

Espectro

Paulo Ribeiro Claro

CICECO/ Universidade de Aveiro
prc@ua.pt

CITAÇÃO

Claro, P. R. (2018)
Espectro,
Rev. Ciência Elem., V6(03):055.
doi.org/10.24927/rce2018.055

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

EDITOR CONVIDADO

João Lopes dos Santos,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

09 de setembro de 2018

ACEITE EM

21 de setembro de 2018

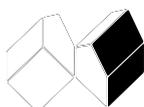
PUBLICADO EM

04 de outubro de 2018

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2018.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Um espectro é uma representação gráfica da magnitude da interação radiação-matéria (*intensidade*) em função da *energia* dessa radiação. (ver artigo “Espectroscopia”)

Assim, o eixo das ordenadas num espectro é sempre indicativo da intensidade do sinal registado no detetor (muitas vezes em unidades arbitrárias e apenas com valor relativo), mas o eixo das abcissas representa qualquer grandeza proporcional à energia.

Por razões históricas e de ordem prática, diferentes tipos de espectroscopia adotaram diferentes representações convencionais, o que pode tornar a comparação entre espectros um pouco confusa. (FIGURA 1)

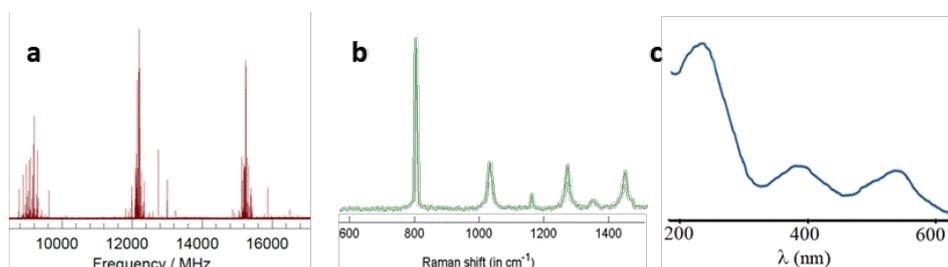


FIGURA 1. A- Espectro rotacional, trifluoriodometano; B- Vibracional, ciclohexano; C- Eletrónico, complexo de crómio (III).

A radiação eletromagnética tem propriedades ondulatórias a que corresponde uma frequência (ν) e um comprimento de onda (λ). A energia da radiação, E , é proporcional à sua frequência de acordo com a equação

$$E = h\nu \quad (1)$$

sendo h um valor constante universal (constante de Planck).

A velocidade da luz, c , corresponde ao produto da frequência pelo comprimento de onda

$$c = \nu\lambda \quad (2)$$

e o inverso do comprimento de onda é designado por número de onda, com o símbolo $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (3)$$

Das equações (1-3) resulta

$$E = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \quad (4)$$

Deste modo, a representação da energia da radiação de um espectro pode fazer-se com qualquer unidade de energia (E), ou qualquer grandeza que lhe seja diretamente proporcional ($\nu, \tilde{\nu}$) ou inversamente proporcional (λ).

TABELA 1. Grandezas importantes na representação de um espectro e respetivas unidades SI.

Grandeza	Unidade (Sistema Internacional)
Energia, E	J (joule)
Frequência, ν	Hz (hertz = inverso de segundo, s^{-1})
Comprimento de onda, λ	m (metro)
Número de onda, $\tilde{\nu}$	m^{-1} (inverso de metro)

A variedade de unidades utilizadas na representação de espectros resulta da “tradição” em cada tipo de espectroscopia, que advém frequentemente das características do equipamento de deteção e da tendência natural para escolher números de fácil leitura e representação gráfica (ver TABELA 2).

TABELA 2. Intervalos de valores utilizados na representação de espectros em alguns tipos representativos de espectroscopia.

Espectroscopia	Valores típicos	Energias correspondentes / kJ mol^{-1}
Rotacional	10-10000 GHz	0,004 - 4
Vibracional, infravermelho	400-4000 cm^{-1}	5 - 48
Eletrónica, UV-Vis	200-700 nm	171 - 600
Fotoeletrónica	5-20 eV	480 - 1900

A utilização da energia em joule no eixo das abcissas de um espectro é muito pouco frequente. No entanto, nos casos em que a energia envolvida é elevada – como na espectroscopia eletrónica de alta energia –, é comum a utilização da energia expressa em eletrão-volt, eV.

Tradicionalmente, a espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis) utiliza a representação em função do comprimento de onda – o que tem origem histórica no facto de a dispersão da luz num prisma ser proporcional ao comprimento de onda (ver FIGURA 3 do artigo “Espectroscopia” e FIGURA 1C). Como a luz visível tem comprimentos de onda da ordem dos 10^{-7} m, a melhor forma de conseguir números simples, fáceis de ler, é representar o espectro de UV-Vis em nanómetros (nm): tipicamente, o eixo fica entre os 200-700 nm.

Na espectroscopia vibracional, é utilizado quase exclusivamente o número de onda, impropriamente designado por “frequência, em cm^{-1} ”. Também aqui, foi a preferência por

números “simples” que determinou o uso do cm^{-1} como unidade: deste modo, o chamado infravermelho médio corresponde ao intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. No entanto, quando a energia da radiação já é muito afastada do visível (o chamado infravermelho longínquo), o número de onda é da ordem das dezenas de cm^{-1} e é comum a utilização da frequência em Terahertz ($1\text{ THz} \approx 33\text{ cm}^{-1}$). Na espectroscopia de Raman, representa-se o desvio entre a energia da luz incidente e difundida no intervalo $0\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (FIGURA 1B). A título de curiosidade, refira-se que os espectros de difusão inelástica de neutrões são por vezes representados em função da energia dos neutrões, medida em milieletrões-volt, meV.

A convenção para a espectroscopia rotacional é utilizar a grandeza frequência, em gigahertz (GHz, FIGURA 1A) ou, alternativamente, em megahertz (MHz).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é um caso à parte, porque a separação entre os níveis de energia da amostra depende do campo magnético aplicado pelo espectrómetro – ou seja, não é independente do aparelho de medida, como é no caso dos níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Por esse motivo, não faz sentido referir o valor absoluto da energia absorvida numa transição e em vez disso representa-se o desvio relativo a um composto de referência medido nas mesmas condições. Este desvio é designado por *desvio químico*, δ , e representado em partes por milhão, ppm.

Os livros dedicados aos temas de espectroscopia incluem frequentemente uma tabela de conversão entre unidades de “energia”, ou seja, unidades de grandezas diretamente proporcionais à energia (TABELA 2). Esta tabela permite converter rapidamente 1 cm^{-1} em eV ou kJmol^{-1} . O mesmo tipo de conversão pode ser obtido de forma ainda mais eficiente em conversores “on-line”.

TABELA 3. Fatores de conversão entre unidades de grandezas diretamente proporcionais.

	J/mol	eV	cm^{-1}	GHz
J/mol	1	1.03643×10^{-5}	8.35935×10^{-2}	2.50607
eV	9.64853×10^4	1	8.06554×10^3	2.41799×10^5
cm^{-1}	11.9627	1.23985×10^{-4}	1	29.9792
GHz	0.399031	4.13567×10^{-6}	0.0333564	1

BIBLIOGRAFIA

¹ TEIXEIRA DIAS, J. J. C., *Espectroscopia Molecular: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Edição: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986, ISBN: 0066000107119

² HOLLAS, J. M., *High Resolution Spectroscopy*, Edição: Butterworth-Heinemann, 1982, ISBN: 9780471974215.

³ CLARO, P.R., [Espectroscopia](#), *Rev. Ciência Elem.*, V5(4):052, 2017.

⁴ [Tabela de conversão](#) (acedido em 1 de outubro de 2018).