

UM PROGRAMA SIMPLES E DIDÁTICO DE DECOMPOSIÇÃO ESPECTRAL POR GAUSSIANAS OU LORENTZIANAS EM ESPECTROSCOPIA DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA PARA MICROCOMPUTADOR

Washington L. de B. Melo

UNESP/Ilha Solteira, 15378 - Ilha Solteira - SP

Marcel Tabak e Otacíro R. Nascimento

Instituto de Física e Química/USP, C.P. 369, 13560 - São Carlos - SP

Recebido em 17/7/90; cópia revisada em 25/11/91.

A simple and versatile computer program is presented to simulate experimental optical spectra as a sum of gaussian components. The program runs in any PC compatible computer and has as the most important feature the fact that the simulation process is visualized from the beginning in the computer monitor. This allows both the choice of individual parameters of the components of the curves and, most important, to visually follow the progress of the simulation process. Two examples of application are presented which illustrate the use of the program. The possibility of decomposition into lorentzian components as well as derivatives of lorentzian or gaussian components normally used in EPR spectroscopy is also provided.

Keywords: Optical spectra; EPR spectroscopy; computer program.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos ocorreu uma proliferação acentuada de computadores do tipo PC que tornaram-se acessórios de análise de dados experimentais amplamente encontrados em laboratórios de pesquisa. Como consequência a análise mais aprofundada dos dados experimentais e conclusões mais abrangentes tem sido possível em quase todas as áreas da ciência. Em particular, a análise de ajustes numéricos e funcionais tem permitido obter informações mais completas das medidas que antes não podiam ser obtidas sem o uso das simulações. Nos vários tipos de espectroscopia (RMN, infravermelho, transição eletrônica no visível e UV, RPE, etc), simulações espectrais e armazenamento de bancos de dados permitem a fácil identificação de compostos e substâncias, o que pode ser de muita utilidade nas pesquisas em química¹.

Muitos equipamentos modernos, utilizados em espectroscopia, são acompanhados de microcomputadores equipados com programas de análise espectral do tipo soma e subtração, correção de linha de base, comparação com bancos de dados, entre outros.

No entanto, nos parece que faltam programas que possam fazer decomposição espectral onde as componentes de um espectro possam facilmente ser obtidas de uma maneira bastante simples. Os métodos numéricos usuais são geralmente elaborados e de difícil compreensão. Por isto mesmo, escondem o aspecto simples da composição do espectro analisado como uma soma de linhas de transições espectrais constituintes das bandas mais complexas.

Para atender este tipo de necessidade desenvolvemos um programa denominado de SFG em linguagem BASIC estruturado (QUICK BASIC)* onde um espectro eletrônico (ou outro qualquer), com forma de linha gaussiana ou lorentziana, pode ser construído com até seis componentes. A interação do usuário com o processo de simulação é de grande simplicidade pois, com o simples uso de algumas teclas do microcomputador, é possível variar a intensidade, a largura e a posição de cada componente individualmente. Simultaneamente é possível ver o efeito sobre a composição espectral e comparação global

(visual e pelo desvio padrão) com o espectro obtido experimentalmente. São apresentados dois exemplos de simulação espectral usando este programa: o primeiro com amostras de derivados oxí e meta de hemoglobinas humanas, o segundo com amostra monocristalina de um complexo do Cu(II) cujo espectro é obtido com luz polarizada.

DESCRIÇÃO DO PROGRAMA DE DECOMPOSIÇÃO ESPECTRAL (SFG)

O programa se subdivide em cinco partes, a saber:

- 1) Entrada de dados do espectro experimental;
- 2) Planilha de entrada dos parâmetros de cada componente gaussiana ou lorentziana;
- 3) Cálculo das componentes gaussianas ou lorentzianas, soma, obtenção do espectro simulado e comparação com o espectro experimental;
- 4) Apresentação gráfica;
- 5) Apresentação dos parâmetros e áreas de cada componente e do desvio do espectro experimental.

1. Entrada de Dados do Espectro Experimental

A primeira parte se refere a entrada do arquivo de dados, em ASCII, que descreve o espectro experimental. O arquivo de dados poderá ser digitalizado manualmente através de um editor de textos, através de uma mesa digitalizadora que criará um conjunto de pontos (x,y), ou mesmo através de uma saída digital diretamente de um espectrofotômetro. Descreveremos em maior detalhe um arquivo gerado através de uma mesa digitalizadora que servirá como exemplo para qualquer outro procedimento de criação do arquivo de dados. Através de uma mesa digitalizadora o espectro experimental é obtido como um número de pontos x,y (em número máximo de 1200).

Um programa de conversão de dados chamado CONVARQ.EXE é utilizado para converter os valores de x, geralmente dados em milímetros, para unidade de comprimento de onda (nm) e opcionalmente os valores de y se alguma normalização for desejada. Existe a opção de diminuir o número de pontos (200 a 300 pontos têm se mostrado suficientes sem comprometer a rapidez de simulação) e também de renomear o arquivo de dados. Este último nome do arquivo será usado no programa de simulação.

* Microsoft Quick 4.50 - 1988
Microsoft Quick BASIC COMPLIER 4.50 - 1988
Microsoft Overlay Linker 3.69 - 1988

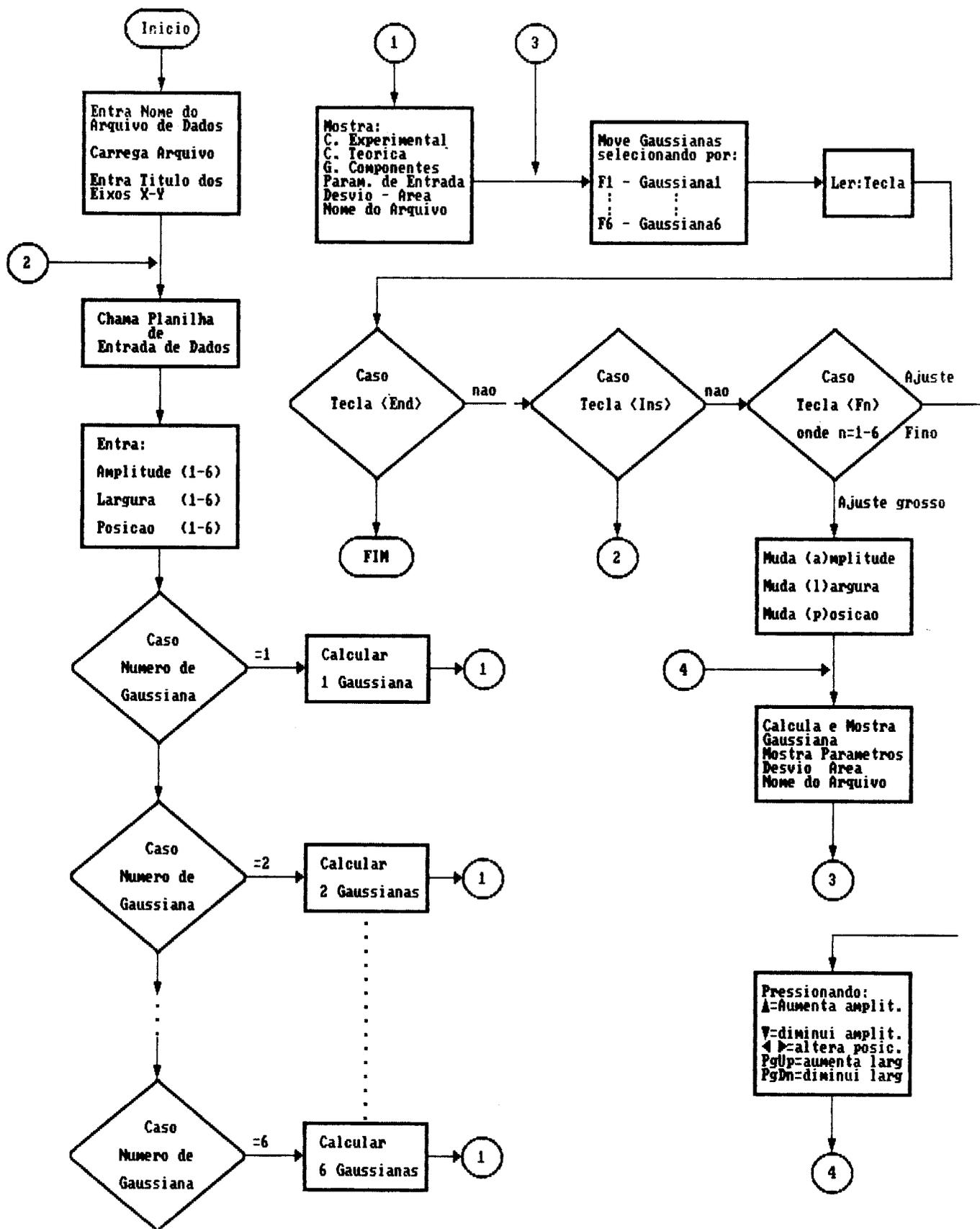


Figura 1 - Fluxograma do programa de simulação de espectros de absorção eletrônica utilizando gaussianas. O programa é feito em QUICK BASIC estruturado e é criado na forma executável.

2. Planilha de entrada de parâmetros

Uma vez preparado o arquivo de dados que representa um espectro, o programa (SFG) de decomposição é carregado. A primeira exigência do programa é o nome do arquivo de dados e após carregá-lo na memória do PC, é apresentada na tela a planilha de entrada de parâmetros que caracterizam cada componente, até no máximo de 6. Os parâmetros das gaussianas ou lorentzianas (amplitude, largura e posição) são digitados diretamente do teclado utilizando as teclas "ins", valor do parâmetro e "enter" e as teclas de movimentação do cursor para mudança de um parâmetro à outro. Cada linha representa uma componente que é nomeada "Fn" (n = 1, ..., 6). O programa reconhece número de componentes pelo número de conjuntos de três parâmetros digitado. Por exemplo, se entramos com dois conjuntos de parâmetros (duas linhas) somente duas componentes serão usadas. O valor da largura de linha utilizada em cada componente é dado em unidade 10^3 cm^{-1} e a posição em nm.

3. Cálculo das componentes, soma, desvio e áreas

Após serem digitados os parâmetros de cada componente, a tecla "space" é acionada e o programa gerará as componentes, a soma das componentes e o desvio desta curva gerada com relação ao espectro experimental dado pelo arquivo de dados, com o nível (linha de base) na posição "zero". O programa calcula também as áreas das componentes.

4. Apresentação gráfica

O resultado do cálculo feito na parte 3 é apresentado na tela em forma gráfica em alta resolução, podendo ser em cores ou monocromática. As curvas teóricas e experimental são apresentadas dentro de um quadro onde o eixo horizontal está dado em nm (comprimento de onda) e o eixo vertical em nm (unidades arbitrárias). As componentes só serão apresentadas se solicitadas pelo usuário. Por exemplo: para mostrar a primeira gaussiana, acionar a tecla "F1" e em seguida "Home". Se desejar apagar da tela a enésima componente acionar a tecla "Fn" e em seguida "Del".

5. Apresentação dos parâmetros

Abaixo do quadro gráfico é apresentado um quadro com o desvio, o nível e o nome do arquivo de dados que está sendo utilizado. Abaixo da primeira linha um quadro com as componentes utilizadas e seus parâmetros: amplitudes, larguras, posições e áreas. Nas duas últimas linhas indica-se o procedimento para alteração de parâmetros, que pode ser feito de duas formas: através de pequenas alterações (tecla-se "Fn" e uma tecla de movimentação do cursor) e através de avanço rápido onde é possível colocar acréscimos ou decréscimos de valores a serem definidos pelo usuário (tecla-se "Fn" e "a" para amplitude e o valor da alteração se positivo ou negativo), o mesmo para "l" e "p"). No caso do nível da curva total, soma das componentes, o valor digitado é substituído e não acrescido. Nas pequenas alterações as setas "→" e "←" mudam a posição da componente "Fn" escolhida, as setas "↑" e "↓" alteram a amplitude e as tecla "Pg Up" e "Pg Dn" alteram a largura da componente selecionada. Para sair e voltar à planilha de parâmetros tecla-se "Ins" e então é possível mudar os parâmetros na planilha e inserir nova componente. Para excluir uma componente já colocada na planilha basta colocar amplitude zero.

O gráfico mostrado na tela poderá ser facilmente transferido para uma impressora com a Tecla "Print Screen" e o programa "GRAPHICS" previamente instalado na memória, já conhecido pela maioria dos usuários de PC compatível com IBM-PC.

A figura 1 mostra um fluxograma básico do funcionamento do programa e as figuras nos dois exemplos mostram a saída gráfica com o resumo dos parâmetros e comandos de mudança dos mesmos.

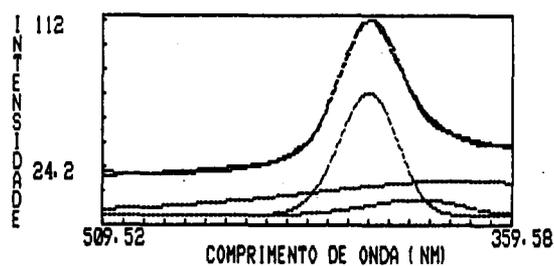
Este programa tem uma característica didática porque o usuário observa continuamente o resultado gráfico e o desvio e decide a maneira de modificar o ajuste acompanhando o efeito de cada componente e a influência de cada um dos seus três parâmetros de definição. A interpretação dos resultados obtida através do ajuste é facilitada consideravelmente, e a análise dos efeitos físicos e físico-químicos nos espectros de absorção eletrônica torna-se mais completa e abrangente quando comparada à simples inspeção visual dos espectros.

Os exemplos a seguir ilustram o uso do programa e sua conveniência.

Exemplo 1: Espectros de absorção de hemoglobina humana

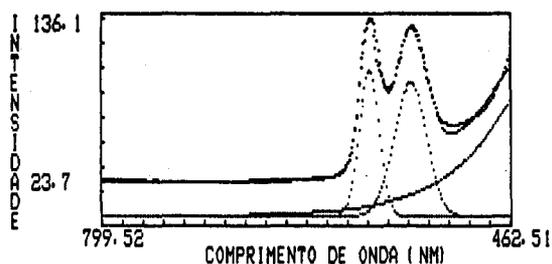
A hemoglobina é uma proteína que tem sido estudada intensamente nos últimos 30 anos, sendo a sua estrutura tridimensional e sua função bastante conhecida^{2,3}. A escolha desta proteína como exemplo de simulação do espectro de absorção eletrônica deve-se a que seu espectro é complexo, apresentando várias transições na região do visível e U.V. próximo, com intensidades bastante variáveis, sendo que algumas não tem o valor de ϵ bem definido devido à superposição das transições. Além disso, com a modificação do estado de oxidação do ferro no grupo heme, várias transições são modificadas enquanto que outras sofrem pequenos deslocamentos. Estas características tornam a hemoglobina um objeto interessante no que se refere ao estudo comparativo das transições eletrônicas. O espectro eletrônico da oxihemoglobina (OxiHb), na região do visível, apresenta três bandas características centradas em 578nm, 540nm e 415nm. A banda em 415nm, a mais intensa de todas, conhecida como a banda de Soret, tem um valor de extinção milimolar de cerca de 129 e corresponde a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ característica da porfirinas. As bandas em 576nm e 540nm são conhecidas por bandas α e β respectivamente e sua origem é também relacionada a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. O desdobramento em duas bandas é de natureza vibrônica, sendo estas transições também conhecidas como Q_0 e Q_y . Os coeficientes de extinção são 14.9 e 14.1, respectivamente^{2,3}.

Nas figuras 2 e 3 o espectro obtido para oxihemoglobina juntamente com a simulação usando uma soma de gaussianas está apresentado. O espectro foi dividido em duas partes si-



```
DESVIO= 1.505574          NIVEL= 14          ARQUIVO:oxhb2c
Amplitudes  Larguras  Posicoes  Areas
F1          70.5      1.26      411.8    111.3306
F2          9         2.2       394      24.81534
F3          20        7.1       378      177.9686
Sel: (F1)...(F6)/  +<Fn>: (Ins)/  SAIDA: <End>/  Ap:<Del>/  Ac:<None>
Avanço rápido: (a)plitude  (l)argura  (p)osicao  (n)ivel
```

Figura 2 - Espectro eletrônico de Oxihemoglobina humana na região da banda de Soret (500 a 350nm) com a simulação utilizando quatro componentes gaussianas. Os espectros experimental e simulado são praticamente superpostos.



DESUVIO= 2.545124 NIVEL= 14 ARQUIVO: oxhb61c

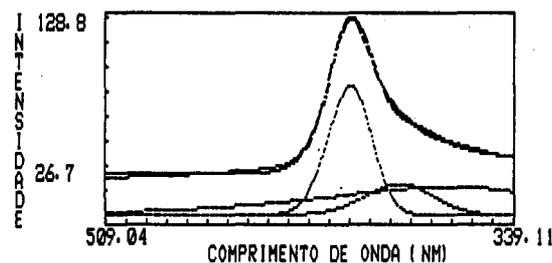
	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	100.3	.49	578.3	61.59594
F2	92	.9	544	183.7732
F3	200	7.1	378	1779.686

Sel: (F1)...(F6)/ + (Fn): (Ins)/ SAIDA: (End)/ Ap: (Del)/ Ac: (Home)
 Avanco rapido: (a) mplitude (l) largura (p) osicao (n) nivel

Figura 3 - Espectro eletrônico da Oxihemoglobina humana na região das bandas α e β (800 a 450nm) com a simulação utilizando as duas gaussianas adicionais a cauda da banda da região de Soret. O espectro da banda de Soret é medida com a amostra diluída por um fator de 10.

muladas separadamente, por questão de conveniência, já que a região da banda Soret (400nm) é bem mais intensa. A solução de hemoglobina foi analisada inicialmente na região entre 800 a 460nm e em seguida foi diluída dez vezes e o espectro na região da banda de Soret foi medido. Todos os espectros foram medidos no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 180. A simulação permite obter dados interessantes que a simples medida no espectrofotômetro não é capaz de revelar. Os coeficientes de extinção associados com as bandas α e β na oxihb são dados pelas amplitudes (Figura 3) das respectivas gaussianas que em nosso caso são 114,0 e 103,3 respectivamente. Na banda de Soret é necessário multiplicar as amplitudes por 10, já que as amostras foram diluídas 10 vezes, e por isso para a transição em 414 (417)nm obtêm-se $90,7 \times 10 = 907$. As amplitudes apresentadas são relativas e por isso, para comparar as mesmas aos coeficientes de extinção, suporemos que o valor da amplitude de 907 corresponda a de extinção $\epsilon_{mM} = 129$ dado na literatura^{2,3}. Isto implica a divisão de todas as amplitudes obtidas da simulação por um fator igual a $907/129 = 7,03$. Assim para as bandas α e β obtêm-se valores de ϵ_{mM} iguais a 16,2 e 14,69. A razão entre esses valores é $16,2/14,69 = 1,103$ enquanto que na literatura o valor considerado para esta razão é $14,9/14,1 = 1,057$, ou seja um pouco menor. Essa diferença (cerca de 4%) deve estar associada ao erro da medida já que o valor de ϵ em 576nm medido no espectrofotômetro será ligeiramente maior que o valor real devido a superposição do final da banda em 540nm que é mais larga. Por outro lado, o valor de ϵ em 540nm será proporcionalmente ainda mais aumentado devido ao efeito de superposição do final das bandas da região de Soret que de acordo com a simulação são quatro. Dessas quatro bandas a que afeta mais a região das bandas α e β é a banda mais larga centrada em 379nm e cujo final se sobrepõe de forma significativa à banda em 540nm (figura 3). A concordância com os valores da literatura é bastante satisfatória sendo que através da simulação obtêm-se valores de ϵ com maior confiança. Convém mencionar que na região da banda de Soret observam-se gaussianas adicionais utilizadas no ajuste. Na literatura está reportada, além da banda em 415nm, uma banda centrada em 345nm associada a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da porfirina. Em nosso ajuste observam-se três bandas adicionais além da banda em 415nm: duas bandas estão centradas em 391nm e 379nm e tem respectivas extinções $\epsilon_{mM} = 17,78$ e 27,59; a terceira está centrada em 322nm e $\epsilon_{mM} = 17,49$. Estes resultados obtidos em nossa simulação pela primeira vez não

estão reportados na literatura e demonstram a utilidade do programa desenvolvido. Bandas análogas apacem também em outros derivados da hemoglobina. Sem dúvida que a banda de Soret, frequentemente considerada como uma única (em 415nm), tem uma estrutura bem mais complexa que merece maior atenção.

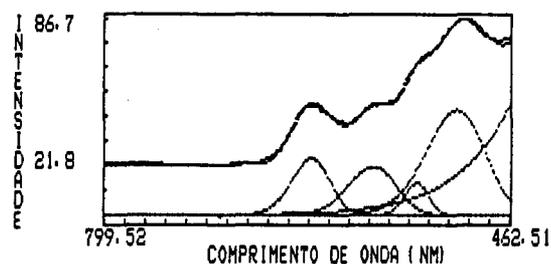


DESUVIO= 1.988646 NIVEL= 14.2 ARQUIVO: mehb62c.dat

	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	84	1.1	406.5	115.8949
F2	20	1.9	385.5	47.6254
F3	18	7.1	365	168.1717

Sel: (F1)...(F6)/ + (Fn): (Ins)/ SAIDA: (End)/ Ap: (Del)/ Ac: (Home)
 Avanco rapido: (a) mplitude (l) largura (p) osicao (n) nivel

Figura 4 - Espectro eletrônico da Metahemoglobina humana na região da banda de Soret com a simulação utilizando três componentes gaussianas.



DESUVIO= .9096734 NIVEL= 20.3 ARQUIVO: mehb61c.dat

	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	24.8	.8	629	24.86547
F2	21.1	1.2	577	31.73356
F3	13.8	.7	540	12.19688
F4	46.19001	1.9	506.5	109.7766
F5	180.1	7.1	365	1682.687

Sel: (F1)...(F6)/ + (Fn): (Ins)/ SAIDA: (End)/ Ap: (Del)/ Ac: (Home)
 Avanco rapido: (a) mplitude (l) largura (p) osicao (n) nivel

Figura 5 - Espectro eletrônico da Metahemoglobina humana na região entre 800 a 450nm com a simulação utilizando 4 gaussianas adicionais e a cauda da banda larga da região de Soret. As outras duas gaussianas na região de Soret não afetam entre 800 e 450nm.

Nas figuras 4 e 5 estão apresentados os espectros para a hemoglobina oxidada com ferricianeto de potássio, isto é metahemoglobina (metHb)⁴. Algumas das previsões esperadas são que a banda de Soret se desloque para 405nm com um aumento de ϵ_{mM} para 169, que as bandas α e β (Q_0 e Q_V) se desloquem para 540nm e 500nm, esta última com extinção milimolar de 9,00, e que em 540nm seja observado um ombro. Além dessas transições são esperadas duas transições adicionais relacionadas com transferência de carga da porfirina para os orbitais d do metal, em 633nm com $\epsilon_{mM} = 3,9$ e em 580nm com $\epsilon_{mM} = 3,4$. Nossos resultados indicam que se assumirmos a amplitude relativa na banda de Soret em 406.5nm igual a 840 como sendo correspondente a $\epsilon_{mM} = 169$ os valores

para os coeficientes de extinção para as transições nos outros comprimentos de onda podem ser calculados. O fator que deve ser usado para transformar amplitude relativa em extinção milimolar nesse caso é igual a $840/169 = 4,97$. Obtém-se dessa forma que $\epsilon_{mM}=4,99$ em 629,0nm, $\epsilon_{mM}=4,25$ em 575nm, $\epsilon_{mM}=2,82$ em 540nm e finalmente $\epsilon_{mM}=9,37$ em 506,5nm. Pode-se notar a excelente concordância com os dados disponíveis na literatura. Os valores de ϵ_{mM} para as bandas em 540nm e 365nm consideradas como ombros e não estimadas em medidas no espectrofotômetro são obtidos facilmente de nossa simulação: $\epsilon_{mM}=2,82$ em 540nm e $\epsilon_{mM}=36,22$ em 365nm. Na região da banda de Soret observa-se novamente a existência de uma terceira banda adicional centrada em 385,5, com $\epsilon_{mM}=40,24$, e que não está descrita na literatura. É possível que a sua origem também esteja associada a uma transição da porfirina já que o seu comportamento é semelhante ao da banda de Soret mais intensa (deslocamento para comprimentos de onda menores). De nossas simulações observa-se ainda que o valor de ϵ_{mM} medido no espectrofotômetro, em alguns comprimentos de onda, contém as contribuições de várias bandas, o que pode levar a resultados incorretos. Convém mencionar que a relação de absorvâncias em 578nm e 500nm, A_{578}/A_{500} , é frequentemente utilizada como um índice de porcentagem de metahemoglobina⁴ e que isto pode levar a erros consideráveis. Na metaHb a banda em 630nm encontra-se mais isolada das demais; a banda em 577nm sofre influência de duas bandas vizinhas enquanto que na banda em 540nm essa influência é muito grande, em especial da banda em 506,5nm, que torna absolutamente impossível a medida espectrofotométrica de ϵ_{mM} em 540nm. Nossas simulações ilustram a importância do método descrito acima na análise de espectros de absorção ótica onde frequentemente é difícil prever a existência de mais de duas ou três transições num espectro alargado e mal resolvido, que é o que ocorre com muito frequência na prática. Isso é visto ainda muito claramente na influência da final (cauda) da banda em 365nm, cuja largura é muito grande, sobre as bandas no espectro próximas a 500nm. É possível também verificar que as posições das bandas são ligeiramente corrigidas na simulação. A identificação das bandas em 379nm na OxiHb e 365 na MetHb nos levou a um estudo sistemático nos diversos derivados da Hb e em porfirinas modelos afim de compreendermos sua origem e está sendo objeto de novo trabalho.

Exemplo 2 - Espectros de absorção em monocristal de $(Ph_3AsO-H)_2 [CuBr_4]$

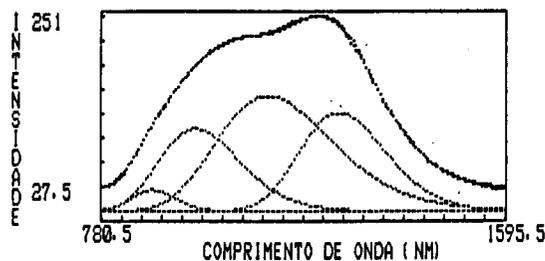
As espécies $[CuBr_4]^{-2}$ comumente existem no estado sólido e sua estrutura é conhecida como um tetraedro distorcido com o eixo z achatado. Este íon também tem sido encontrado em solução e a comparação dos espectros eletrônicos sugere que não há significativa diferença nos dois casos⁵.

A escolha deste exemplo está baseada no fato de que as medidas das transições são feitas com e sem luz polarizada no monocristal, o que permite a comparação dos componentes espectrais responsáveis pela transição d-d em ambos os casos.

Por esta razão apresentaremos aqui somente a simulação do espectro na região do IV próximo (800 a 1600nm) com objetivo de mostrar a conveniência de uma simulação espectral que permite descobrir transições que por inspeção visual jamais seriam detectadas.

Os espectros foram obtidos através de um espectrofotômetro Beckman DK-2 com luz polarizada em duas direções perpendiculares entre si, propagando-se na direção perpendicular ao eixo monoclinico b do cristal. O espectro sem polarização também está apresentado para efeito de comparação.

As figuras 6, 7 e 8 mostram os três espectros medidos e é possível identificar por inspeção visual duas bandas nos espectros sem polarização (fig.6) e com polarização (fig.7) na direção \underline{a} (arbitrária). Na direção de polarização \underline{b} (perpendi-

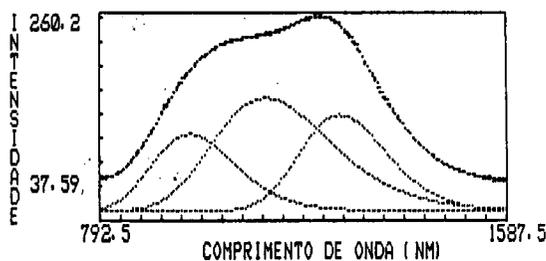


DESVIO= 1.978125 NIVEL= 9 ARQUIVO: tfass.dat

	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	27	1.12	883	37.89978
F2	105.6	1.71	972	226.3159
F3	149	1.82	1118	339.8699
F4	127	1.88	1262	171.9826

Set: (F1)...(F6)/ +(Fn): (Ins)/ SAIDA: (End)/ Ap:(Del)/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)mlplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel

Figura 6 - Espectro eletrônico do complexo $(Ph_3AsO-H)_2 [CuBr_4]$ monocristalino sem polarização da luz na região de 800 a 1600nm. O espectro é simulado por quatro componentes gaussianas correspondentes as quatro transições d-d do íon Cu^{2+} .



DESVIO= 2.13817 NIVEL= 11.8 ARQUIVO: tfasa.dat

	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	182.6	1.71	969	219.8865
F2	151.5	1.82	1118	345.5724
F3	128.5	1.86	1264	178.712

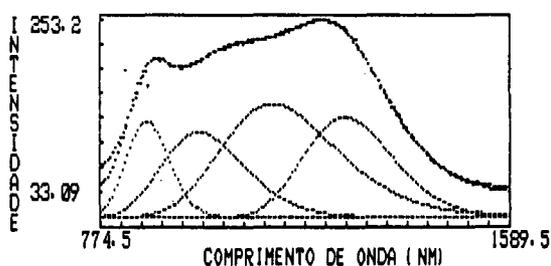
Set: (F1)...(F6)/ +(Fn): (Ins)/ SAIDA: (End)/ Ap:(Del)/ Ac:(Home)
 Avanco rapido: (a)mlplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel

Figura 7 - Espectro eletrônico do complexo $(Ph_3AsO-H)_2 [CuBr_4]$ monocristalino com luz polarizada na direção \underline{a} (arbitrária) perpendicular ao eixo monoclinico do cristal. A simulação identifica a existência de três componentes gaussianas.

cular a \underline{a}) é possível ver o aparecimento de uma terceira banda em um comprimento de onda mais baixo (fig.8). Comparando os três espectros diríamos que as bandas estão centradas em 890, 1055 e 1220nm. Estas bandas estariam associadas as transições d-d. Supondo uma simetria tetraédrica distorcida e o estado fundamental com um buraco no orbital d_{xy}^{5-8} , as transições seriam:

$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}$	1220nm
$d_{x^2 - y^2} \rightarrow d_{xy}$	1055nm
$d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$	890nm(polarizada)

Quando tentamos simular estes espectros só conseguimos um ajuste adequado introduzindo três gaussianas para o polarizado na direção \underline{a} e quatro gaussianas para o polarizado na direção \underline{b} e sem polarização com as mesmas quatro gaussianas, apenas ajustando suas amplitudes. É interessante observar que os três espectros são muito bem ajustáveis com as mes-



DESUVIO= 5.280958 NIVEL= 10.5 ARQUIVO: tfasb.dat

	Amplitudes	Larguras	Posicoes	Areas
F1	121.9	1.12	867	171.1105
F2	107.5	1.71	972	230.3078
F3	143.5	1.02	1118	327.3243
F4	127	1.1	1262	175.006

Sel: <F1>...<F6>/ +<Fn>: <Ins>/ SAIDA: <End>/ Ap:/ Ac:<None>
 Avanco rapido: (a)mlplitude (l)argura (p)osicao (n)ivel

Figura 8 - Espectro eletrônico do complexo $(Ph_3AsO-H)_2 [CuBr_4]$ com luz polarizada na direção h perpendicular a a e ao eixo monoclinico do cristal. A simulação identifica quatro componentes gaussianas.

mas componentes mantendo-se fixas suas larguras de linha (dadas em unidades de $10^3 cm^{-1}$) e posições (em nm), e variando somente suas amplitudes. Com estes ajustes obtemos as quatro transições d-d esperadas, mostrando que a distorção rombiga é suficiente para remover a degenerescência dos dois orbitais d_{xz} e d_{yz} bem como determinamos as posições das transições com um erro muito pequeno: as transições seriam então em 870, 970, 1118 e 1260nm, com erro máximo de 5nm.

Estes resultados são muito diferentes daqueles extraídos por observação visual direta dos espectros.

Estes ajustes são coerentes com os resultados de RPE que mostram a existência da distorção rombiga garantindo portando a simetria D_{2d} do complexo formado.

CONCLUSÃO

Destes dois exemplos apresentados podemos ver a importância de se fazer a simulação espectral para uma análise de-

talhada e muita precisa de resultados espectrofotométricos comumente obtidos.

Por outro lado o programa aqui apresentado tem as seguintes vantagens:

- 1) É simples de ser instalado em qualquer PC;
- 2) É extremamente simples de ser utilizado por qualquer usuário, devido à sua forma didática
- 3) Está escrito em linguagem BASIC estruturado (QUICK-BASIC) o que permite fáceis modificações, (por exemplo: mudar forma de linha);
- 4) Ajuste o nível do espectro soma para o nível do espectro experimental (como um ajuste de 0 para a linha de base);
- 5) Calcula a área de cada componente em separado, o que permite uma análise de equilíbrio de espécies coexistentes, a partir das suas concentrações relativas, o que é muito importante na análise de uma curva de formação de diferentes espécies;
- 6) Finalmente permite uma interação direta e didática do usuário com o processo de simulação, e uma melhor interpretação dos resultados obtidos pelo acompanhamento, passo a passo, do efeito de cada componente no espectro resultante.

Cópia do programa pode ser obtido gratuitamente através de contato direto com um dos autores.

REFERÊNCIAS

1. Rodrigues, G.V.; Nagem, T.J.; *Quím. Nova* (1989), 12, 313.
2. Antonini, E.; Brunori, M.; Hemoglobin and myoglobin in their reactions with ligands, North-Holland Publ-Company, 1971.
3. Antonini, E.; Rossi-Bernard, L.; Chiancone, E. eds. Hemoglobins, in *Methods in Enzymology* vol. 76, Academic Press, 1981.
4. Imai, K.; *J. Mol. Biol.* (1979), 133, 233.
5. Brateman, P.S.; *Inorg. Chem.* (1963), 2, 448.
6. Marcotrigiano, G.; Menanbe, L.; Pellacani, G.C.; Saladini, M.; *Inorg. Chim. Acta*, (1979) 34, 43.
7. Ferguson, J.; *J. Chem Phys.* (1964) 40, 3406.
8. Nascimento, O.R.; Massabni, A.C.; *Polyhedron*, (1985) 4, 707.

Publicação financiada pela FAPESP