

Os Lasers em Química

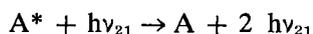
HUGH D. BURROWS e SEBASTIÃO J. FORMOSINHO

Departamento de Química da Universidade de Coimbra

A enorme potencialidade dos lasers como fonte de excitação luminosa foi desde muito cedo devidamente apreciada pelos químicos. Presentemente o estudo de diversos fenómenos dos átomos e das moléculas é realizado com a ajuda de lasers e o seu campo de aplicação abarca a química-física, química orgânica e inorgânica e a química industrial. Esta exposição não pretende ser uma revisão exaustiva das muitas aplicações dos lasers na química dos nossos dias. Abordaremos apenas algumas das vantagens que os lasers têm sobre as fontes luminosas convencionais e, através de exemplos seleccionados, ilustraremos o modo como eles são utilizados em Química.

Características da emissão laser

A emissão estimulada de luz pode ser esquematicamente representada por



onde A^* representa um estado excitado de uma espécie atómica ou molecular cujo estado fundamental se representa por A ; $h\nu_{21}$ é a diferença de energia entre estes estados electrónicos. Os dois fótons emitidos, como resultado da emissão estimulada, têm o mesmo comprimento de onda (λ), frequência (ν) e energia ($h\nu$), a mesma direcção de propagação e a mesma fase. A emissão de um laser é portanto monocromática, unidireccional e com o mesmo ângulo de fase (no espaço), isto é, uma radiação espacialmente coerente.

Num laser a emissão estimulada suplanta a emissão espontânea o que exige a criação de uma inversão de população, isto é, a existência de um maior número de moléculas num estado excitado de maior energia, do que nos estados de menor energia. Desde que a energia

fornecida ao sistema mantenha esta inversão de população há emissão de luz estimulada e o laser funciona como uma fonte contínua. Se a inversão de população é só obtida temporariamente a radiação coerente aparece sob a forma de pulsos luminosos de intensidade um pouco variável. Cada pulso tem uma duração típica de 10^{-7} s (100 nanosegundos). Os pulsos ocorrem com um intervalo de cerca de uns 10 ns, que é o tempo de recuperação do laser, tempo necessário a criar de novo uma inversão de população. A ampliação da luz estimulada pode ser suprimida, temporariamente, por exemplo, por alteração das condições de ressonância (factor de Qualidade) na cavidade óptica. Desta maneira é possível acumular uma grande inversão de população. O rápido aparecimento das condições de ressonância na cavidade, por efeitos ópticos ou electrónicos, produz então um relâmpago gigante de luz coerente cuja duração anda pelos 10 a 100 ns, dependendo do tipo de laser, e cuja potência é de alguns megawatts. Este modo de emissão é designado por interruptor-Q (Q-switch).

Uma cavidade óptica permite a existência de várias ondas estacionárias desde que o seu comprimento de onda seja um múltiplo do comprimento da cavidade. De todos estes modos só são amplificados e transformados em luz coerente os que estão dentro da largura da emissão espectral do meio emissor. Tipicamente é grande o número destes modos temporais, cerca de 10^4 a 10^5 . Contudo estes modos ocorrem ao acaso, isto é, não estão temporalmente em fase. É porém possível fixar estes modos de forma a que vibrem em fase, isto é, todos ao mesmo tempo. Nestas condições em vez de a luz do laser ser uma série de pulsos de intensidade irregular, é uma série regular de pulsos muito curtos, porque a intensidade de todos estes modos se adiciona num certo

instante. A duração destes pulsos depende apenas da largura da emissão espectral do material do laser de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, $\Delta E \times \Delta t \approx \hbar$. Os pulsos têm durações de alguns picosegundos e pulsos de algumas centenas femtosegundos já foram obtidos [1]. Esta forma de funcionamento dos lasers designa-se por «mode-locking».

A coerência (espacial) da emissão laser permite que a radiação possa ser focada numa superfície pequena, com uma intensidade muito maior do que a de uma fonte luminosa convencional. A sobreposição de n ondas de frequência ν e de amplitude a , em fase, é equivalente a uma onda da mesma frequência e de intensidade $n^2 a^2$, ao passo que se essas ondas não estiverem em fase a intensidade da onda resultante é apenas $n a^2$ [2]. Como a intensidade da luz decresce com o quadrado da distância, é óbvio que a emissão laser pode percorrer grandes distâncias e ainda ter suficiente intensidade para ser detectada. Esta característica é importante na comunicação, quer na Terra quer no espaço, e como veremos tem aplicações diversas no fenómeno da difusão luminosa.

Na primeira década da descoberta do efeito laser, cada tipo de laser tinha um ou dois λ de emissão, o que limitou as aplicações em química, aos casos onde havia coincidência do λ de emissão do laser com a absorção da substância em estudo. Um certo aumento de frequência de emissão laser foi possível devido às elevadas intensidades de emissão. Em certos materiais irradiados com emissão laser, dois ou três fótons podem adicionar a sua energia, e a frequência da emissão fundamental do laser é duplicada ou triplicada. Contudo a intensidade da nova luz assim emitida é baixa. Porém hoje existem lasers (Tunable-lasers) [3] que cobrem de uma forma contínua toda a zona do ultravioleta próximo, visível e infravermelho. Muitos desses lasers baseiam-se em soluções de corantes que são excitadas em lasers correntes como N_2 , ião argon, Nd, e com lâmpadas de flash. A fluorescência dos corantes é um espectro contínuo e bastante

espraiado. Por variação das características da cavidade óptica é possível seleccionar a frequência de emissão do laser, dentro da gama de energia do correspondente espectro de emissão do corante. Mais recentemente a gama de emissão «contínua» alarga-se ao ultravioleta longínquo com os chamados lasers de excímeros [4] (dímeros que só são estáveis num estado electrónico excitado).

Difusão luminosa

Quando a luz incide sobre a matéria pode ser absorvida, transmitida sem qualquer alteração, ou difundida em todas as direcções. O comprimento da luz difundida pode ser idêntico ao da luz incidente (difusão elástica, de Reyleigh ou de Mie no caso de partículas $> 10 \mu\text{m}$) pode ser muito próximo do da luz incidente (difusão quasi-elástica ou de Brillouin) ou pode ser bastante diferente do da luz incidente (difusão inelástica, ou de Raman). A descoberta do laser veio dar um enorme incremento a todas estas técnicas.

A difusão elástica por laser é utilizada correntemente na determinação de pesos moleculares de macromoléculas, como vírus, bactérias, proteínas, polímeros, etc. Através da distribuição angular da luz difundida a técnica dá também informações sobre o tamanho e forma dessas grandes moléculas. Actualmente os lasers são utilizados na detecção e estudo das dimensões e velocidades de micropartículas ($> 1 \mu\text{m}$) em concentrações muito baixas. Refiram-se a título de exemplo o exame das micropartículas de metal ou de óxidos metálicos em sistemas de descargas eléctricas no vazio, onde estas micropartículas são originadas pela degradação dos eléctrodos. A existência de tais partículas é responsável pela perda das características de isolamento dos sistemas de alto vazio. Outro exemplo de uso dos lasers é o do estudo das características das partículas sólidas presentes na atmosfera [6].

A difusão de Brillouin corresponde a deslocamentos muito pequenos de frequência ou números de onda em relação à luz incidente

$< \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. Só o emprego dos lasers, cujas emissões têm larguras de banda muito estreitas, 10^{-5} cm^{-1} , permitiu a alta resolução espectral necessária ao estudo dos fenómenos associados a este tipo de difusão. O estudo da largura das bandas de difusão, por exemplo, dá informações sobre os tempos da relaxação estrutural em líquidos. Variando a frequência da luz incidente, desde a luz ultravioleta até aos ultrassons é possível seleccionar o tipo de relaxação a estudar. Assim têm sido estudados os tempos de relaxação vibracional (centenas ps) e difusão rotacional (alguns ps). Medidas de coeficientes de difusão têm sido obtidos em líquidos, bem como estudos de mudanças de fase líquido-gás, e líquido-líquido [7].

A difusão Raman está associada à perda ou ganho de energia em relação à luz incidente devido geralmente a transições de níveis vibracionais e rotacionais das moléculas. O advento dos lasers veio permitir uma mais alta resolução deste tipo de espectroscopia [8], bem como o uso de frequência de excitação na região visível onde as fontes de detecção são muito mais sensíveis. O emprego de sistemas de reflexão múltipla ou a excitação da amostra na cavidade do laser aumenta de 10 a 100 vezes a intensidade de difusão. Esta espectroscopia está associada ao estudo das vibrações- rotações e conformações de moléculas, e dada a sua sensibilidade já permitiu análises vibracionais e conformacionais de substratos ligados a enzimas. Porém não é possível aqui fazer qualquer justiça a este tipo de espectroscopia. A espectroscopia de difusão elástica e inelástica associada aos enormes avanços no campo da detecção óptica e do controlo e análise de dados por computadores, é, através das «transformadas de Fourier», uma das técnicas espectroscópicas de alta resolução e alta sensibilidade. Enquanto na técnica convencional a detecção de cada comprimento de onda é feita num curto intervalo de tempo, que é uma pequena fracção do tempo da experiência, a técnica das transformadas de Fourier, que se baseia na análise das interferências da luz incidente com a luz que percorre a amostra, corresponde a um espectro onde todos os com-

primentos de onda são detectados durante todo o tempo da experiência.

Absorção luminosa

Com a luz altamente monocromática dos lasers, especialmente com os «tunable lasers», é possível sintonizar o comprimento de onda do laser de modo a que excite apenas um estado vibracional e rotacional de moléculas, bem determinado, o que não era possível com as fontes convencionais. A selecção de excitação assim obtida é tão grande que permite actualmente discriminar as pequenas diferenças de energia dos estados vibracionais de diferentes isótopos. Por exemplo a luz de um laser de excímero de fluoreto de argon a 6.43 eV decompõe $^{12}\text{C S}_2$, mas não é absorvida por $^{13}\text{C S}_2$, o que permite enriquecer o dissulfureto de Carbono-13 [11]. Esta técnica poderá, por exemplo, permitir o enriquecimento como combustível nuclear de urânio no isótopo-235. As impurezas em concentrações muito baixas são importantes no fabrico de semicondutores. Lasers têm sido utilizados na purificação do silano (SiH_4) ao induzirem apenas reacções de decomposição em impurezas como PH_3 e B_2H_6 [12]. A selecção de estados quânticos bem definidos, associada à grande sensibilidade de detecção, têm permitido o estudo espectroscópico, quer em absorção quer em emissão, de moléculas e átomos isolados. Refiram-se as técnicas espectroscópicas de baixas temperaturas dos feixes moleculares e supersónicos que permitem obter espectros de absorção e fluorescência com grande resolução para compostos aromáticos e radicais [13]. Assim têm sido estudadas a dinâmica das colisões não-reactivas e reactivas entre átomos e moléculas em níveis vibro-rotacionais, e electrónicos bem definidos, e os processos de transferência de energia vibracional e rotacional em moléculas quer no estado fundamental, quer em estados electrónicos excitados.

É talvez na espectroscopia de infravermelho, onde a detecção da radiação é menos sensível, que os progressos alcançados pelos

lasers foram mais notáveis. A resolução de um espectrómetro de infravermelho era cerca de 3 cm^{-1} e hoje pode ir aos 10^{-6} cm^{-1} . Uma das aplicações mais interessantes está nos estudos de infravermelho de radicais. Por exemplo, para uma molécula como BO_2 que não tem momento dipolar permanente e consequentemente cujas absorções de infravermelho são proibidas, foi possível registrar o seu espectro de vibração-rotação [14]. Como indicação da resolução que é possível obter com o laser, na Fig. 1 apresenta-se uma porção de um espectro

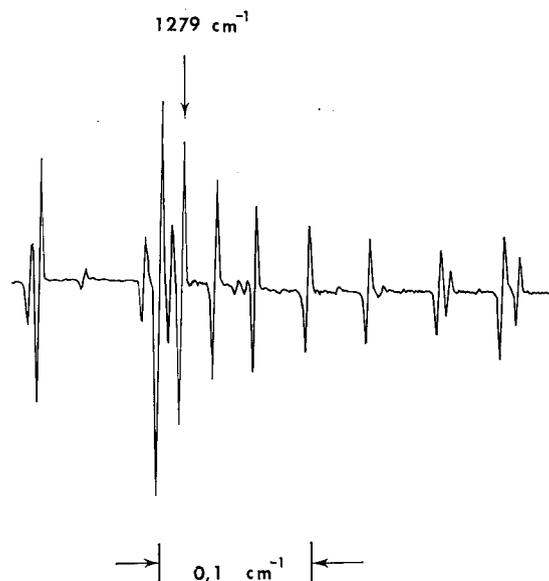
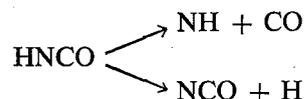


Fig. 1 — Porção de um espectro de infravermelho de $^{11}\text{BO}_2$ no estado $2^2\pi_{g,r,2}$ (adaptado da ref. 14).

de BO_2 . A resolução obtida é equivalente a observar-se, com um telescópio, uma esfera com um diâmetro de 0.1 mm no cimo da Serra da Estrela! Com esta resolução foi possível estudar o espectro de infravermelho do radical CH_2 [15].

As altas intensidades alcançadas por certos lasers têm permitido alargar o campo da absorção multifotónica, (em geral 2 fotões no visível e ultravioleta e vários fotões no infravermelho) cujas regras de selecção são diferentes da absorção convencional. É um novo campo que está em franco progresso. Também a absorção bifo-

tónica no ultravioleta tem sido utilizada para produzir reacções químicas com espécies de grande energia. Um exemplo ilustrativo é o da fotodissociação induzida por laser ArF a 193 nm [16]



Os estados quânticos de alguns produtos podem ser estudados por fluorescência induzida por um outro laser de corantes. A excitação bifotónica da água com um laser KrF produz OH num estado excitado que fluoresce [17]. É toda uma nova química que os lasers possibilitam.

Cinética química

Pelos finais dos anos quarenta o estudo das reacções químicas rápidas estava limitado aos décimos do segundo. Com o advento da fotólise por relâmpago e das técnicas de relaxação foi possível estudar processos químicos na escala dos $10 \mu\text{s}$ [18]. E hoje com os lasers pulsados é possível ir a alguns picosegundos. Na zona dos nanosegundos foi possível observar em tempo real, quer por fluorescência quer por absorção, intermediários (estados excitados, radicais, iões) de muitas reacções de estados electrónicos excitados em solução [19]. Refiram-se transferência de electrões e de protões, trocas de solventes, recombinações de radicais, foto-substituições e adições, transferência de energia electrónica, bem como outros processos fotofísicos [20]. Na zona dos picosegundos situam-se ainda algumas reacções químicas atrás referidas muito rápidas, e estudam-se os processos físicos de difusão, e relaxação vibracional e rotacional quer em líquidos quer em gases. O decaimento de estados electrónicos excitados bem como dos seus espectros de absorção e emissão resolvidos no tempo tem sido possível através das técnicas de fotólise por relâmpago com lasers pulsados. Os primeiros trabalhos de fotólise de relâmpago de subpicosegundos surgiram em estudos de relaxação vibracional [21] e de fotoionização [1].

A Fig. 2 ilustra o espectro de uma espécie transiente registada 2 ps após a fotoionização da fenotiazina excitada por um pulso de 100 fs.

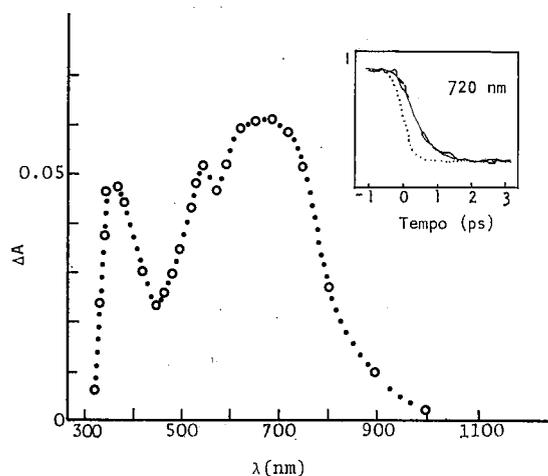


Fig. 2 — Espectro de absorção do íão de fenotiazina a 2 ps após a excitação de fenotiazina em micelas SDS. A figura mostra ainda, no canto superior, o crescimento desta absorção a 720 nm (adaptado da ref. 1).

Análise química

As aplicações dos lasers em análise química são inúmeras pelas possibilidades que conferem de detecção de quantidades vestigiais [5, 22]. Os lasers contínuos são actualmente utilizados na análise de substâncias por espectroscopia de emissão. A luz de um laser, com a ajuda de um microscópio é focada numa pequena área do objecto a analisar, e vaporiza uma pequena porção do objecto e o espectro emitido pelo vapor é registado. Este tipo de análise tem grande interesse no campo forense, porque deixa os objectos praticamente intactos para investigações posteriores. Os materiais analisados incluem tintas, solos, vestígios de metais, vidros, cerâmicas. A identificação da substância faz-se correntemente através do espectro de fluorescência induzido por laser. Por exemplo pode detectar-se urânio na proporção de 3×10^3 átomo cm^{-3} por fluorescência induzida [5]. Também através de fluorescência pode fazer-se o controlo remoto de certas substâncias, como NO_2 , em atmosferas poluídas. Estas técnicas de fluorescência

têm também aplicações biológicas para estudo de espectros de fluorescência de substâncias existentes em microorganismos e células, pois a luz do laser pode ser focada em áreas muito pequenas $< 10 \mu\text{m}$ [5].

Uma outra técnica analítica na espectroscopia de fluorescência vem da utilização do feixe de radiação de laser que cruza com um feixe molecular no vazio. É assim possível detectar um só átomo que cruze o feixe luminoso que é sintonizado de modo a coincidir com uma dada energia de absorção. O impulso causado pela absorção de um átomo é detectado num fotomultiplicador [23].

Lasers de corantes permitem detectar, por fluorescência, substâncias no sangue na gama dos picosegundos e femtogramas (10^{-15} g), o que é fundamental para o controlo de medicamentos administrados em doses muito baixas [22]. O uso dos lasers melhora o limite de detecção das técnicas convencionais por um factor de cerca de 10 vezes. Estas técnicas de detecção podem ser associadas a técnicas de separação correntes em química, como cromatografias [22]. A selectividade da excitação que os lasers permitem, diminui consideravelmente as interferências que surgem com os processos mais correntes de análise química.

Considerações finais

Apesar da relativa extensão deste artigo estivemos longe de fazer justiça ao vasto campo de aplicação dos lasers em química. É surpreendente que em vinte e cinco anos os lasers tenham tido uma aplicação tão vasta no estudo dos fenómenos químicos, mas é de referir que muitas destas aplicações são indissociáveis dos progressos no campo da detecção óptica e da análise, tratamento e controlo de experiências por computadores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Veja por exemplo, Y. GAUDEL, A. MIGUS, J. L. MARTIN, Y. LECARPENTIER e A. ANTONETTE — Ber. Bunsenges Phys. Chem., **89**, 218 (1985).

- [2] D. PAN WORG—*J. Chem Educ.*, **48**, 654 (1971).
- [3] J. K. BURDETT e M. POLIAKOFF—*Chem. Soc. Rev.*, **3**, 293 (1974).
- [4] D. J. BRADLEY, D. R. HALL, M. H. R. HUTCHINSON e M. W. MCGEOCH—*Optics Comm.*, **14**, 1 (1975).
- [5] C. GREY MORGAN—*Chem. Soc. Rev.*, **8**, 367 (1979).
- [6] Veja por exemplo, A. TONNIBEN, J. WANNER, K. W. ROTHE e H. WALTER—*Appl. Phys.*, **18**, 297 (1979).
- [7] A. M. JAMIESON e A. R. MARET—*Chem. Soc. Rev.*, **2**, 325 (1979).
- [8] M. C. JOBIN—*Laser Raman Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1971.
- [9] P. R. CAREY e V. R. SALANER—*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 7, R. J. H. CLARK e R. E. HESTER—Wiley, Chichester.
- [10] D. A. LONG—*Advances in Raman Spectroscopy*, vol. 1, ed. J. P. MATHIEU—Heyden, London.
- [11] T. R. LOREE, J. H. CLARK, K. B. BUTTERFIELD, J. C. LYMAN e R. ENGLEMON—*Proceedings of the Conference on Laser Interactions*, 1978.
- [12] J. H. CLARK e R. G. ANDERSON—*Appl. Phys. Letters*, **32**, 46 (1978).
- [13] R. E. SMALLEY, L. WHARTON e P. H. LEVY—*Accounts Chem. Res.*, **10**, 139 (1977).
- [14] K. KAWAGACHI, E. HIROTA e C. YAMADA—*Mol. Phys.*, **44**, 509 (1981).
- [15] M. T. MACPHERSON e R. F. BARROW—*Annual Reports*, **78C**, 221.
- [16] W. S. DROZDOSKI, A. P. BARONAVSKI e J. R. McDONALD—*Chem. Phys. Lett.*, **64**, 421 (1979).
- [17] C. FOTAKIS, C. B. MCKENDRICK e R. J. DONOVAN—*Chem. Phys. Lett.*, **80**, 598 (1981).
- [18] G. PORTER—*Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 284 (1950).
- [19] F. W. WILLETS—*Progress in Reaction Kinetics*, **6**, 51 (1971).
- [20] Para uma revisão geral da aplicação do laser em fotólise de relâmpago veja, M. A. WEST (ed) *Lasers in Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [21] A. J. TAYLOR, D. J. ERSKINE e C. L. TAY—*Chem. Phys. Lett.*, **103**, 430 (1974).
- [22] *Lasers in Chemical Analysis*, ed G. M. HIEFTJE, J. C. TRAVIS e F. E. LYTLE—Humana, New Jersey, 1981.
- [23] G. W. GREENLEN, D. L. CLARK, S. L. KAUFMAN, D. A. LEWIS, J. F. TONN e J. H. BROADHURT—*Optics Comm.*, **23**, 236 (1977).

E COMERCIAL LABORUM

**MATERIAL PARA
LABORATÓRIO-INDÚSTRIA, LDA.**

- *Aparelhagem de Electroóptica*
- *Bombas de Vácuo*
- *Equipamentos de Criogenia*
- *Osciloscópios e Multímetros*
- *Computadores e Impressoras*
- *Mesas de Balanças e outro mobiliário*

CONTACTE-NOS:

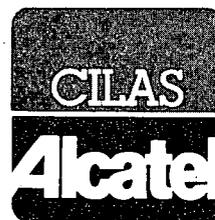
Rua da Restauração, 83-2.º • 4000 PORTO
Telefs. 695767-699382 - Telex 23156

Rua Arco do Carvalho, 59-6.º Dto. • 1000 LISBOA
Telef. 659793

LUFA — Engenheiros


Estudos, Projectos e Assistência Técnica, Lda.
CAMPO MÁRTIRES DA PÁTRIA, 106-4.º
4000 PORTO • TELEFONE, 382665

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS



LASERS MÉDICOS

MELLES GRIOT

**LASERS CIENTÍFICOS E INDUSTRIAIS
EQUIPAMENTO E COMPONENTES ÓPTICOS**