos o efeito Raman ressonante e sua estreita ligação com a espectroscopia eletrônica. O objetivo deste trabalho é apresentar um método de transformada<sup>7</sup>. O método de transformada realça, em si mesmo, esta interligação, pois permite calcular os chamados perfis Raman ressonante a partir do espectro de absorção eletrônico da molécula. Antes da discussão do método, faz-se necessário detalhar conceitos fundamentais do efeito Raman ressonante e da espectroscopia eletrônica, o que será feito nesta primeira parte. Na parte II do artigo, o método de transformada é apresentado decorrente naturalmente dos aspectos teóricos previamente discutidos, enfatizando-o como um algoritmo prático do cálculo teórico de perfis de excitação Raman.

### ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO E O EFEITO RAMAN RESSONANTE

O espectro de absorção ou de emissão eletrônico contém um grande número de informações a respeito de parâmetros moleculares, o que explica o grande número de investigações estruturais utilizando a espectroscopia óptica de alta resolução, geralmente na região visível e ultra-violeta. No caso de moléculas simples, diatômicas ou triatômicas, por exemplo, os espectros eletrônicos de emissão ou absorção, obtidos em fase gasosa, apresentam, em geral, uma estrutura fina, como mostrado na figura 1 para a molécula de SO<sub>2</sub><sup>8</sup>. Essa estrutura pode ser entendida como devida às diversas transições vibracionais envolvendo estados vibracionais de dois estados eletrônicos diferentes<sup>9</sup>. Em suma, o que costumamos chamar de espectro eletrônico é, na verdade, um espectro vibrônico. O mesmo espectro obtido em solução mostra uma definição muito menos nítida da estrutura vibracional, pois diversos mecanismos contribuem para o alargamento das linhas. Ainda mais crítico é o caso de moléculas poliatômicas mais complexas, onde o grande número de modos vibracionais dá origem a uma superposição de estruturas vibracionais que acaba resul-

tando, principalmente em fase condensada, em bandas de absorção largas e sem estrutura. Ou seja, no caso de moléculas mais complexas, toda a riqueza de informações contida na estrutura vibracional do espectro eletrônico é perdida.

Por outro lado, ao longo das duas últimas décadas, tem se

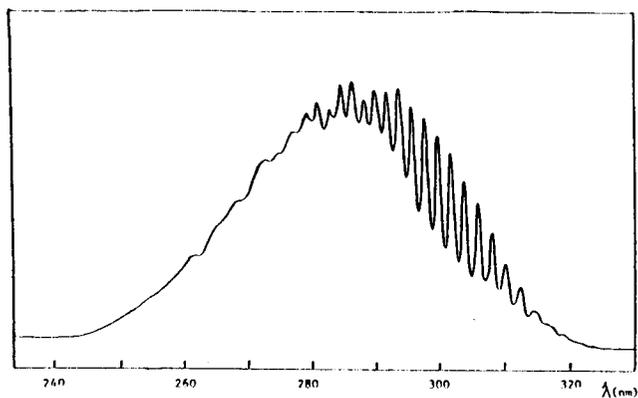


Figura 1. Espectro de absorção de dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, em fase gasosa (unidades arbitrárias).

assístido a uma enorme atividade na investigação, tanto a nível teórico como experimental, do chamado efeito Raman ressonante, que, como veremos a seguir, está intimamente relacionado com o espectro eletrônico.

Tradicionalmente, o efeito Raman tem sido apresentado no contexto da espectroscopia vibracional, conjuntamente com a espectroscopia de absorção no infra-vermelho. A razão para isso é que através da espectroscopia Raman obtemos, de maneira indireta, as frequências vibracionais, obtidas de maneira direta pela espectroscopia de absorção no infra-vermelho. Os mecanismos envolvidos são, no entanto, de natureza bem diversa, como mostrado esquematicamente na figura 2. De fato, no caso da absorção no infra-vermelho, temos a aniquilação de um fóton que é absorvido ressonantemente pela molécula, levando, por exemplo, a mesma do nível vibracional  $v'' = 0$  para  $v'' = 1$  (figura 2.a). No caso do efeito Raman, utiliza-se radiação monocromática de frequência  $\omega_0$  (na prática isso é feito utilizando-se lasers) para excitar o espectro. Temos, então, essencialmente fótons de energia  $h\omega_0$  interagindo com a

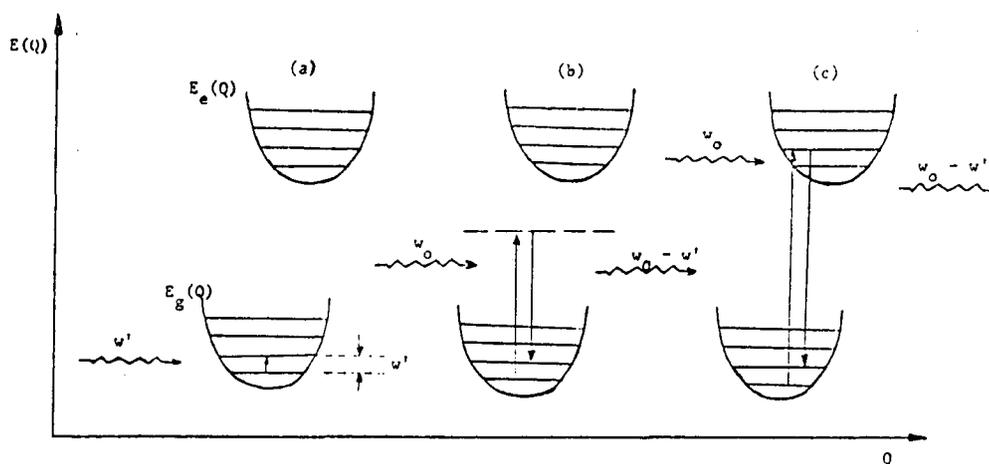


Figura 2. Curvas de energia potencial dos estados eletrônicos e representação esquemática dos mecanismos de absorção infra-vermelha (a), espalhamento Raman ordinário (b) e espalhamento Raman ressonante (c).

molécula, através de um processo indireto: inicialmente o sistema molécula mais fóton é levado a um estado virtual, e a seguir temos a emissão de outro fóton com energia  $h(\omega_0 - \omega')$ , onde  $\omega'$  corresponde a uma frequência vibracional molecular. Em outras palavras, o efeito Raman corresponde ao espalhamento inelástico de luz, onde a partir da diferença de energia do fóton incidente e espalhado podemos obter as frequências vibracionais da molécula. Deve ser enfatizado que o efeito Raman é um processo de dois fótons que não pode ser separado numa sequência de dois processos de um fóton, ou seja, absorção seguida de emissão, pois na escala de tempo envolvida perde o sentido falar-se em sequência temporal.

Além disso, o efeito Raman ordinário não é um fenômeno ressonante, ou seja, a interação do fóton de energia  $h\omega_0$  com a molécula conduz a uma transição para um estado virtual (figura 2.b), que não é um estado estacionário da molécula, como ocorre em processos de absorção ou emissão ressonantes de um fóton. Como o tempo de vida de um estado virtual é extremamente reduzido, a incerteza na sua localização é muito grande, e no formalismo do efeito Raman considera-se a contribuição de um número infinito de estados virtuais varrendo todo o espectro de energia, embora nem todos tenham o mesmo peso. O que foi dito aqui não deve soar estranho para aqueles que têm alguma familiaridade com a teoria de perturbação<sup>10</sup>. De fato, ao se aplicar uma perturbação a um sistema (por exemplo, uma molécula) com um conjunto de auto-estados com energias bem determinadas, temos que a função de onda de cada estado é distorcida ou modificada pela perturbação, e a função de onda perturbada descreve agora uma mistura envolvendo essencialmente todos os estados do sistema, sendo que essa mistura terá um peso maior dos estados que estão mais próximos em termos de energia do estado em consideração. Na linguagem da teoria de perturbação, costuma-se dizer que a perturbação induz "transições virtuais" do estado em questão para todos os outros estados do sistema.

O tratamento quântico do efeito Raman através da teoria de perturbação de segunda ordem, leva-nos à chamada equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac (K.H.D.)<sup>1,11</sup>. Esta permite-nos, em princípio, calcular a intensidade de uma transição Raman na frequência  $\omega_0$  do laser de excitação,  $I_R(\omega_0)$ , em termos da polarizabilidade de transição,  $\alpha_{\rho\sigma}(\omega_0)$ :

$$I_R(\omega_0) \propto \omega_s^4 \sum_{\rho,\sigma} |\alpha_{\rho\sigma}(\omega_0)|^2 \quad (1)$$

onde  $\omega_s$  é a frequência da radiação espalhada e

$$\alpha_{\rho,\sigma}(\omega_0) = \sum_c \sum_l \frac{\langle n | (\mu\rho)_{ge} | l \rangle \langle l | (\mu\sigma)_{eg} | m \rangle}{E_{cl,gm} - h\omega_0 - i\Gamma_l} \quad (2)$$

onde  $m, n, l$  são os estados vibracionais inicial, final e intermediário da transição Raman,  $g$  e  $e$  significam, respectivamente, os estados eletrônicos fundamental e excitado,  $(\mu\rho)_{ge}$  é o componente  $\rho$  do momento de transição eletrônico ( $\rho, \sigma$  são  $x, y$  ou  $z$ ),  $E_{cl,gm}$  é a diferença de energia entre o estado intermediário e inicial e  $\Gamma_l$  é o termo de amortecimento do estado intermediário. Na equação (2) já introduzimos a chamada aproximação de Born-Oppenheimer: as funções de onda moleculares estão escritas como um produto de uma parte eletrônica e outra vibracional, onde a parte eletrônica refere-se a uma posição fixa dos núcleos.

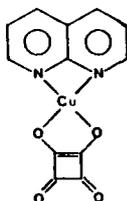
Examinando essa expressão, podemos perceber que numa situação onde a energia do fóton ( $h\omega_0$ ) se aproxima da energia de um auto-estado molecular excitado, deveríamos esperar um considerável aumento da intensidade Raman. De fato, é o que se observa experimentalmente quando a frequência do laser utilizado aproxima-se ou, no limite, coincide com a frequência de alguma transição eletrônica permitida do sistema, situação essa denominada como efeito Raman pré-ressonante, ou no limite, efeito Raman ressonante (figura 2.c). Em termos práticos, isso corresponde a uma intensificação do efeito Raman por fatores que podem ir até  $10^5$  vezes. Levando-se em conta que o efeito Raman é um efeito intrinsecamente fraco (da ordem de um em cada  $10^8$  fótons sofre o espalhamento Raman) as implicações da intensificação ressonante para o uso do efeito Raman como técnica espectroscópica são óbvias.

Mas, na verdade, o grande interesse na investigação do efeito Raman ressonante é de outra natureza, ou seja, a sua íntima relação com as características do ou dos estados eletrônicos envolvidos na transição Raman. De fato, examinando-se com mais cuidado a equação de dispersão de K.H.D., verifica-se que mesmo o efeito Raman ordinário tem uma natureza essencialmente eletrônica, que se reflete na intensidade das linhas Raman. Podemos dizer, a grosso modo, que as frequências das transições Raman refletem propriedades vibracionais da molécula no estado fundamental, enquanto que suas intensidades refletem propriedades dos estados eletrônicos excitados. Nesse sentido, talvez fosse muito mais correto introduzir o efeito Raman no contexto da espectroscopia vibrônica de absorção e emissão, e não no contexto da espectroscopia vibracional de absorção no infra-vermelho, com a qual sua relação é apenas superficial.

No caso do efeito Raman ordinário, seria extremamente complexo, ou mesmo impossível obter-se informações a respeito de estados eletrônicos excitados a partir do estudo das intensidades Raman, pois temos a contribuição de um número incontável de estados eletrônicos para a intensidade de cada transição Raman. A situação é muito mais favorável no caso do efeito Raman ressonante, caso em que apenas um, ou, em casos mais raros, dois estados eletrônicos excitados, contribui significativamente para a intensidade Raman. Nesse caso, o estudo detalhado da variação da intensidade Raman com a frequência do laser de excitação, o chamado perfil de excitação Raman ou perfil Raman ressonante, permite obter informações a respeito de parâmetros moleculares no estado excitado, que normalmente não são possíveis de se obter apenas com o espectro de absorção eletrônico. De fato, ao se levantar o perfil de excitação para cada modo Raman, estamos separando as contribuições de todos esses modos que aparecem conjuntamente no espectro de absorção (razão pela qual as bandas de absorção de moléculas poliatômicas são geralmente muito largas), numa série de contribuições individuais.

Como exemplo, vamos examinar o caso do complexo Cu(fen)Sq, onde fen = 1,10-fenantrolina e Sq = esquartero, cuja estrutura é:

Cu(fen)Sq



Este exemplo enquadra-se exatamente na situação mencionada, ou seja, é uma espécie molecular complexa que apresenta uma banda de absorção na região do visível, sem nenhuma estrutura aparente<sup>12</sup>. O espectro de absorção eletrônico no estado sólido e em solução em metanol de Cu(fen)Sq é mostrado na figura 3, e, como pode-se notar, o máximo de absorção situa-se em cerca de 428 nm. Na figura 4 mostramos os espectros Raman no estado sólido obtido com várias radiações laser. Nesses espectros nota-se uma banda em cerca de 1000 cm<sup>-1</sup> assinalada com uma cruz, pois a mesma é devida ao modo  $\nu_1$  do íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e é usada como padrão interno para medida de intensidade, ao se comparar os espectros Raman obtidos em diversas frequências de excitação. A razão para isso deve-se ao fato de que, independentemente do efeito Raman ressonante, espera-se que os espectros Raman de uma mesma espécie obtidos com diferentes radiações excitantes apresentem diferentes intensidades das bandas Raman, pois: a- a intensidade Raman aumenta com a quarta potência da frequência da radiação espalhada ( $I_R \propto \omega_s^4$ ), b- a eficiência óptica do instrumento é diferente para diferentes comprimentos de onda utilizados,

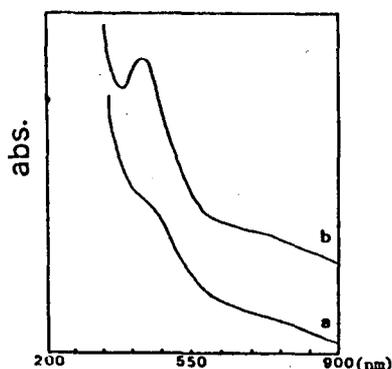


Figura 3. Espectros eletrônicos de Cu(fen)Sq no estado sólido (a) e em solução em metanol (b) (unidades arbitrárias).

c- a eficiência do sistema de detecção é diferente para diferentes comprimentos de onda, e

d- quando se está na região em que a amostra absorve, tanto a radiação incidente, como a radiação espalhada, serão parcialmente absorvidas, e o grau de absorção dependerá da frequência de excitação utilizada.

Ao utilizarmos um padrão interno (no exemplo em questão Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) estaremos compensado todos esses efeitos ao dividirmos a intensidade de cada linha Raman pela intensidade da banda do sulfato, usada como um padrão de intensidade. Isso ocorre porque o sulfato não apresenta absorção no visível ou ultra-violeta próximo, e consequentemente, as variações que ocorrem na sua intensidade ao longo dos espectros obtidos com diferentes radiações devem ser devidas aos efeitos acima mencionados, que podem então ser eliminadas ao se normalizar a intensidade do padrão em todos os espectros.

Nessas condições, as variações de intensidade das bandas Raman da espécie Cu(fen)Sq nos espectros obtidos com diferentes radiações, são devidos exclusivamente ao efeito Raman ressonante. Por exemplo, comparando-se os espectros obtidos em 647,1 nm (figura 4.B) e 457,9 nm (figura 4.E), vemos neste uma substancial intensificação da banda de 1800 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento da carbonila. A figura 3 mostra-nos o espectro de absorção do Cu(fen)Sq e observamos facilmente que a radiação em 647,1 nm situa-se completamente fora da banda de absorção, enquanto que 457,9 nm está na região de absorção.

Se para cada banda Raman fizermos um gráfico de sua intensidade em função da frequência de excitação utilizada, obtemos os perfis de excitação Raman. Verifica-se que as curvas do perfil Raman seguem a grosso modo o espectro de absorção, mas enquanto alguns modos sofrem substancial intensificação, outros praticamente não se intensificam. Ou seja, a intensificação ressonante é uma intensificação altamente seletiva. Em uma molécula complexa podemos ter apenas alguns modos intensificados e, se soubermos a descrição desses mo-

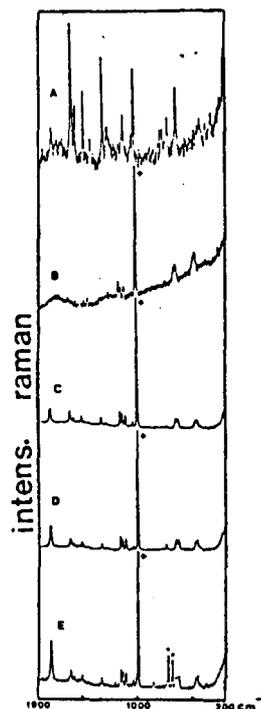


Figura 4. Espectros Raman no estado sólido de Cu(fen)Sq puro (A, 647,1 nm) e da mistura 1:20 com sulfato de sódio (B, 647,1 nm ; C, 514,5 nm ; D, 488,0 nm ; E, 457,9 nm). A banda indicada com uma cruz é a usada como padrão interno. As bandas indicadas com pontos são linhas de plasma do laser.

dos, poderemos obter informações a respeito do estado eletrônico excitado ressonante. De fato, pela intensificação seletiva do modo da carbonila e com o uso de argumentos teóricos simples que apresentaremos na próxima seção, atribuiu-se a transição eletrônica do Cu(fen)Sq como uma transferência de carga metal-esquarato, não envolvendo significativamente o anel da fenantrolina<sup>12</sup>.

## ASPECTOS TEÓRICOS

O tratamento teórico do efeito Raman ressonante foi feito por Albrecht<sup>1,13</sup> numa série de artigos clássicos, partindo da equação de dispersão de Kraners-Heisenberg-Dirac (equações 1 e 2). O ponto essencial é a análise dos momentos de transição de dipolo elétrico,  $\mu_{ge}$ , que aparecem no numerador da equação de dispersão. Para que  $\alpha_{\rho\sigma}$  seja diferente de zero, devemos ter  $\mu_{ge}$  e  $\mu_{eg}$  diferentes de zero e, se expandirmos o momento de dipolo de transição em função das coordenadas normais,  $Q_k$ , termos:

$$\langle n | \mu_{ge} | 1 \rangle = \mu_{ge}^0 \langle n | 1 \rangle + \sum_k \mu_{ge}^k \langle n | Q_k | 1 \rangle \quad (3)$$

O termo de ordem zero, que essencialmente considera o momento de transição como independente da posição nuclear, conduz à chamada aproximação de Condon. A introdução dessa aproximação na equação de K.H.D. leva-nos a:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_0) = (\mu_\rho)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \sum_l \frac{\langle n | m \rangle \langle l | m \rangle}{E_{el, gm} - h\omega_0 - i\Gamma_l} \quad (4)$$

que corresponde ao chamado termo A da abordagem de Albrecht. Consideramos apenas um estado eletrônico excitado importante à ressonância, e eliminamos o somatório em  $m$  e da equação (2). O ponto importante a ser notado é que a intensificação será significativa através do termo A se:

a- o momento de transição  $\mu_{ge}^0$  apresentar valor significativo, ou seja, se a transição eletrônica em questão for totalmente permitida pelas regras de seleção de momento de dipolo elétrico, e

b- se pelo menos uma das integrais de recobrimento de Franck-Condon,  $\langle n | 1 \rangle$  e  $\langle l | m \rangle$ , apresentar valor substancialmente diferente de zero.

Esta segunda condição merece uma discussão mais aprofundada. O princípio de Franck-Condon permite-nos prever que esses fatores terão valores apreciáveis se tivermos um deslocamento na coordenada de equilíbrio entre o estado eletrônico fundamental e o particular estado eletrônico excitado ressonante. Nessa situação teremos um maior recobrimento das funções de onda vibracionais, normalmente consideradas como funções de onda do oscilador harmônico. Em outras palavras, os auto-estados vibracionais associados as duas curvas potenciais em questão tornam-se cada vez menos ortogonais, a medida que a variação na coordenada nuclear de equilíbrio aumenta. Isto é bem conhecido da análise de espectros eletrônicos de absorção e emissão, onde a existência de uma progressão vibracional em um determinado modo vibracional resulta de um deslocamento substancial dos mínimos das duas curvas potenciais ao longo do modo vibracional que aparece na progressão<sup>9</sup>. Normalmente se supõe que a simetria molecular é a mesma nos dois estados eletrônicos, o que, pelo menos para molécula poliatômicas complexas, é uma boa aproximação. Temos então, que imaginar um deslocamento na posição nuclear de equilíbrio, mantendo no entanto a simetria molecular nos dois estados eletrônicos. Isso só é possível para

modos totalmente simétricos. Em suma, dentro das aproximações utilizadas devemos esperar que somente modos totalmente simétricos sejam intensificados através do chamado termo A (ou termo de Franck-Condon). Dentre os modos totalmente simétricos, a intensificação será significativa para aqueles ao longo dos quais tal deslocamento na coordenada seja substancial.

O segundo termo na expansão (equação 3), resulta em intensificação em situações onde falhariam as condições necessárias ao termo A, ou seja modos não-totalmente simétricos. Imediatamente, notamos que no termo de primeira ordem não ocorre o momento de transição na coordenada de equilíbrio,  $\mu_{ge}^0$ , mas sua variação com o deslocamento dos núcleos. A substituição desta expansão separadamente para cada um dos momentos de transição da equação de K.H.D. resulta em:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_0) = (\mu_\rho)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \sum_l \sum_k \frac{\langle n | Q_k | 1 \rangle \langle l | m \rangle}{E_{el, gm} - h\omega_0 - i\Gamma_l} + (\mu_\rho)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \sum_l \sum_k \frac{\langle n | 1 \rangle \langle l | Q_k | m \rangle}{E_{el, gm} - h\omega_0 - i\Gamma_l} \quad (5)$$

chamado de termo B de Albrecht. Em cada um dos numeradores desta equação, a variável  $Q_k$  está alterando uma integral de recobrimento. No primeiro termo da expressão acima, a coordenada  $Q_k$  está alterando a integral entre o nível vibracional final (do estado eletrônico fundamental) e o nível vibracional intermediário (do estado eletrônico excitado). No segundo termo, a coordenada  $Q_k$  está inserida na integral entre o nível intermediário e o nível vibracional inicial da transição Raman (também no estado eletrônico fundamental). As integrais vibracionais podem ser diferentes de zero mesmo ignorando o princípio de Franck-Condon, isto é, não é necessário um deslocamento dos mínimos das curvas potenciais entre os dois estados eletrônicos envolvidos na direção do modo vibracional. Referindo-se a uma transição Raman vibracional  $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$  no estado eletrônico fundamental, termos como  $\langle 1 | Q | 0 \rangle \langle 0 | 0 \rangle$  e  $\langle 1 | 1 \rangle \langle 1 | Q | 0 \rangle$  são não nulos mesmo que os auto-estados vibracionais sejam ortogonais nos dois estados eletrônicos. No primeiro destes termos, o nível vibracional do estado eletrônico excitado em ressonância é o  $v' = 0$ , enquanto que no segundo é o  $v' = 1$ . Essas duas possibilidades são chamadas ressonância O - O e ressonância O - 1, respectivamente, uma vez que o nível de partida é o  $v'' = 0$  do estado fundamental. A ausência do mecanismo de Franck-Condon relaciona o termo B à intensificação dos modos não-totalmente simétricos, pois agora não é indispensável a variação na coordenada de equilíbrio e permanece a simetria molecular no estado excitado.

O termo B, embora decisivo e indispensável para explicar a intensificação em situações como discutido acima, é numericamente menor que o termo A. De fato, podemos imaginar a variação do momento de transição com a coordenada vibracional como uma perturbação no termo de ordem zero  $\mu_{ge}^0$ . Na seção anterior, dentro de um diferente contexto, comentamos as consequências sobre a descrição dos auto-estados pela introdução de uma perturbação em um sistema quântico. O termo B, então, está relacionado à uma mistura dos auto-estados eletrônicos, motivada pela dependência com o movimento nuclear. Novamente, apenas estados eletrônicos próximos em energia ao estado ressonante (normalmente considerado apenas um) é importante à mistura. O termo B representa um mecanismo de intensificação Raman ressonante, devido ao acoplamento dos estados eletrônicos oriundo de movimentos vibracionais, isto é, um acoplamento vibrônico (chamado de

acoplamento de Herzberg-Teller<sup>3</sup>). A intensificação ressonante com um determinado estado eletrônico pode, com o termo B, "roubar" intensidade de outros estados excitados devido ao acoplamento vibrônico.

Termos de maior ordem na expansão do momento de transição (equação 3), resultarão em fatores menos importantes quando substituídos na equação de Kramers-Heisenberg-Dirac, ignorados na presente discussão. É importante observar que a separação em termos A e B não significa uma mútua exclusão. Os termos A e B, fundamentalmente relacionados à intensificação de modos totalmente-simétricos e não-totalmente simétricos, respectivamente, podem coexistir com distinta importância relativa. Além disso, se, por exemplo, no estado excitado há alteração na simetria molecular no sentido de um determinado modo não-totalmente simétrico (por exemplo, a chamada distorção Jahn-Teller<sup>14</sup>), ocorrerá intensificação por um mecanismo de Franck-Condon (termo A) para um modo não-totalmente simétrico<sup>3</sup>.

A estrutura de uma banda de absorção é também determinada por mecanismos de Franck-Condon e de acoplamento vibrônico. O primeiro destes é bem conhecido e produz as já citadas progressões vibracionais no espectro eletrônico. Acoplamento vibrônico, por sua vez, é uma das razões pela qual podemos observar transições eletrônicas proibidas. A intensidade de absorção numa frequência  $\omega$ ,  $I_A(\omega)$ , para uma transição  $m \rightarrow n$  obtida pela teoria de perturbação, é dada por<sup>7</sup>:

$$I_A(\omega) \propto \omega \sum_p \sum_l \frac{|\langle n | (\mu_p)_{ge} | l \rangle|^2 \Gamma_l}{(E_{el, gm} - h\omega)^2 + \Gamma_l^2} \quad (6)$$

onde os símbolos possuem o mesmo significado da equação 2. De fato, esta equação é semelhante à equação de K.H.D. para o efeito Raman ressonante. O estado final na absorção é o estado intermediário ressonante na transição Raman, como verificado nos momentos de transição dos numeradores das equações 2 e 6. Portanto, é válida a expansão do momento de transição (equação 3) também para a absorção, e diferenciamos os mecanismos da transição eletrônica utilizando os argumentos anteriores.

## DIFICULDADES COMPUTACIONAIS

O espectro de absorção eletrônico aliado aos perfis de excitação Raman dos vários modos vibracionais resultam, então, em informações sobre estados eletrônicos moleculares excitados. A teoria básica da seção anterior apresenta modelos físicos de complexidade variada, que permite explicar a estrutura dos perfis e espectro de absorção. O procedimento de trabalho consiste em obter os perfis Raman experimentalmente, e reproduzi-los com cálculos resultantes das equações apresentadas. Do confronto teórico/experimental resultarão determinados parâmetros como, por exemplo, variação em distâncias nucleares de equilíbrios e frequência vibracional no estado excitado, etc.

No entanto, uma observação mais atenta das equações do termo A e B (equações 4 e 5), revela sua dificuldade em termos computacionais, as quais residem no cálculo das muitas integrais sobre as funções de onda vibracionais. Para simplicidade do cálculo, estas são primordialmente assumidas como auto-funções do oscilador harmônico, cujas soluções são bem conhecidas, assim como os resultados das suas integrais de recobrimento. A solução analítica das integrais pode ser escrita em termos da diferença de frequência vibracional e coordenada de equilíbrio nos dois estados eletrônicos envolvidos. Adicionalmente, o modelo do oscilador harmônico permite relacionar integrais entre níveis vibracionais mais altos com in-

tegrais contendo níveis com números quânticos menores, através de fórmulas de recorrências<sup>15</sup>. As equações 4 e 5 revelam que é necessário calcular estas integrais para, teoricamente, infinitos números quânticos vibracionais intermediários do estado ressonante. Quantas integrais devem efetivamente ser calculadas, depende do referido deslocamento dos poços potenciais dos estados eletrônicos envolvidos, que está relacionado à extensão da progressão vibracional no espectro eletrônico ou no perfil Raman do modo. Mas, mais crítico que isso, é o fato de que em uma molécula poliatômica com vários modos vibracionais, a quantidade de níveis vibracionais excitados aumenta enormemente. Consideremos uma molécula pequena, com, por exemplo, apenas quatro modos vibracionais, e a transição Raman  $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$  de um determinado modo, com os estados inicial e final dos outros modos assumidos em  $v'' = 0$ . Dentro da aproximação do oscilador harmônico, podemos escrever a função de onda completa de nível vibracional como um simples produto das funções dos quatro modos. Assim, o estado inicial e final da transição Raman em questão será:  $|0_a 0_b 0_c 0_d\rangle$  e  $|1_a 0_b 0_c 0_d\rangle$ , respectivamente, onde as letras representam os diferentes modos e o número indica o número quântico vibracional (portanto, a transição Raman em consideração é a fundamental do modo a). No entanto, os níveis intermediários consistem de todas as possíveis combinações de números quânticos dentre os quatro modos. Imaginando importantes os níveis com número quântico até  $v' = 10$ , teríamos  $10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10.000$  níveis vibracionais intermediários, com as correspondentes energias nos denominadores das equações. Além disso, as equações da intensidade Raman contém módulos quadrados destas expressões, resultando no cálculo de produtos de  $10.000 \times 10.000 = 100.000.000$  termos.

A complexidade computacional resultante em uma molécula poliatômica é devidamente chamada de "problema de muitos-modos". De fato, uma molécula diatômica, portanto com um só modo vibracional, consiste em poucos níveis intermediários (por exemplo, apenas dez), e o cálculo das integrais decorre facilmente. Muitos casos práticos são levados a este limite "mono-modo", e a largura real da banda de absorção e do perfil Raman ressonante, principalmente um reflexo dos vários níveis existentes, é reproduzida por ajuste do fator de amortecimento,  $\Gamma_1$ , no denominador da equação 2, que está associado ao tempo de vida do nível vibracional. O fator  $\Gamma_1$ , que originariamente reflete a amplitude de um determinado nível energético 1, pode assumir valores artificialmente grandes, apenas como ajuste empírico, mas fisicamente irreal (quanto maior  $\Gamma_1$ , isto é, mais larga a banda, menor o tempo de vida do estado 1).

No contexto dessas dificuldades, aqui brevemente comentadas, surge a vantagem prática do método de transformada para cálculo de perfis de excitação Raman<sup>7</sup>, objetivo final da presente revisão. O método permite calcular perfis de cada modo individualmente, mas com os efeitos de todos os outros modos exatamente incluídos. O espectro de absorção, contendo a informação de todos os modos, é o ponto de partida do método, junto com os parâmetros físicos relacionados a um modelo, como discutido anteriormente. Portanto, na segunda parte deste artigo, veremos detalhes teóricos e práticos do método de transformada.

## REFERÊNCIAS

1. J. Tang, A. C. Albrecht, em *Raman Spectroscopy*, vol. 2, 33, ed. H. Szymanski, New York, Plenum, 1970.
2. W. Siebrand, M. Z. Zgierski, em *Excited States*, vol. 4, 1, ed. E. C. Lim, New York, Academic, 1979.
3. R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 131 (1986).
4. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, 1945.

5. L. Woodward, *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
6. D. Steele, *The Interpretation of Vibrational Spectra*, Chapman and Hall, London, 1971.
7. P. M. Champion, A. C. Albrecht, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 353 (1982).
8. R. Kullmer, W. Demtröder, *Chemical Physics* **92**, 423 (1985).
9. G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, 1966.
10. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935.
11. W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation*, John-Wiley, New York, 1973.
12. L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *J. Mol. Struct.* **245**, 215 (1991).
13. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**, 1476 (1961).
14. R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley (Interscience), New York, 1972.
15. C. Manneback, *Physica* **17**, 1001 (1951).

**Publicação financiada pela FAPESP**