

MPT6003 – Macromoléculas

Profs. Denise Petri, Henning Ulrich & Paulo Moreno

dfsp@iq.usp.br

henning@iq.usp.br

prmoreno@iq.usp.br



Cronograma

Data	Atividade
19/10 - DP	Apresentação do curso. Introdução à ciência dos polímeros: Conceitos fundamentais Lista 1 – Tarefa extra
26/10 - DP	Caracterização de polímeros em solução Aula no laboratório “seco” Lista 2 - Tarefa extra
02/11	Feriado - Finados
09/11 - DP	Caracterização de polímeros no estado sólido/fundido Lista 3 - Tarefa extra
16/11 - PM	Rotas de polimerização – Lista 4 - Tarefa extra
23/11 - HU	Aminoácidos, peptídeos e proteínas Lista 5 - Tarefa extra
30/11 - HU	Estrutura de DNA e RNA Lista 6- Tarefa extra
07/12 -	Workshop do Mestrado Profissional

Lista 2 – Polímeros em solução

1) Por que é mais difícil solubilizar um polímero do que um soluto de baixa massa molar?

2) Compare e discuta as teorias de solubilidade de polímeros propostas por Hildebrand, Hansen e Flory.

3) Um fabricante de tintas sintetiza resinas de PMMA. Este escolheu um solvente para a resina baseado na teoria de Hildebrand. Sabendo que PMMA tem $\delta = 18.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$, qual ou quais dos solventes abaixo ele usou. Justifique sua resposta.

CCl₄ $\delta = 17.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

Tolueno $\delta = 18.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

Benzeno $\delta = 18.7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

THF $\delta = 20.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

Metanol $\delta = 29.7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

Água $\delta = 47.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$

4) A tabela abaixo mostra os valores de pressão osmótica determinados para soluções de poliestireno em ciclohexano em diferentes concentrações a 34,5° C:

C (g/L)	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
H (cm de ciclohexano)	3,0	6,0	12,0	18,0	24,0

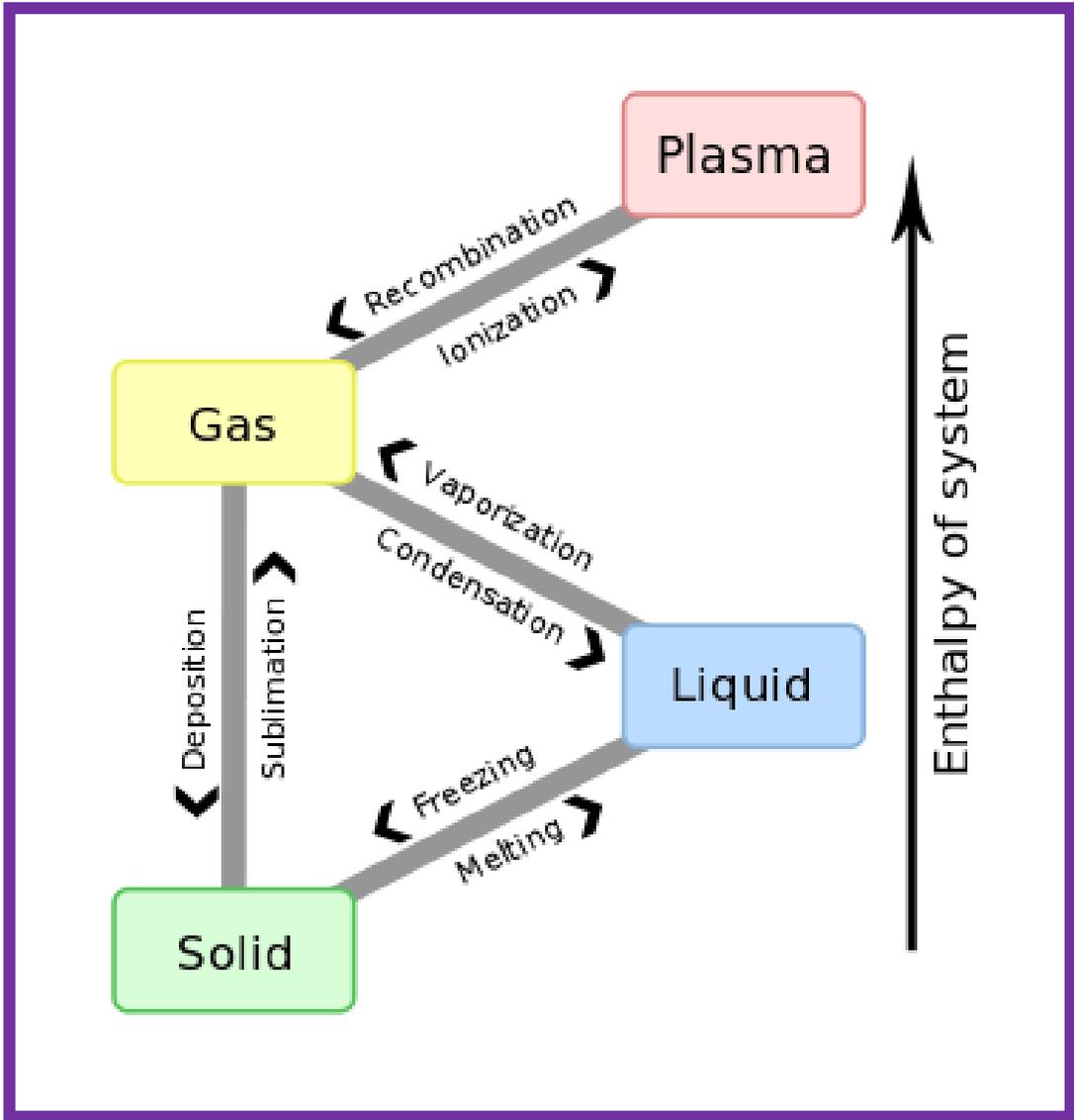
Lembrando que a pressão osmótica é calculada em termos de pressão hidrostática, que conclusões você tiraria sobre a “qualidade” deste solvente para o poliestireno?

5) Descreva como procederia para determinar M_w de uma amostra de poliestireno em THF através da técnica de espalhamento de luz estático. Quais cuidados deve se ter ao escolher o solvente e ao preparar as soluções?

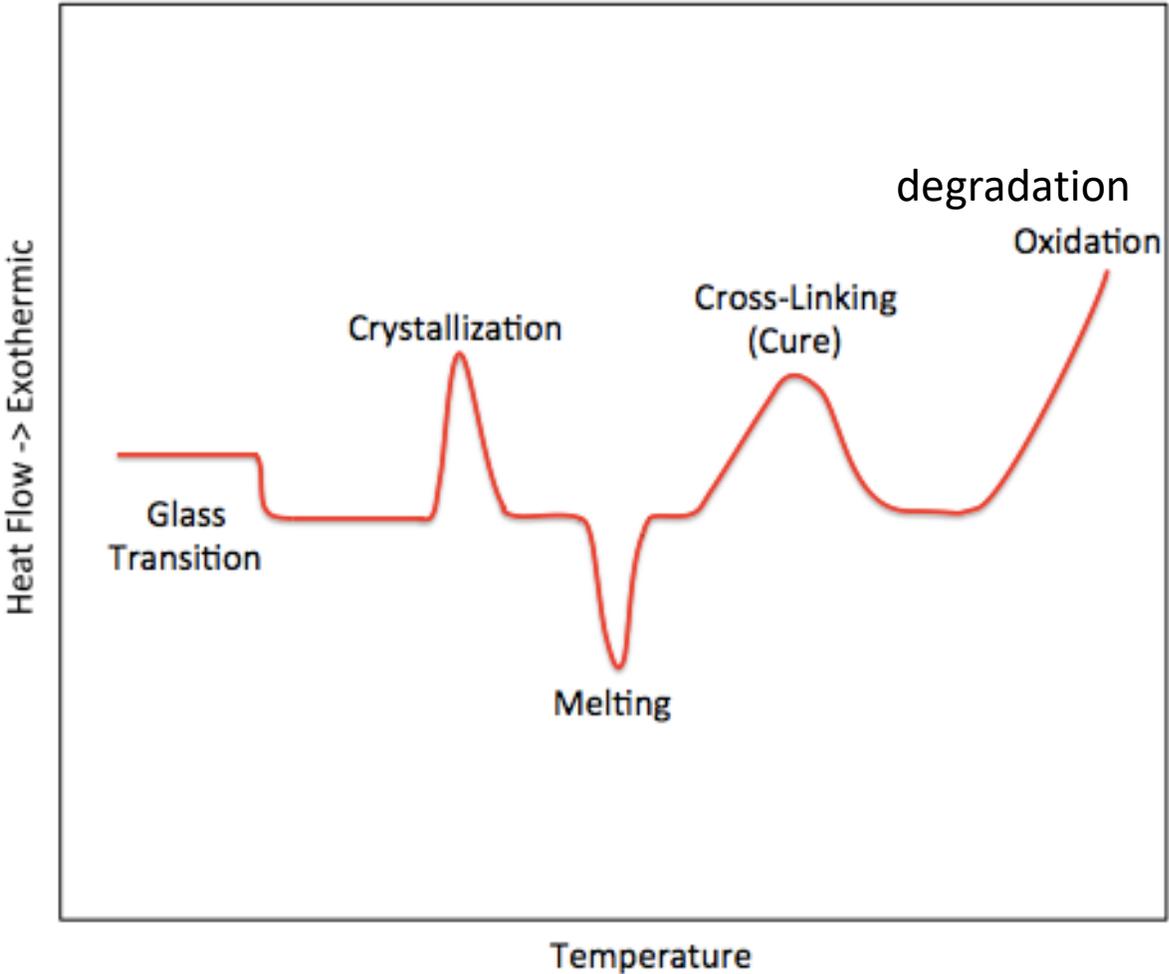
6) Se você tivesse que escolher entre viscosimetria capilar e índice de fluidez para determinar massa molar média de uma amostra de poliestireno, qual método você escolheria? Justifique sua resposta.

7) A técnica de GPC pode ser utilizada para determinar a massa molar média de qualquer polímero?

Propiedades térmicas



Heat → changes in physical properties



Heat → changes in physical properties

What is the relevance to know about the thermal behavior of materials?

Differential Thermal Analysis (DTA)

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermogravimetric Analysis (TGA)

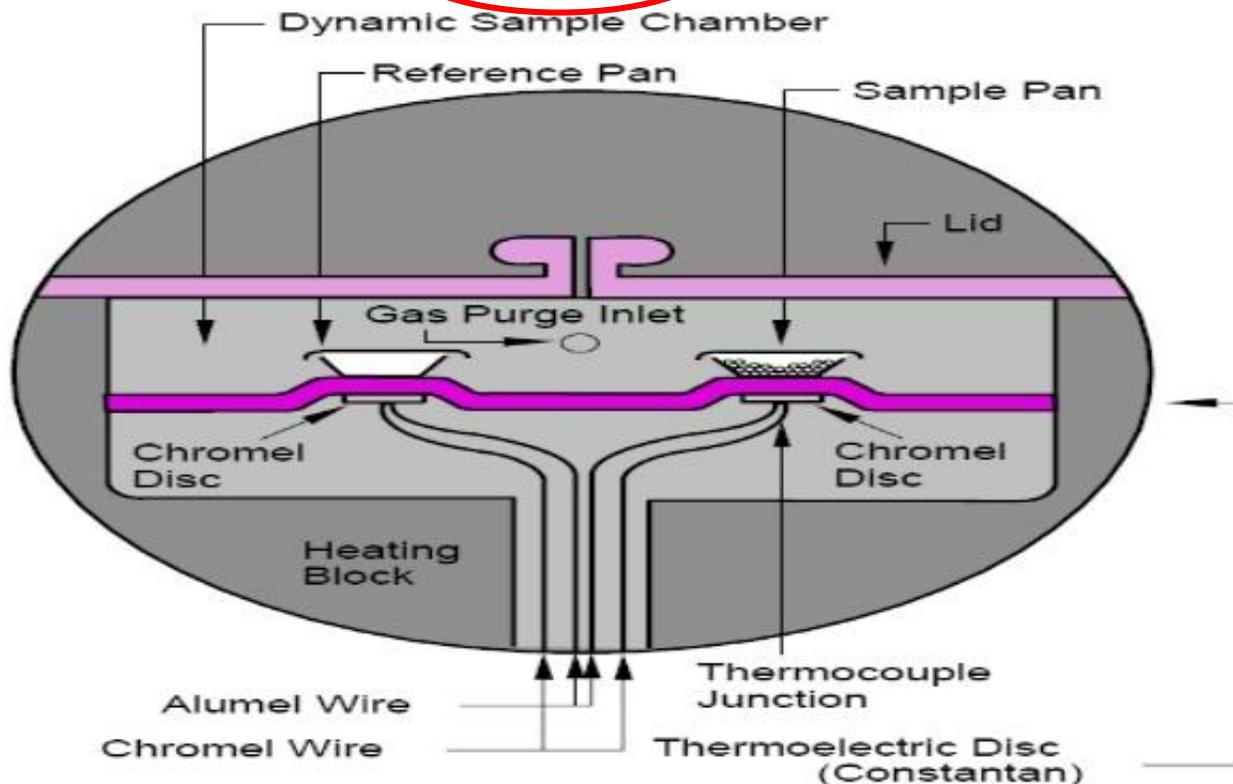
Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1962 Perkin Elmer, 1963 started purchasing (Calorimetria exploratória diferencial derivada da DTA)

de fluxo de calor

T de -180 °C a 725 °C



Heat flux



Calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência através dos discos, com o fluxo de calor diferencial entre amostra e referência sendo controlado por meio de termopares conectados aos discos.

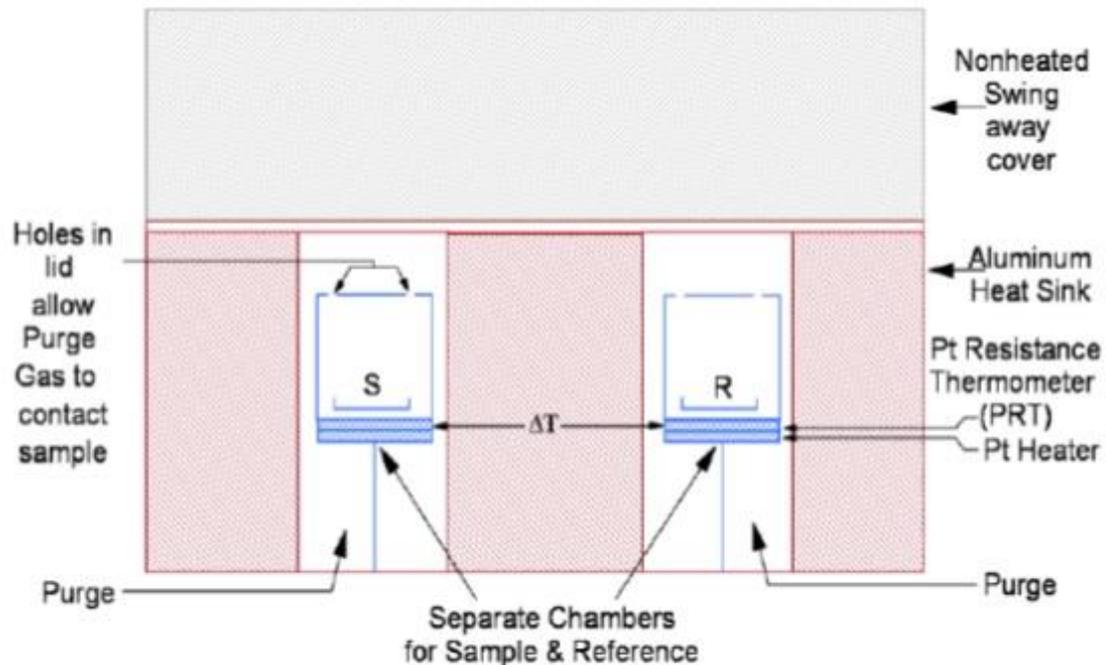
Grandeza física medida:

$$\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{reference}}$$

Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1962 Perkin Elmer, 1963 started purchasing
Calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência
Faixa possível: de -180 °C a 725 °C



Power Compensation DSC Cell



Amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em fornos idênticos, mas separadamente.

O princípio de funcionamento pressupõe que amostra e referência são mantidas em condições isotérmicas.

Se a amostra sofre uma diferença de T devido a um evento endo ou exotérmico, os termopares detectam através dos discos, com o fluxo de calor sendo controlado por meio de termopares conectados aos discos.

Automaticamente o equipamento modifica a entrada de potência de um dos fornos (amostra ou referência) para voltar à condição isotérmica. O quanto de calor (dH) teve que fornecido ou retirado é registrado em função de T ou tempo.

Grandeza física medida: dH

Aspectos importantes:

- Linha base paralela ao eixo “x” (desvios $< \pm 1.0$ mW, $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$)
- Tipo de cápsulas: diversos materiais (Al, Pt), abertas, fechadas
- Taxa de aquecimento ou resfriamento lenta melhora a resolução e a separação dos eventos
- Atmosfera do forno melhor com fluxo de gás para remoção de voláteis
- Tipo de gás (inerte só para arraste ou reagente)
- Quantidade de amostra típica < 10 mg
- Calibração equipamento é importante (In, $T_f = 156,5$ °C e $\Delta H_f = 28,5$ J/g)

Eventos térmicos que podem gerar sinais nas curvas de DSC:

*Transições de primeira ordem → picos

Explos. de eventos endotérmicos ($\Delta H > 0$): fusão, perda de água ou de voláteis, dessorção

Explos. de eventos exotérmicos ($\Delta H < 0$) : cristalização, cura, polimerização, oxidação, adsorção

*Transições de segunda ordem → deslocamento da linha base em forma de “S”

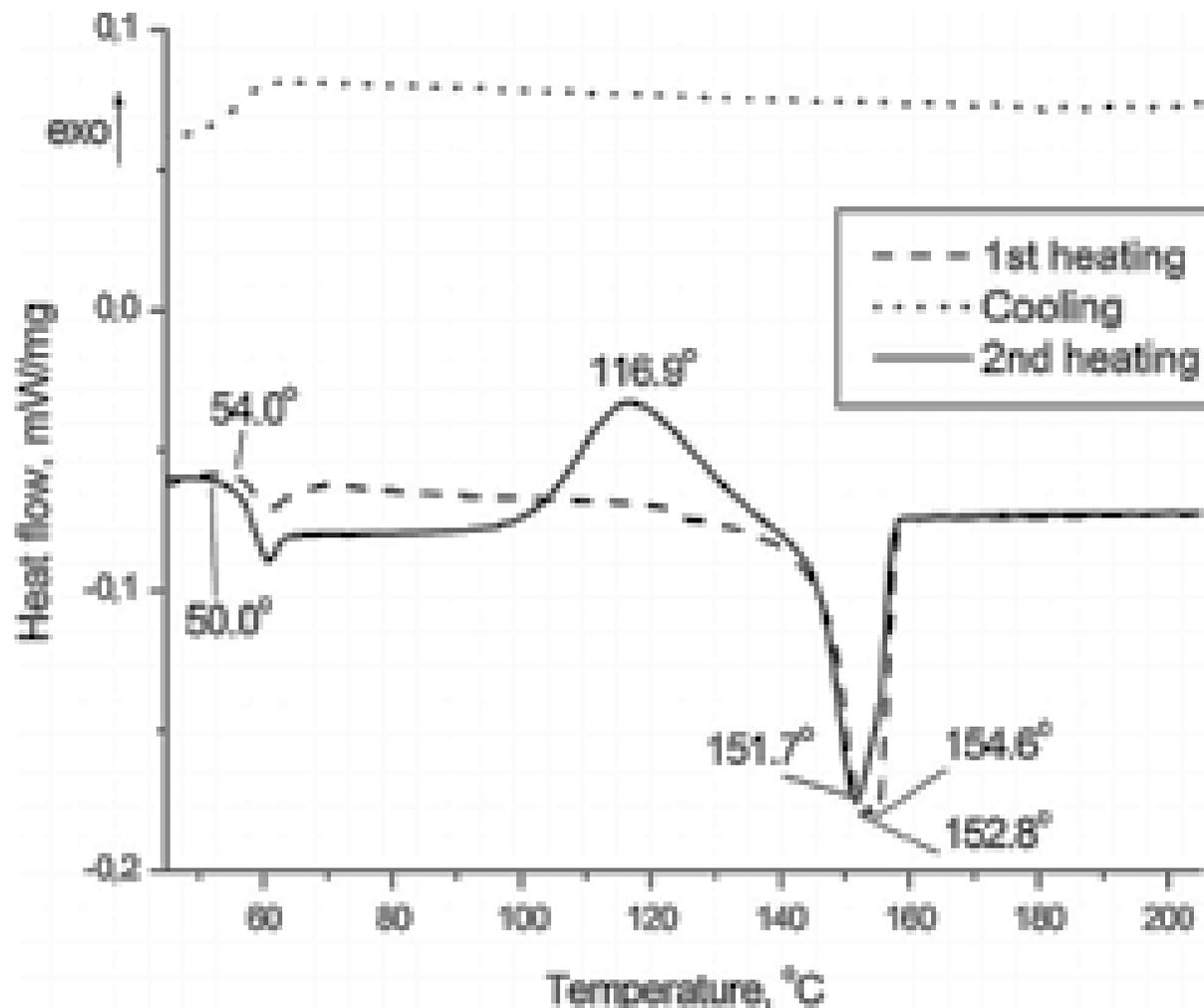
Variação de capacidade calorífica sem variação de entalpia.

Explo: Transição vítrea ou glass transition (T_g)



Temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual segmentos da cadeia polimérica ganham mobilidade translacional e rotacional, representa a mudança de um estado vítreo para um estado líquido-viscoso.

Atenção: Sempre é bom aquecer, resfriar e aquecer novamente. O 1º ciclo serve para eliminar a “história” da amostra e aumentar o contato com a base da cápsula.



Determinação da T_g

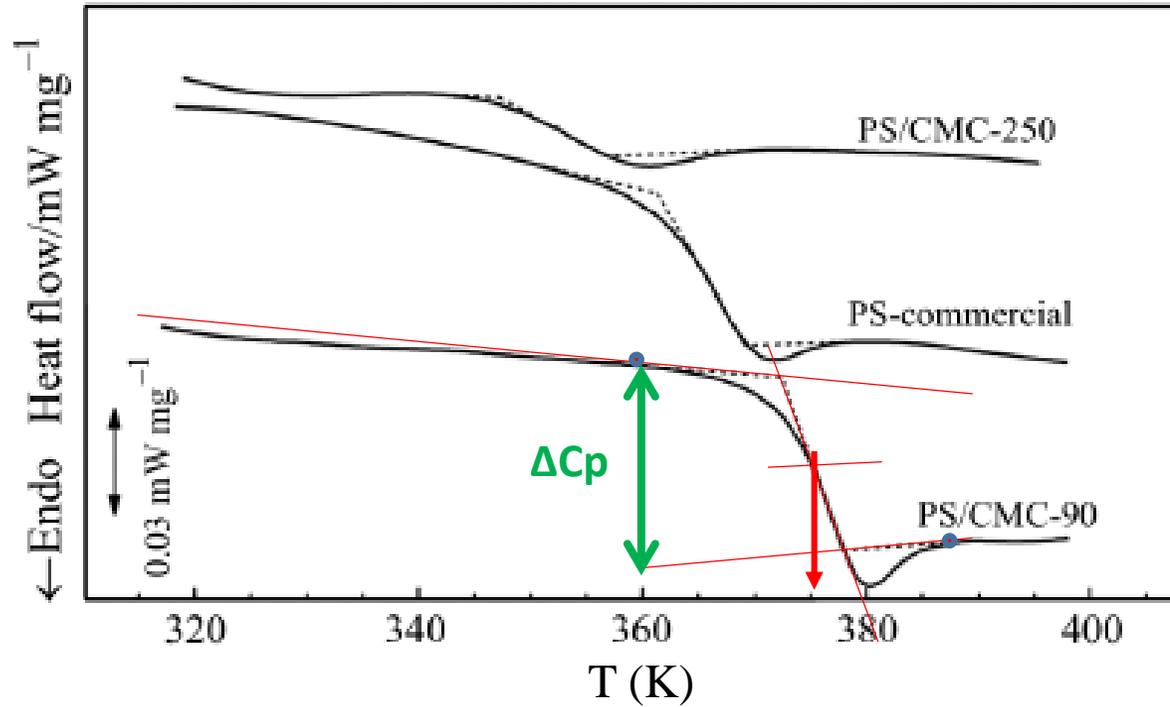


Fig. 1 DSC curves of PS/CMC-90, PS/CMC-250 and PS commercial samples

Table 1 Onset, endset and mid point values determined from DSC curves for PS/CMC-90, PS/CMC-250 and commercial PS

Sample	Onset/K	Endset/K	Mid point/K
PS/CMC-90	372.4	377.9	375.2
PS/CMC-250	347.2	356.8	352.4
PS-commercial	361.3	369.2	365.6

Água como plastificante para amido

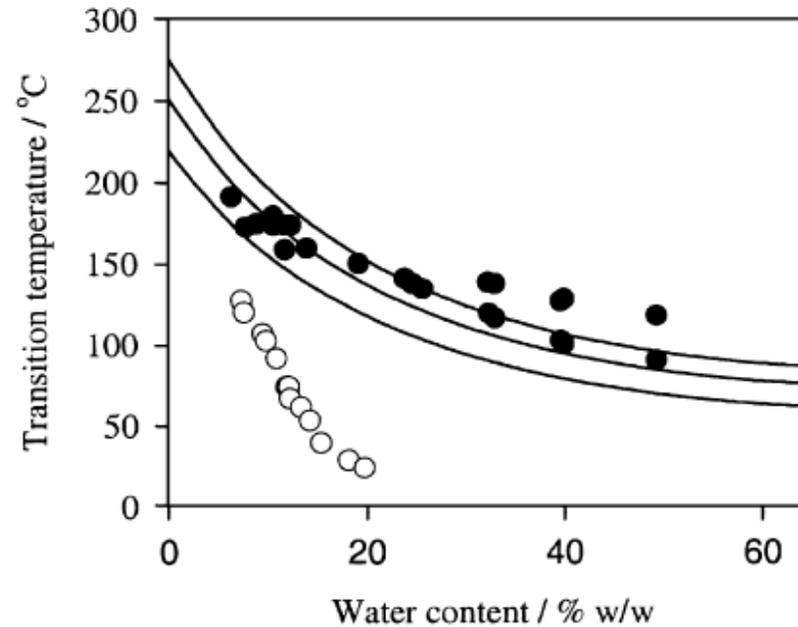


Figure 2 The effect of water content on the melting and glass transitions of starch. Key: solid line, estimates of the melting temperature of A-type short-chain amylose crystals with degree of polymerization (DP) 10, 12, 14 [61,63]; O, glass transition of pregelatinized starch [55]; ●, melting transition of granular wheat starch [64].

Parker and Ring

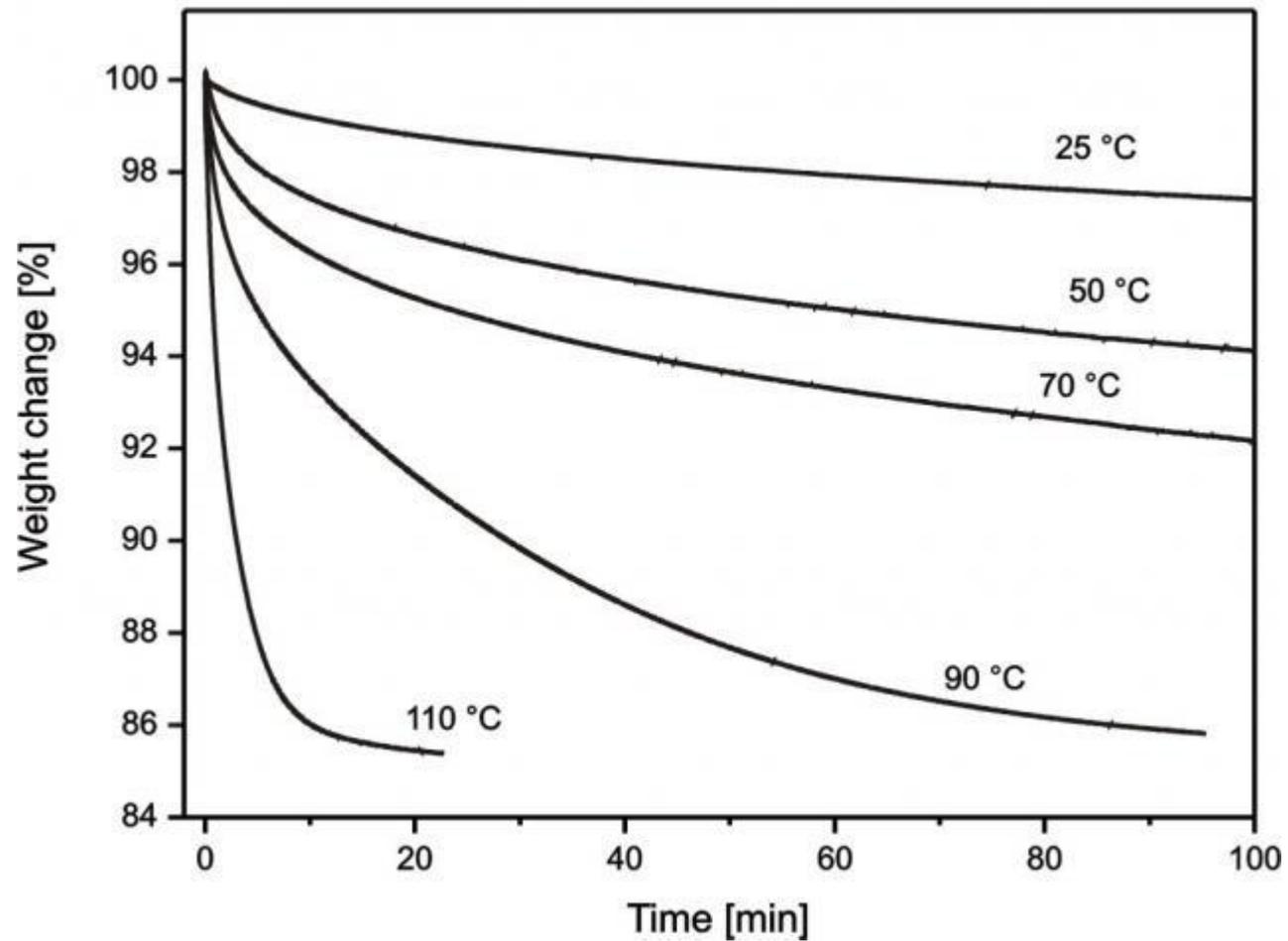
Thermogravimetric Analysis (TGA) Termogravimetria (TG)

Princípio: mede-se a variação de massa (perda ou ganho) da amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

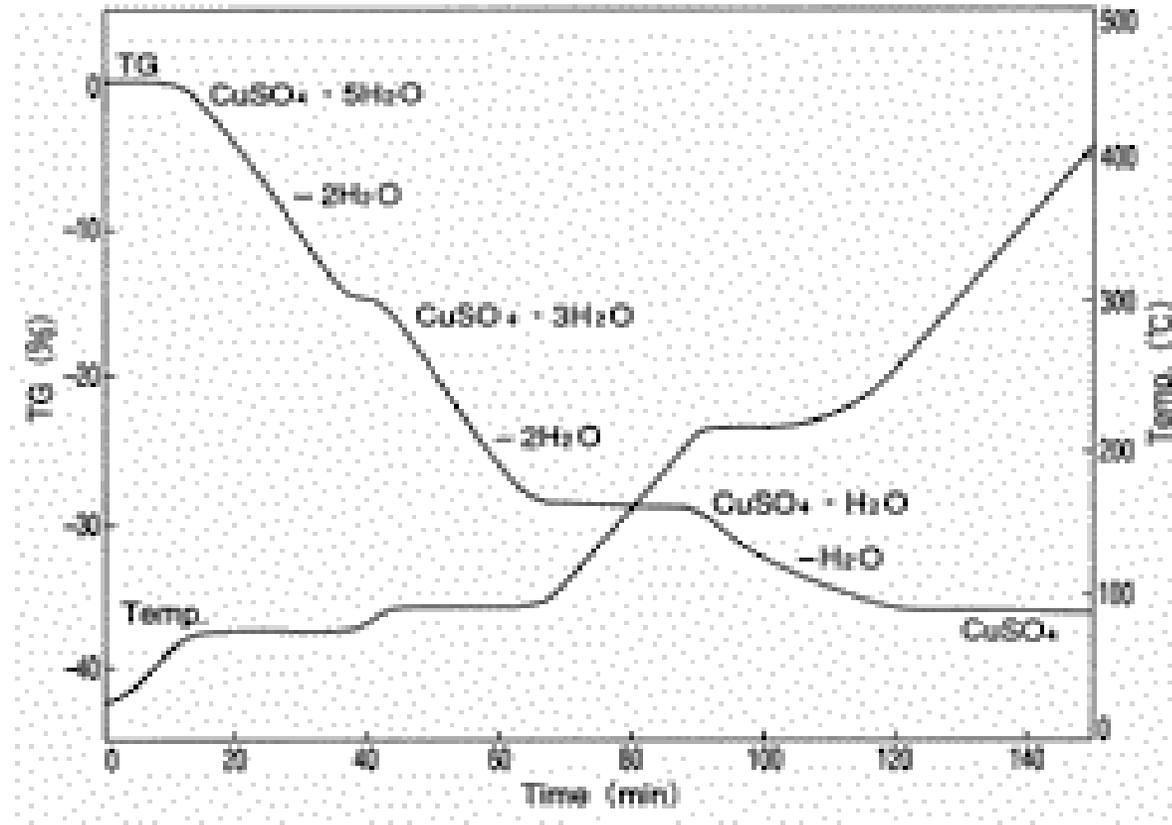
Três métodos:

TG isotérmica, TG quase-isotérmica e TG dinâmica ou convencional

TG isotérmica: a massa da amostra é monitorada em função do tempo a T constante

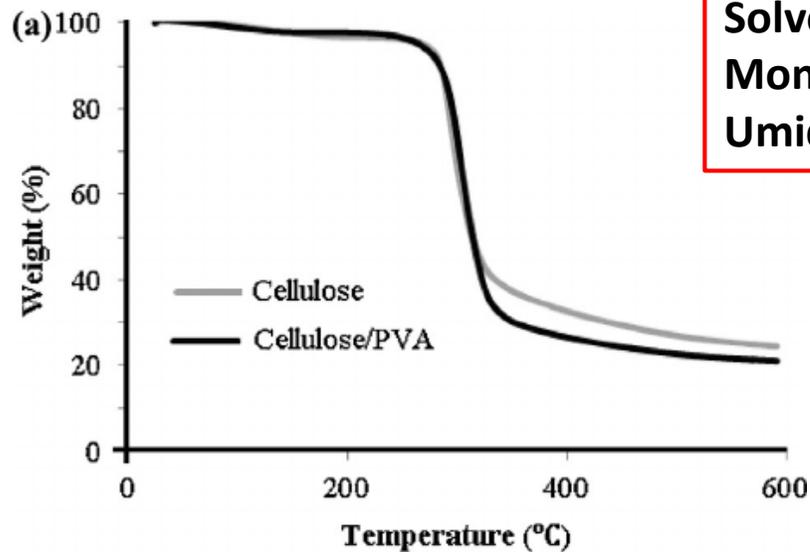


TG quase-isotérmica: a amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta mudança de massa a T é mantida constante até se obter um novo patamar.

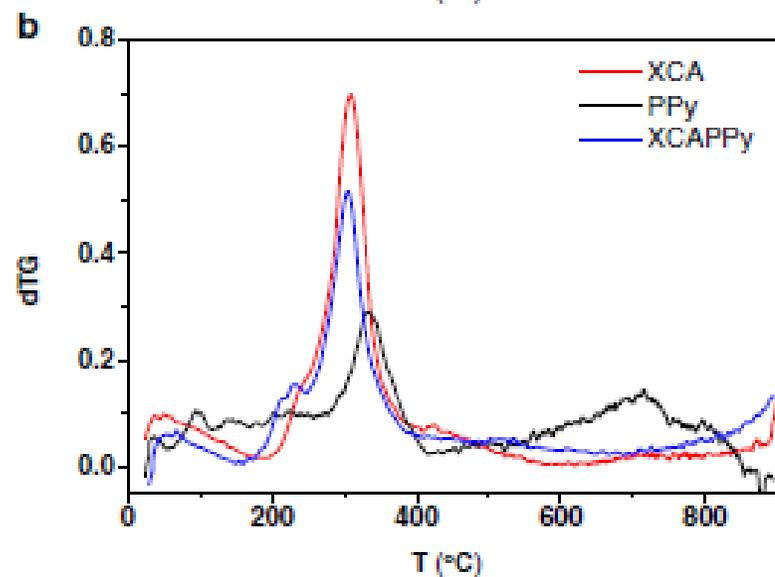
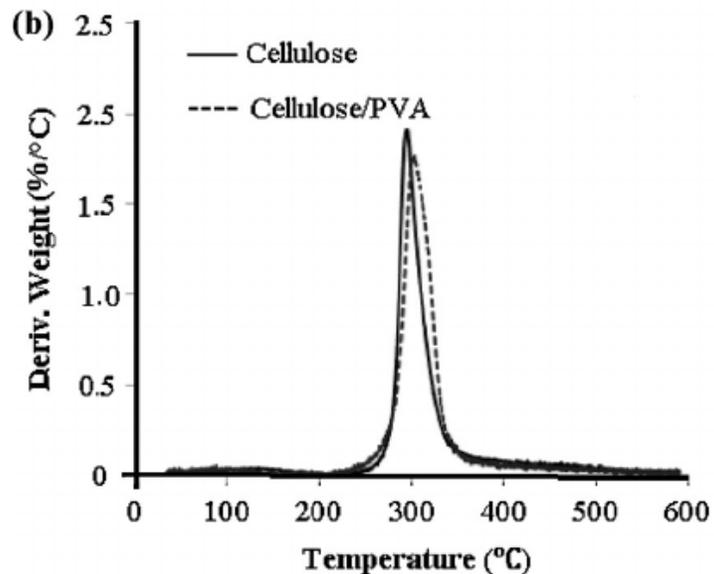
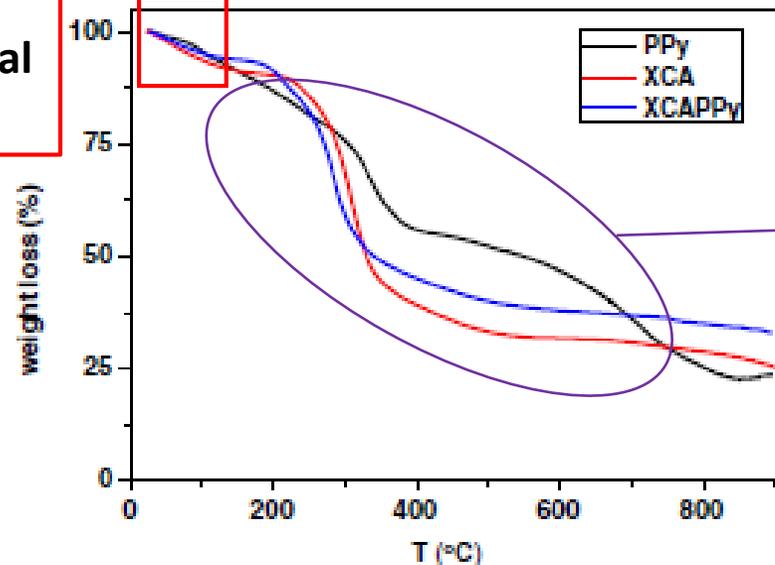


TG dinâmica: a amostra é aquecida ou resfriada com taxa de aquecimento linear.

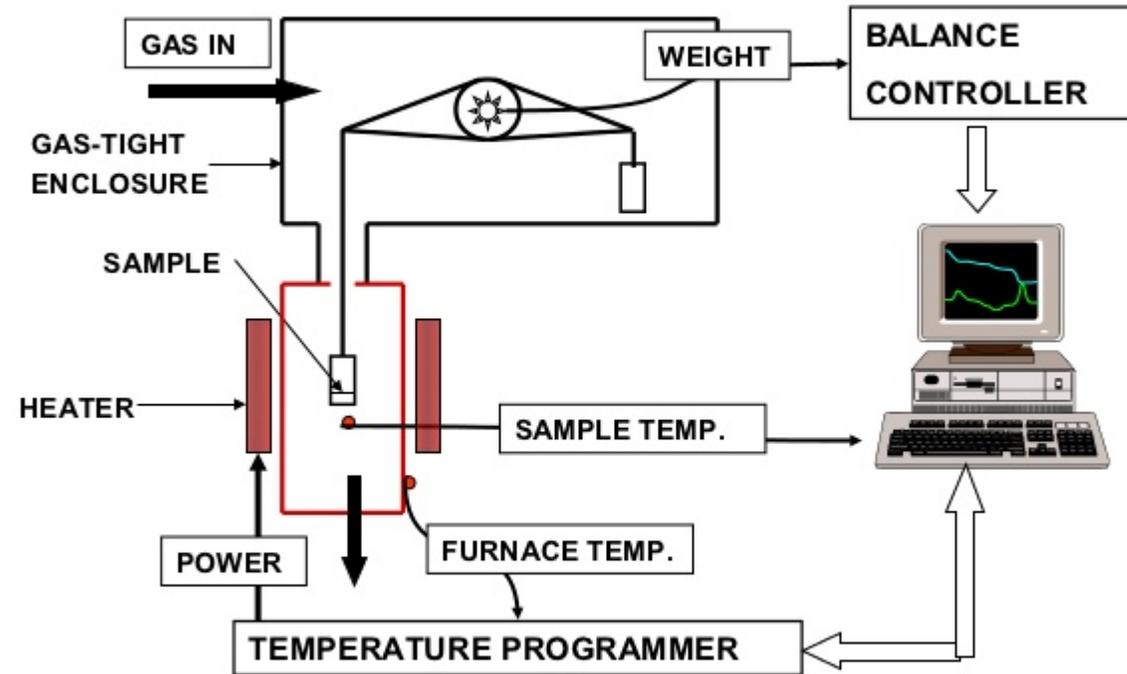
Xantana e/ou polipirrol



Solvente
Monômero residual
Umidade



instrumentation



Combinação com:
DSC
FTIR
Mass spectroscopy

Técnicas de caracterização de polímeros, editor Sebastião V. Canevarolo Jr., Artliber 2004

Tutoriais da Mettler Toledo:

<https://www.youtube.com/watch?v=MRJXMEIppmU> → DSC

<https://www.youtube.com/watch?v=qaUAJ1RJqMU> → TGA

Microscopias

Microscopia óptica (MO)

Filmes ou soluções concentradas transparentes

Limite de resolução ~ 200 nm (luz visível 400 nm a 700 nm)

MO de papel higiênico (fibras de celulose)

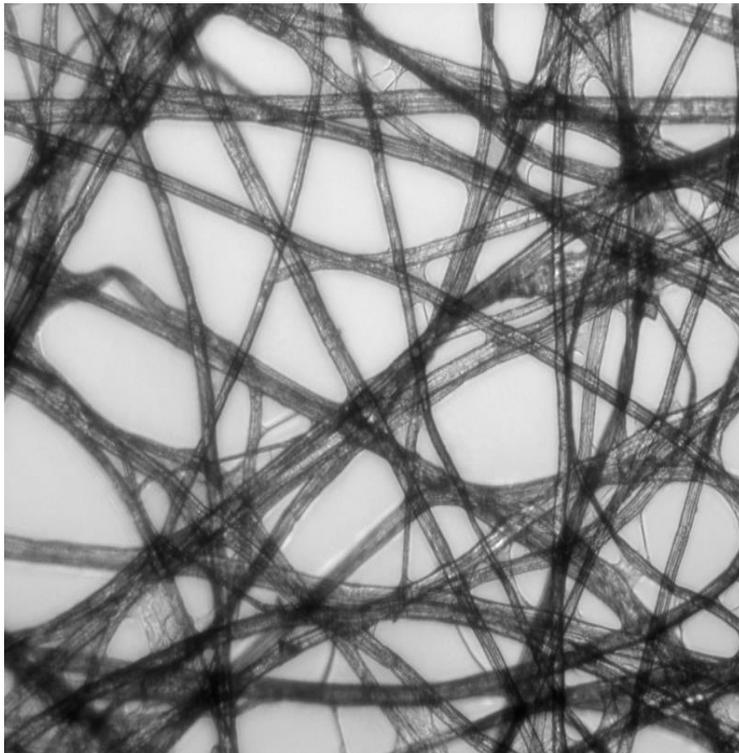


Imagem de campo claro:

a luz vem de baixo da amostra e a imagem é observada por cima



MO de papel higiênico (fibras de celulose)

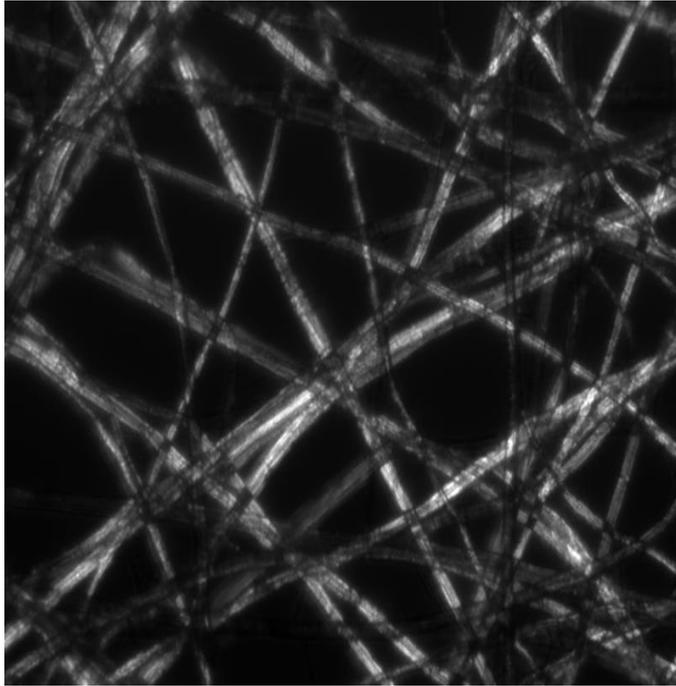
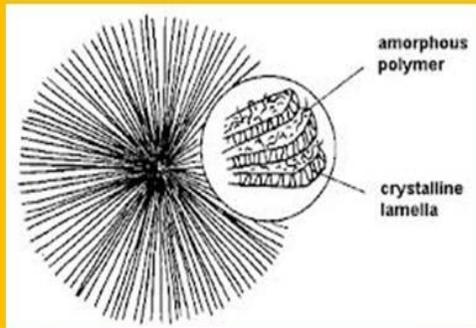


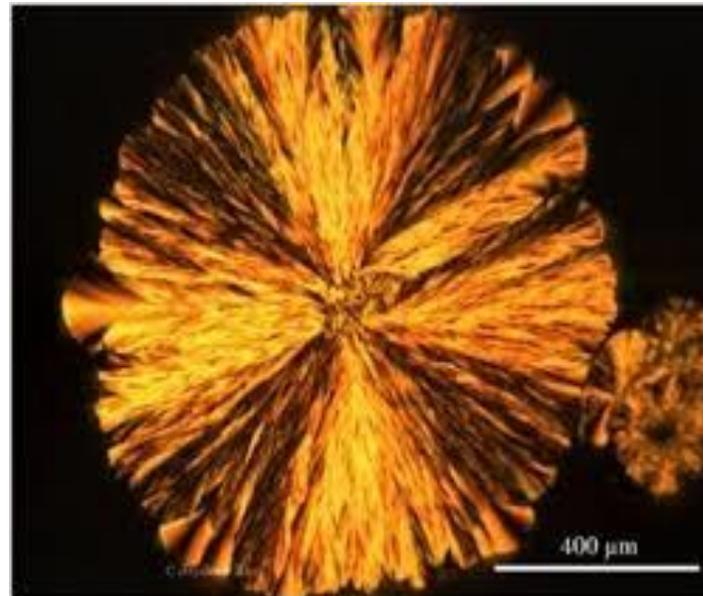
Imagem com luz polarizada:
Contraste na imagem é originado da rotação da luz polarizada causada pela amostra.



Esferulitos:



Dependendo do tamanho, podem ser observados por microscopia óptica com filtros polarizadores.



Cruz de Malta

MO de papel higiênico (fibras de celulose)

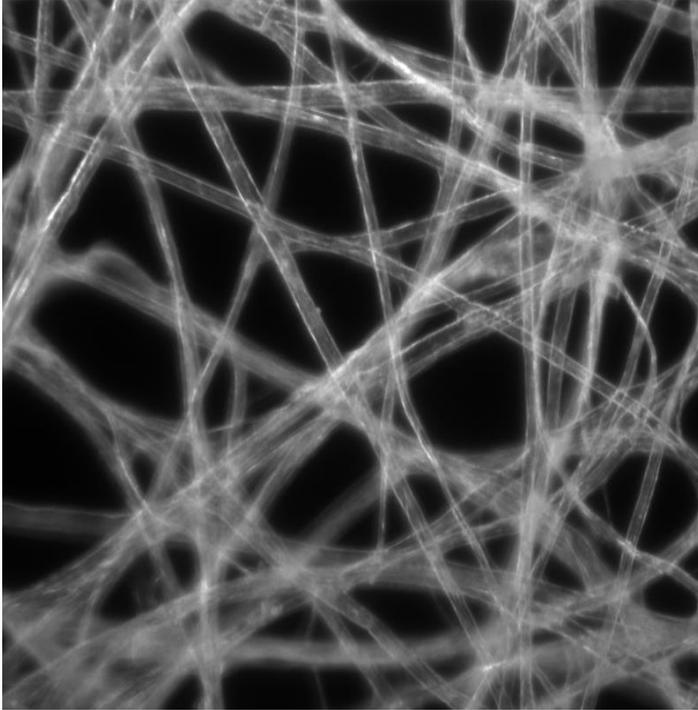


Imagem de campo escuro:
A imagem é formada somente pela luz espalhada pela amostra.



Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Scanning electron microscopy (SEM)

O microscópio eletrônico (ME) tem resolução muito maior que a microscopia óptica (MO) porque a radiação incidente tem comprimento de onda (λ) muito menor.

MO \rightarrow λ faixa do visível

ME \rightarrow de Brooglie $\lambda = \frac{hc}{E}$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e E é a energia do fóton

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

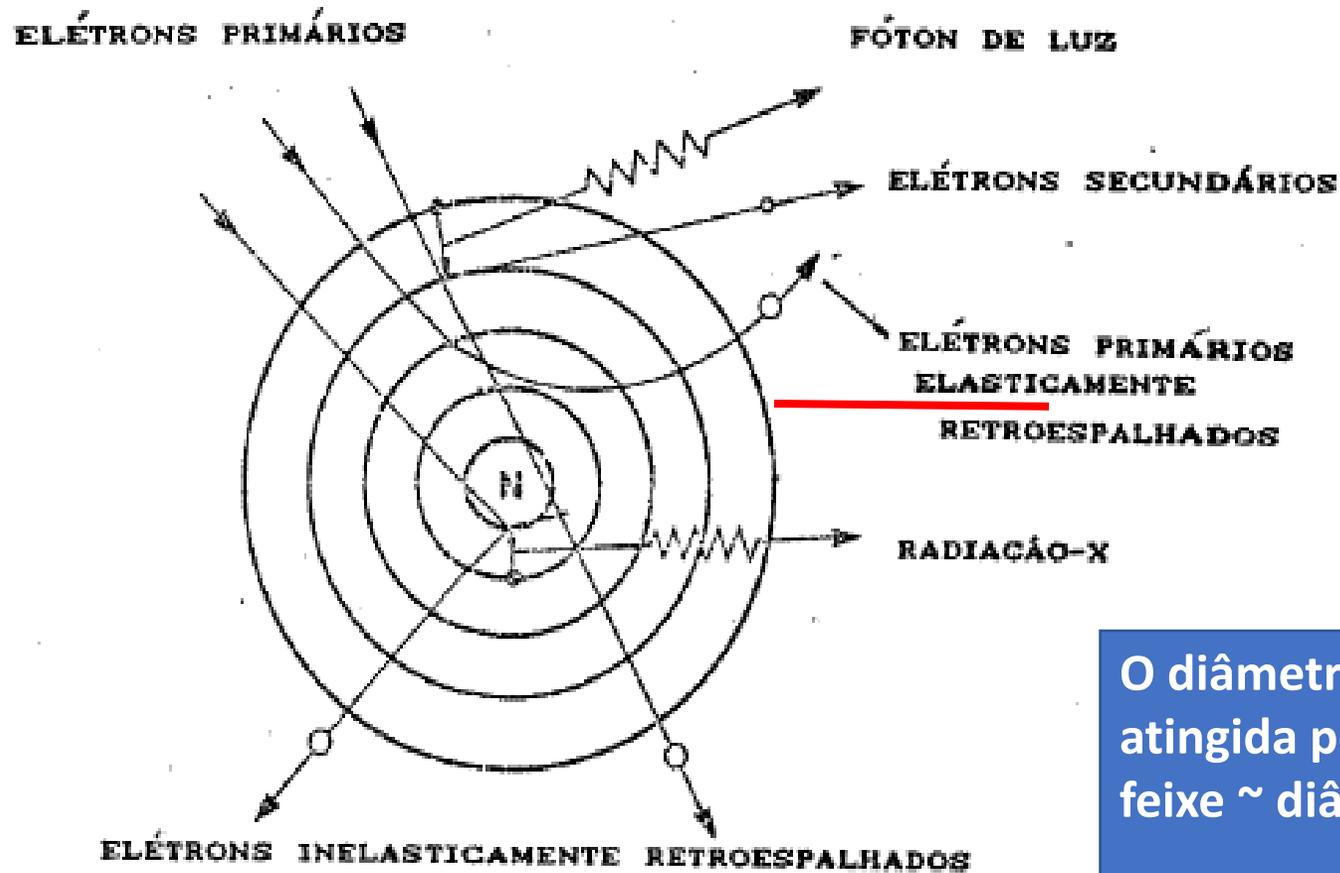
$$E = 1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Um MEV comum pode operar com até 35 kV



$$\lambda = 0,36 \text{ \AA}$$

Interação entre feixe de elétrons e amostra

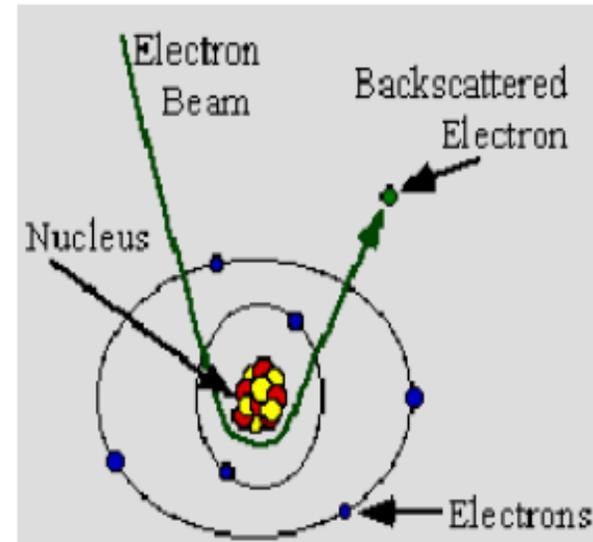
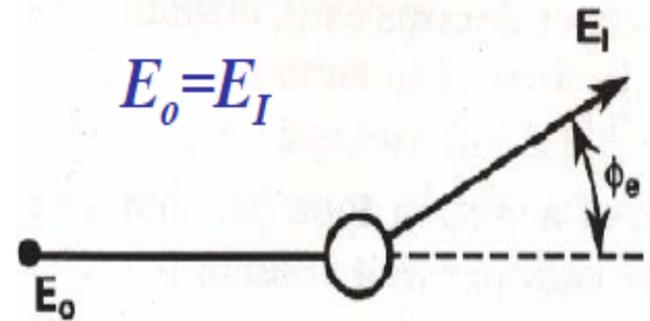


O diâmetro da área atingida pela área do feixe \sim diâmetro do feixe.

Se o diâmetro da área atingida pela área do feixe \neq diâmetro do feixe
→ espalhamento

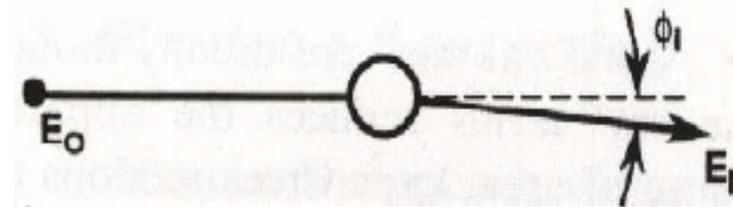
In **elastic scattering**, the electron trajectory changes, but its kinetic energy and velocity remain essentially constant (due to large differences between the mass of the electron and nucleus). This process is known as electron backscattering (although later we will confine the term "**backscattered electrons**" to those scatter out of the sample).

Backscattered electrons = elétrons retroespalhados

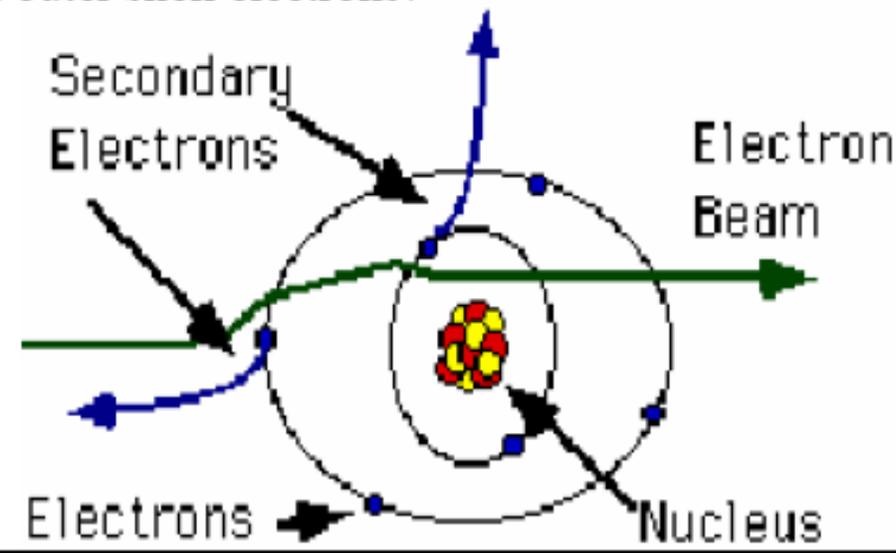


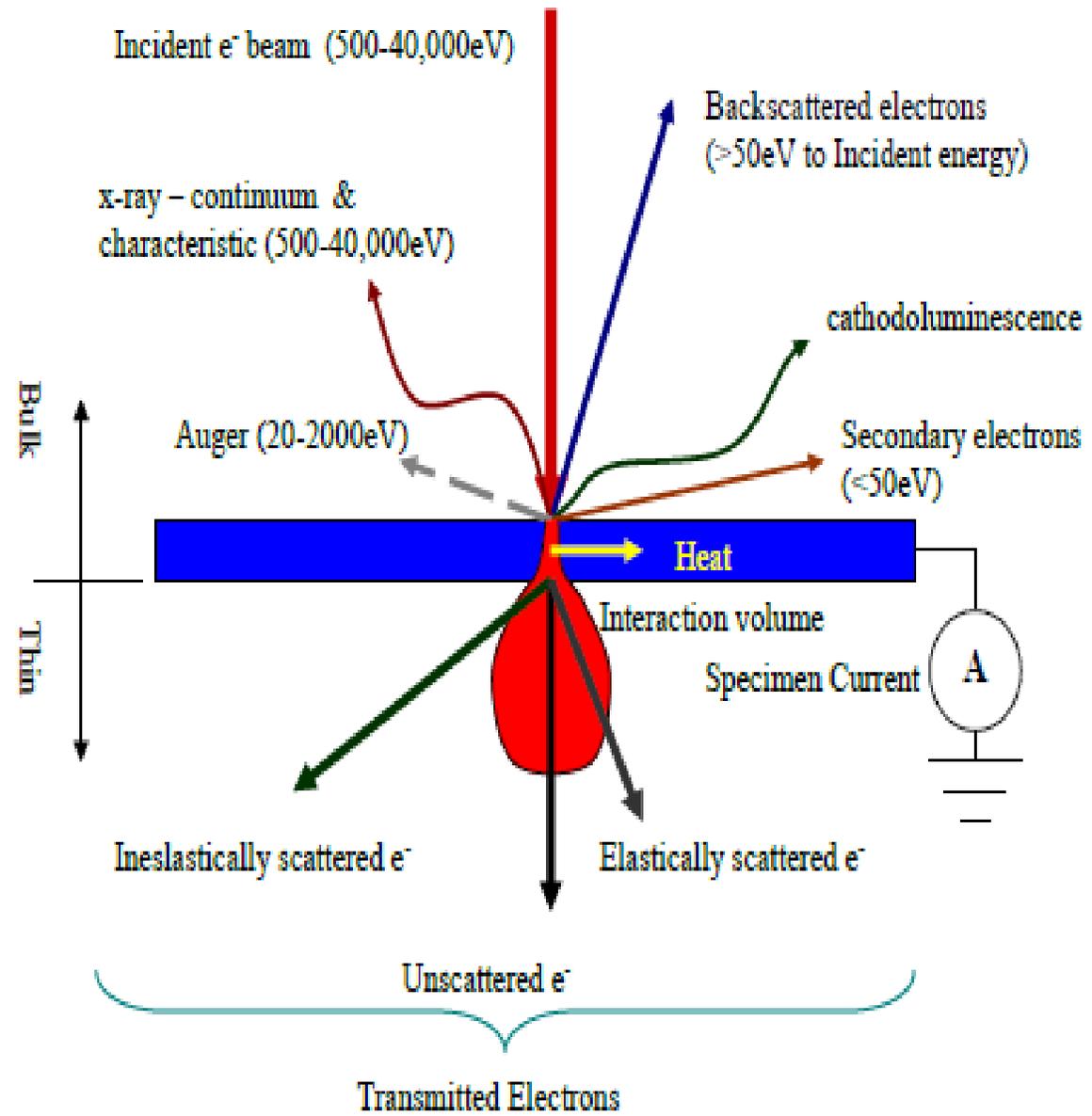
In **inelastic scattering**, the trajectory of the incident electron is only slightly perturbed, but energy is lost through interactions with the orbital electrons of the atoms in the specimen. Inelastic interactions produce diverse effect including:

- Secondary electrons
- phonon excitation (heating)
- cathodoluminescence (visible light fluorescence)
- continuum radiation (bremsstrahlung or “braking” radiation)
- characteristic x-ray radiation
- plasmon production (secondary electrons)
- Auger electron production (ejection of outer shell electrons)



$$E_0 > E_1$$





Volume of Excitation

The size and shape of the interaction volume is limited by two factors:

- (1) energy loss through inelastic interactions
- (2) electron loss or backscattering through elastic interactions.

The resulting excitation volume is a hemispherical to jug-shaped region with the neck of jug at the specimen surface.

The depth of electron penetration of an electron beam and the volume of sample with which it interacts are a function of its angle of incidence, the magnitude of its current, the accelerating voltage, and the average atomic number (Z) of the sample.

Electron penetration generally ranges from 1-5 μm with the beam incident perpendicular to the sample.

The *depth of electron penetration (x)* is approximately (Potts, 1987, p.336):

The *width of the excited volume (y)* can be approximated by (Potts, 1987, p. 37):

Better results are obtained using Monte Carlo approximations

$$x (\mu\text{m}) = \frac{0.1 E_0^{1.5}}{\rho}$$

where E_0 = accelerating voltage (keV),
and ρ = density (g/cm^3)

$$y (\mu\text{m}) = \frac{0.077 E_0^{1.5}}{\rho}$$

where E_0 = accelerating voltage (keV),
and ρ = density (g/cm^3)

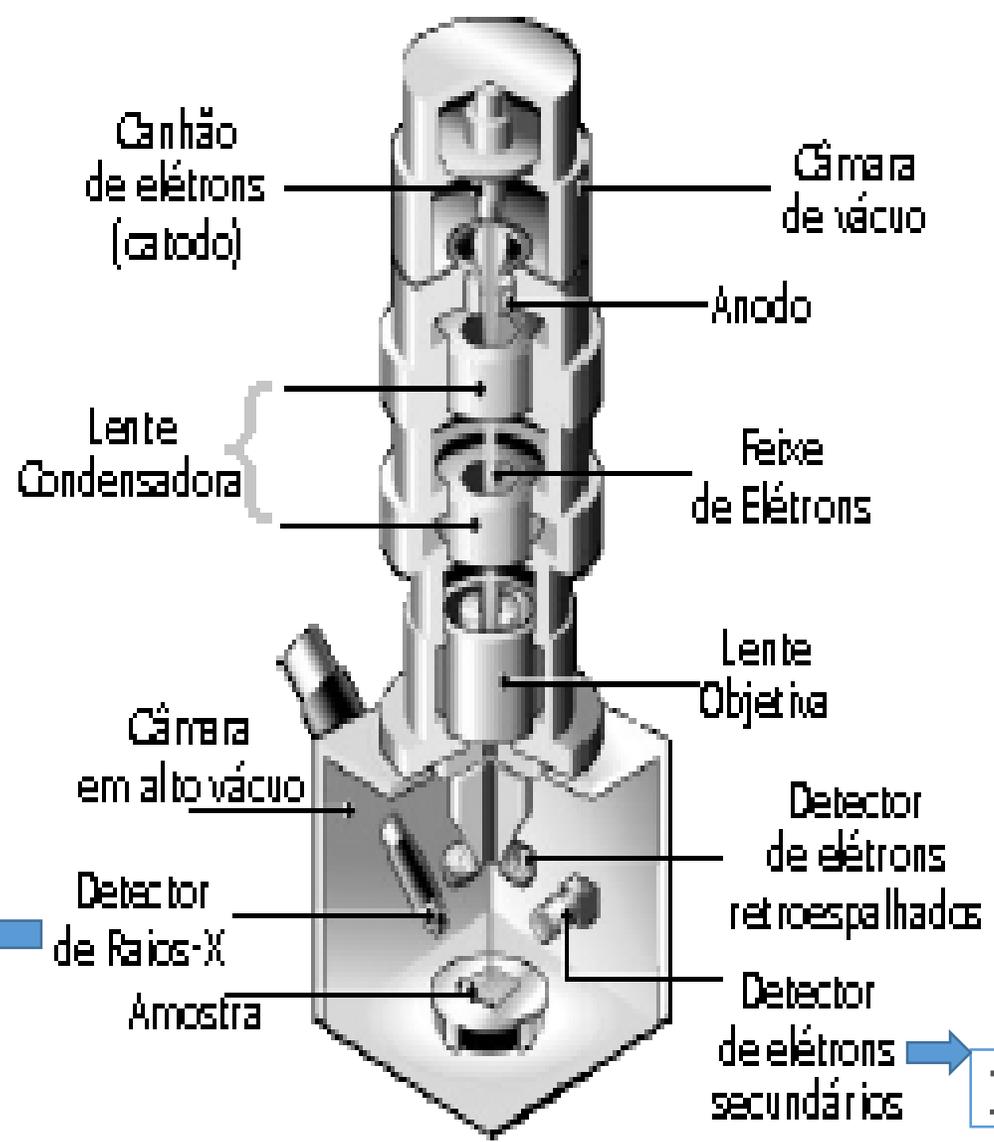
Fonte de radiação:

Filamento de tungstênio ou
(it has the highest melting
point and lowest vapor
pressure of all metals, low
cost.)

Monocristal de hexaboreto
de lantânio (LaB₆) - Indicado
para “field emission gun”
(FEG)

10⁻⁶ mbar

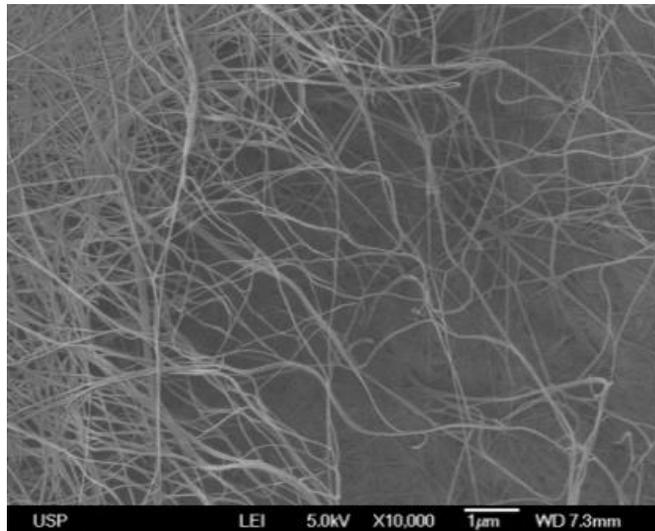
**Espectroscopia por
Dispersão de Energia
de Raios X (EDS):
Composição química**



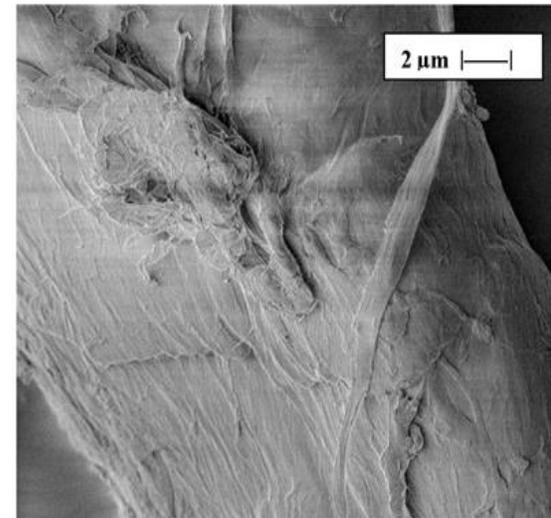
Topografia

Preparo de amostras para MEV

- 1) Secar ou liofilizar as amostras para garantir que não vai contaminar o canhão de elétrons
- 2) Fraturar ou criofraturar a amostra, se quiser analisar a estrutura interna do material. Criofratura é a fratura do material imerso em N₂ líquido
- 3) Recobrir com uma camada de material condutor, se o material for isolante (todos polissacarídeos são isolantes). Geralmente através da evaporação de Au ou Pt ou “Sputtering” (com Au ou Pt).



Celulose bacteriana

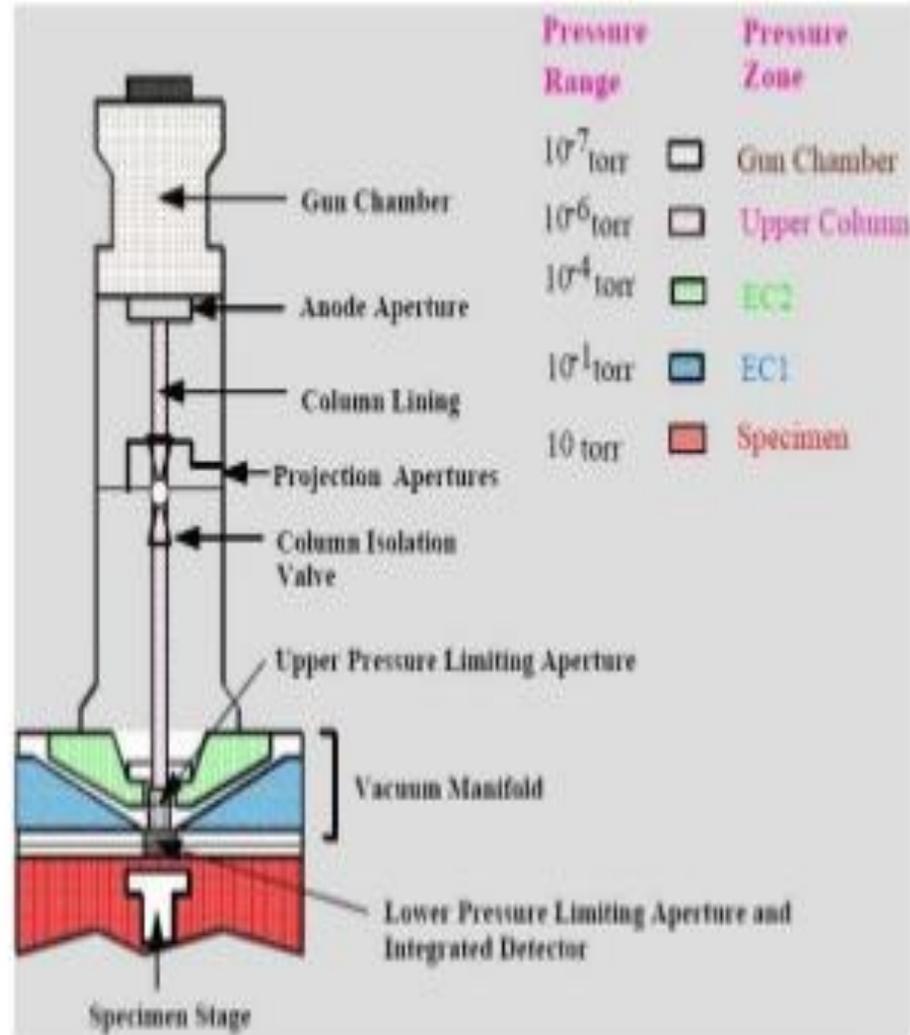


Celulose de algodão

Gaseous SEM (Environmental SEM)

- Works in:
 - Air
 - Low Vacuum
 - High Pressure
 - Variable Pressure
- Gases Used Include:
 - N₂
 - O₂
 - Ar, He, H₂O...

<http://www.phy.cam.ac.uk/research/research-groups-images/bss/images/esem.jpg>



Microscopia eletrônica de transmissão (MET) transmission electron microscopy (TEM)

ME → de Brooglie $\lambda = \frac{hc}{E}$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e E é a energia do fóton

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$E = 1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Um MET operando com 100 kV  $\lambda = 0,097 \text{ \AA}$

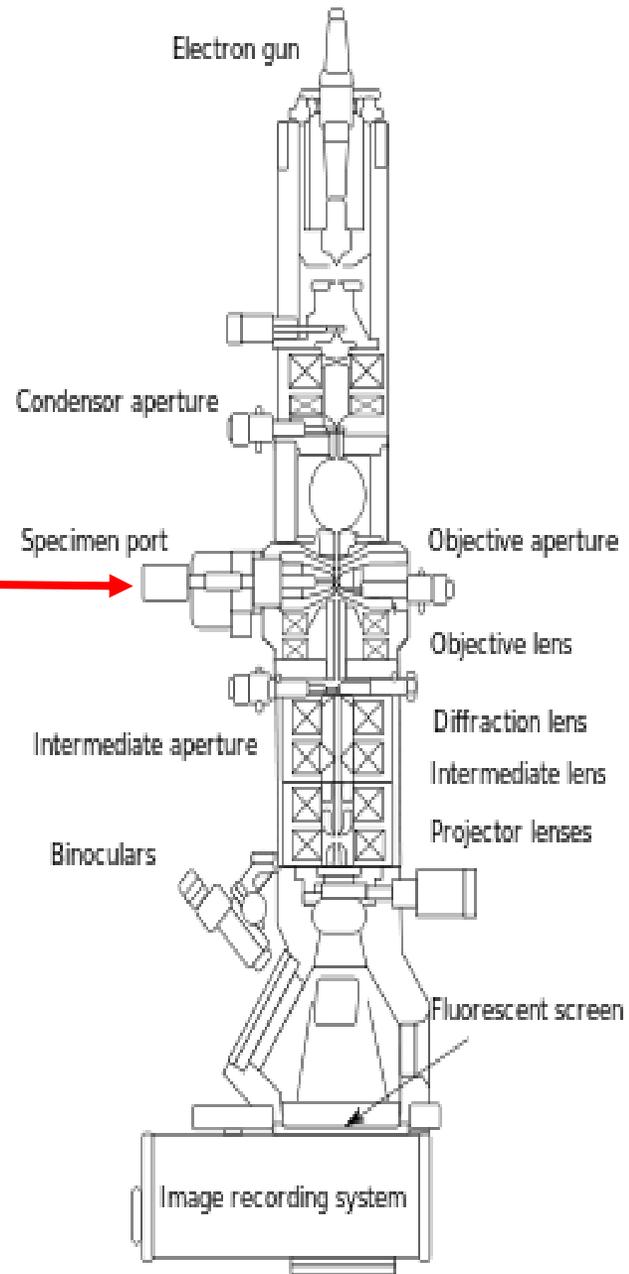
O feixe atravessa fatias muito finas ($\sim 100 \text{ nm}$ de espessura) da amostra.

A interação entre o feixe e a amostra permite conhecer a morfologia e composição elementar da amostra.

Fonte de radiação:

Filamento de tungstênio ou
Monocristal de hexaboreto
de lantânio

Amostra →



As diferenças de espessura, densidade e número atômico (Z) da amostra são responsáveis pelas regiões claras e escuras da imagem formada.

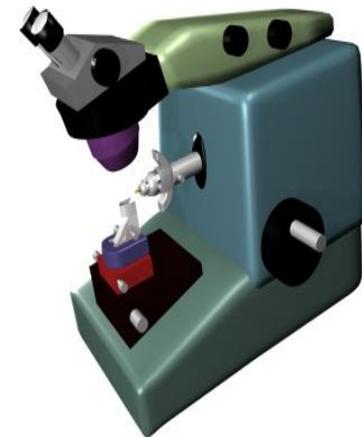
Quando o feixe atravessa a amostra alguns elétrons são espalhados elasticamente, outros inelasticamente e outros são transmitidos.

O diafragma da objetiva elimina os elétrons espalhados elasticamente, deixando passar somente os não espalhados e os inelásticos.

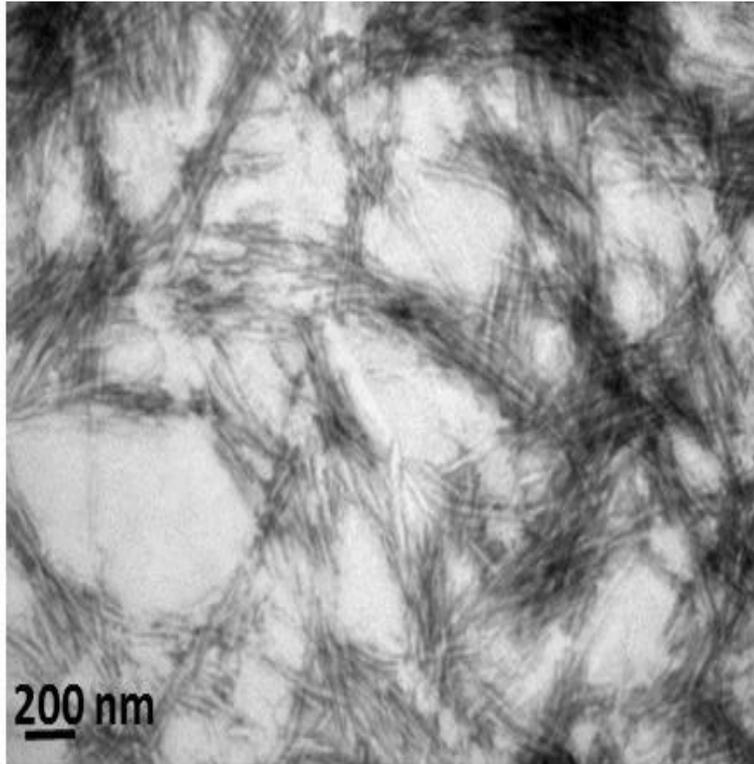
Amostras composta por átomos de Z alto, geram imagens com alto contraste devido ao forte espalhamento e pouca perda de energia. Amostras compostas por átomos de Z baixo, como polímeros, espalham muito pouco e, por isso, geram imagens com baixo contraste.

Preparo de amostra:

(Crio)ultramicrotomo para cortar fatias muito finas
Coramento com OsO_4 ou RuO_4 , no caso de polímeros



Nanocristais de celulose (eucalipto) corados com RuO_4



Domingues, Pereira, Sierakowki, Rojas, Petri *Cellulose*, 2016

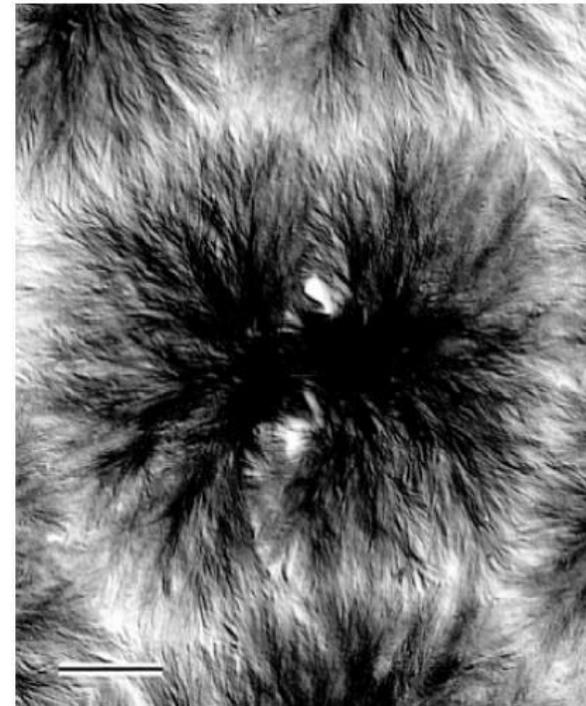
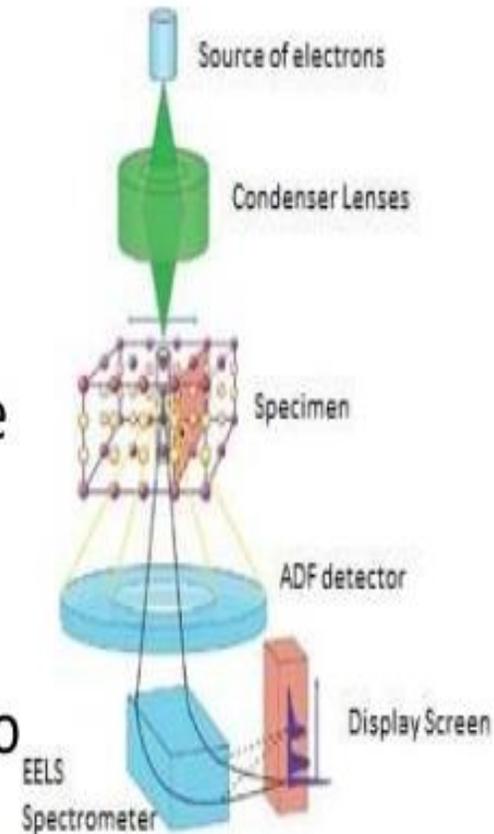


Figure 5.30. Electron micrography of a polyethylene spherulite at the beginning of growth. [Courtesy of B. Lotz, ICS-CNRS, Strasbourg (France).]

Quando há um espectrômetro que analisa a perda de energia de elétrons (EELS) integrado à coluna óptica, os elétrons inelásticos que atravessam a amostra podem ser classificados com respeito às energias características de cada elemento da amostra. **EELS = electron energy loss spectroscopy**

Magnetic Spectrometer

- Discriminates the energy loss electrons on the basis of their absolute energy.
- The signal from the electron energy loss spectrometer can be used to generate an EELS spectrum
- The spectrometer can be used to produce a **compositional map**

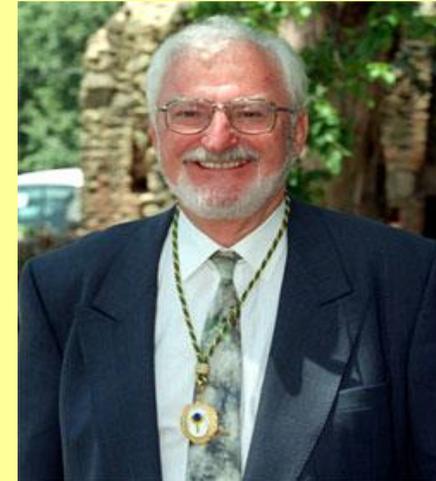
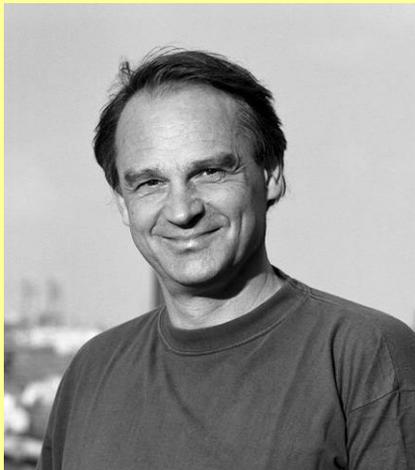


**Microscópio de varredura de tunelamento (STM), 1981:
o equipamento permitiu medir a corrente de tunelamento entre uma ponta de tungstênio e uma superfície condutora**

1986 – Prêmio Nobel de Física

Professor. **Ernst Ruska**, Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft, Berlin - **TEM**

Dr **Gerd Binnig** and Dr **Heinrich Rohrer**,
IBM Research Laboratory, Zurich, Switzerland - **STM**



STM → corrente de tunelamento

AFM → forças de interação entre ponta e amostra

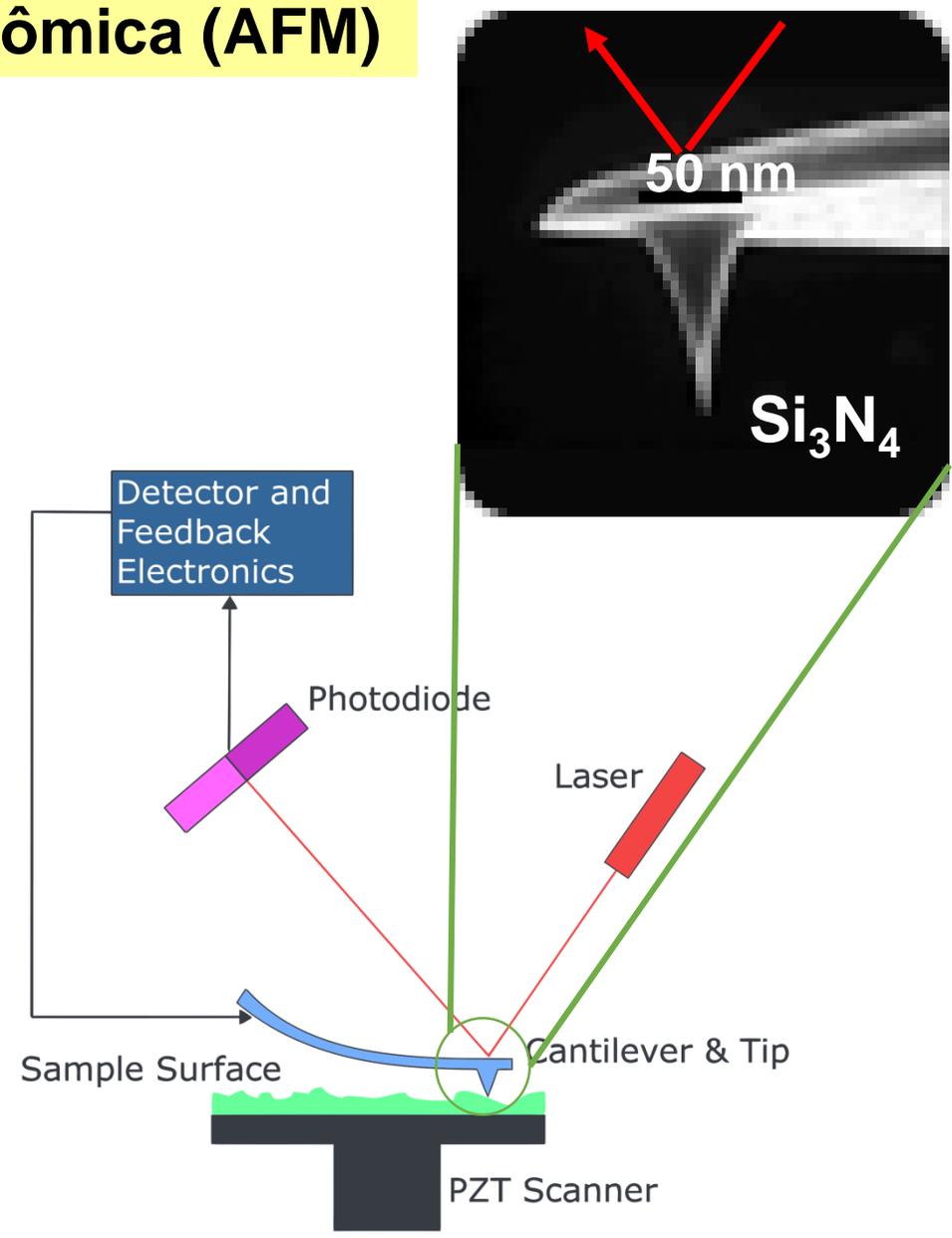
Microscopia eletrônica de varredura mostra vales e topos, mas não quantifica e ainda tem que recobrir com camada condutora

AFM surgiu como uma ferramenta para quantificar a topografia na amostra “*in natura*”

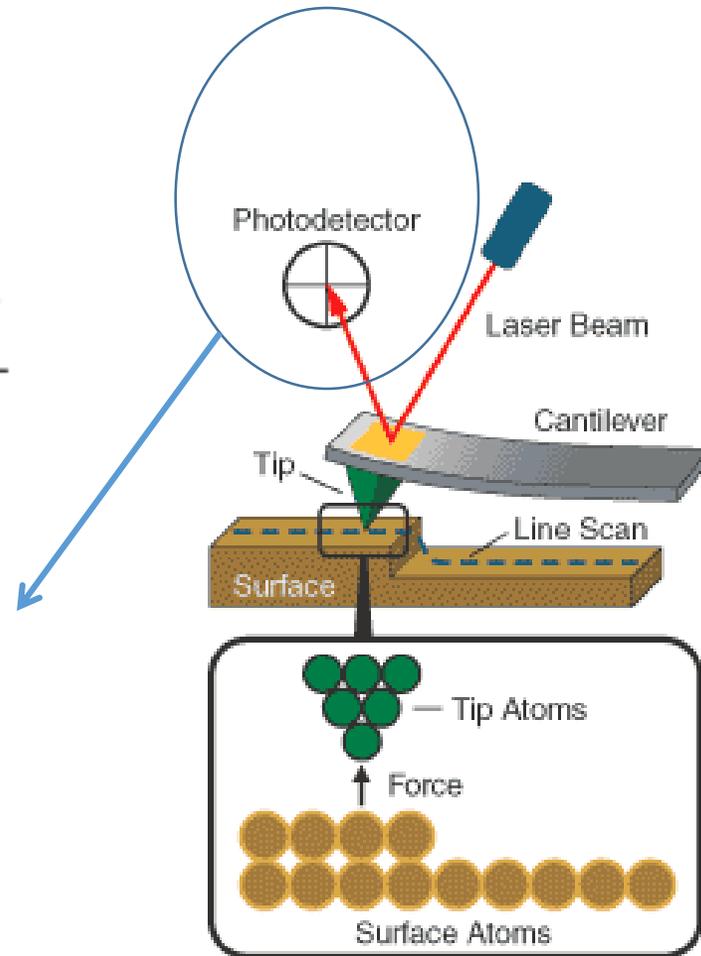
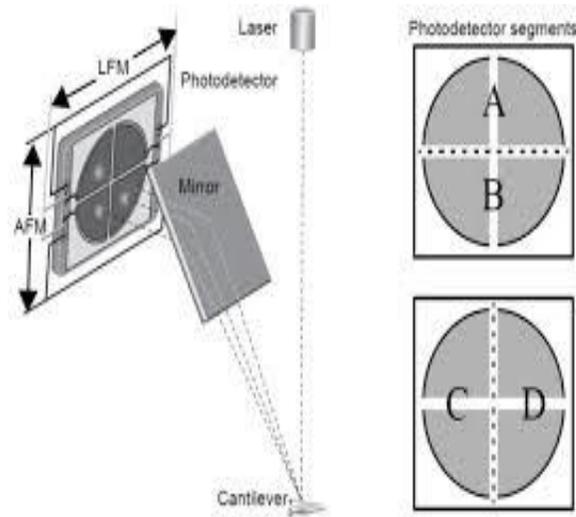
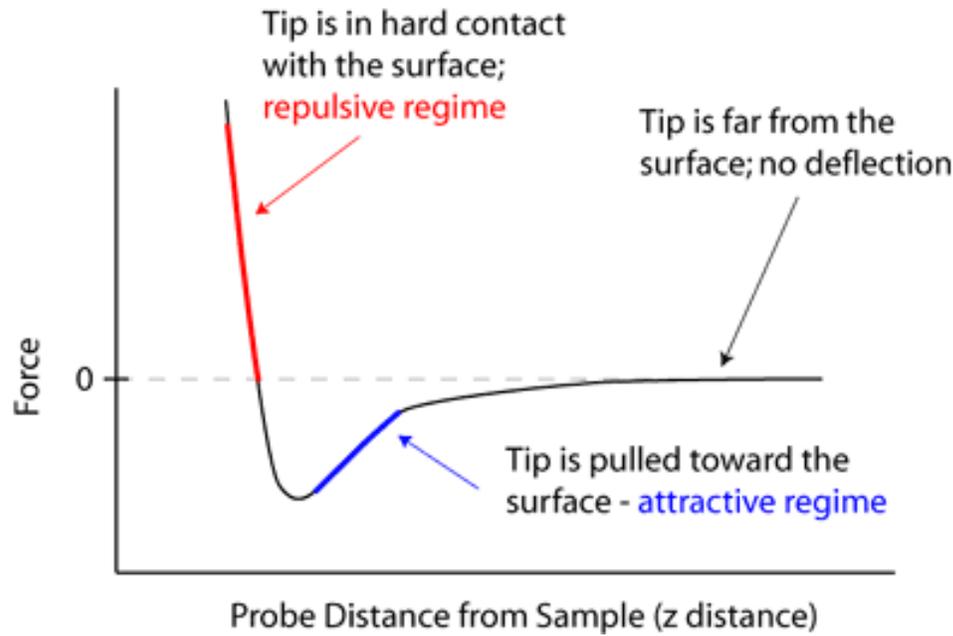
****Materiais não condutores (polímeros, proteínas, partículas virais, bactérias, DNA)**



Microscopia de força atômica (AFM)



Microscopia de força atômica (AFM)



AFM



Topografia

Rugosidade

Espessura

Rigidez

Forças de adesão

Condutividade elétrica ou magnética

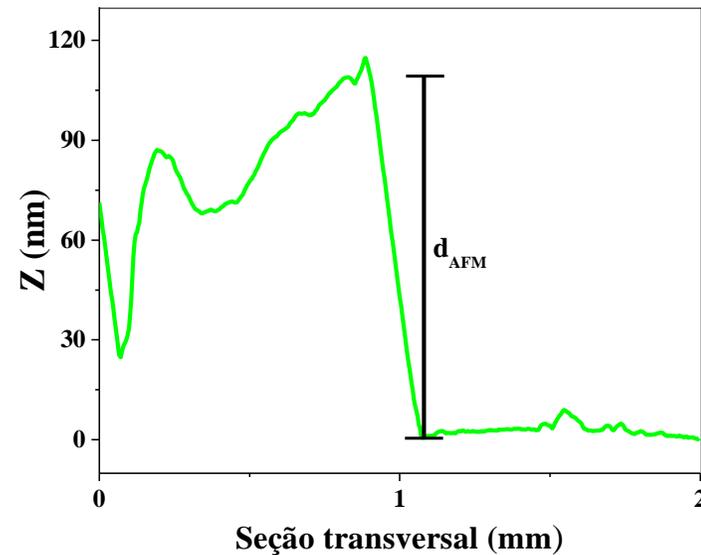
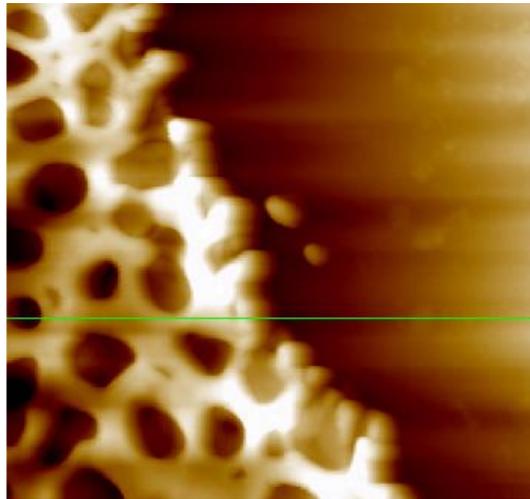


Figura 4. Ilustração da determinação da espessura dos filmes por AFM através da medição da distância pico-vale em uma micrografia (2×2) μm^2 obtida de um filme de éster de celulose

Tese de Doutorado de Leandro S. Blachechen, IQUSP, 2014

In situ observation of streptavidin-biotin binding on an immunoassay well surface using an atomic force microscope

S. Allen^{a,*}, J. Davies^b, A.C. Dawkes^b, M.C. Davies^a, J.C. Edwards^b, M.C. Parker^a,
C.J. Roberts^a, J. Sefton^b, S.J.B. Tendler^a, P.M. Williams^a

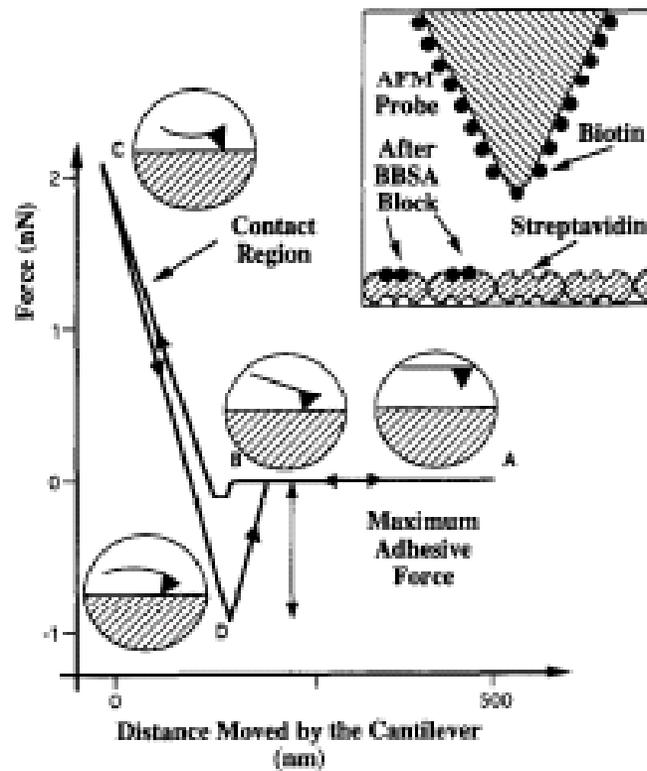
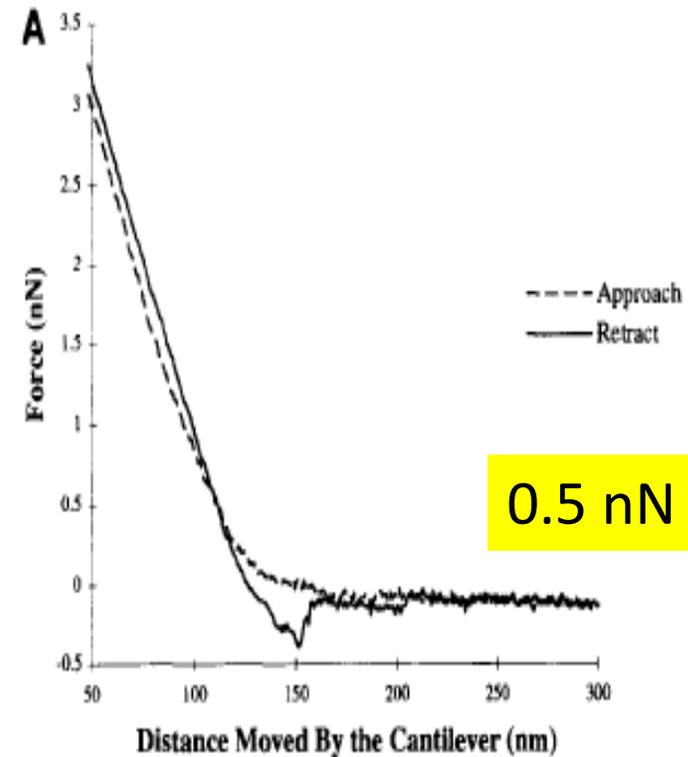
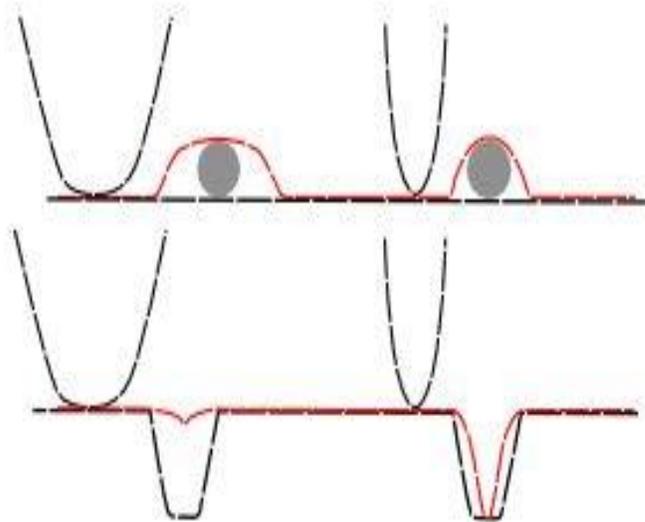


Fig. 1. (Main diagram) A schematic diagram of a typical force measurement cycle. The relative position of the AFM probe to the

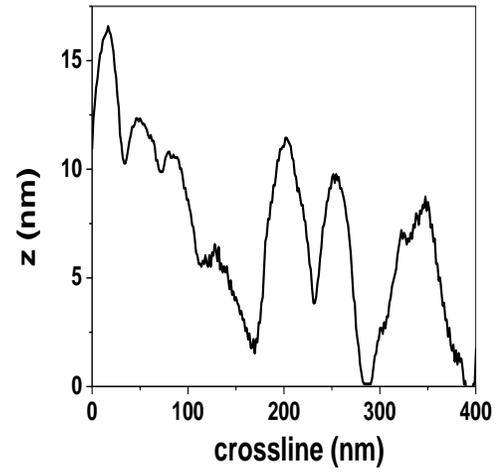
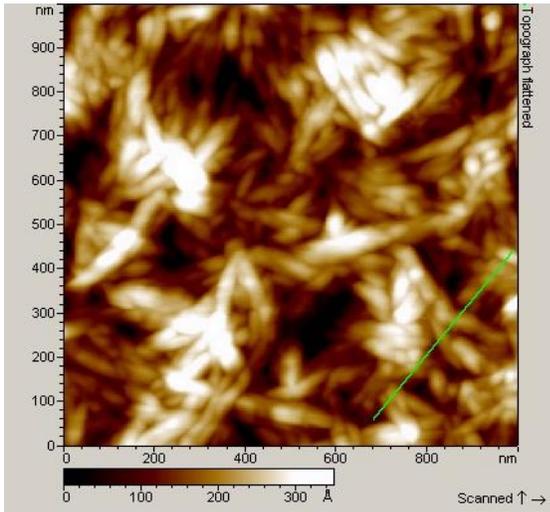


Efeitos de convolução da ponta na largura dos objetos

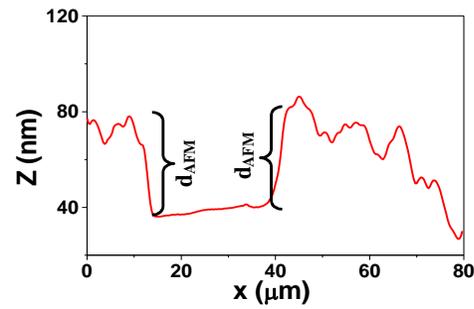
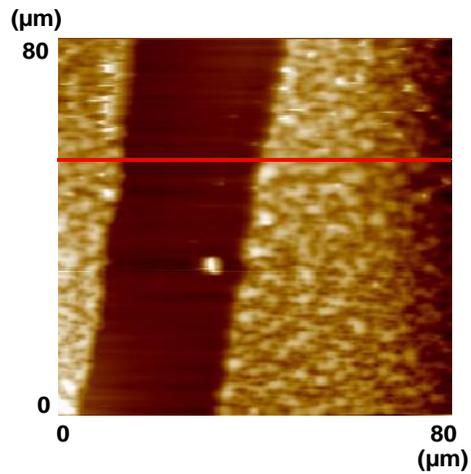


A altura ou profundidade
são informações
confiáveis, a largura não

Para corrigir precisa
conhecer o raio da ponta



Espessura dos nanocristais de celulose



Espessura de filme de acetato propionato de celulose (CAP)

Técnicas espectroscópicas

Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

λ = comprimento de onda (μm)

$\bar{\nu}$ = número de onda = $1/\lambda = (\text{cm}^{-1})$

IV próximo

$\lambda = 0.78 - 2.5 \mu\text{m}$

$\bar{\nu} = 12800 - 4000 \text{cm}^{-1}$

IV médio

$\lambda = 2.5 - 25 \mu\text{m}$

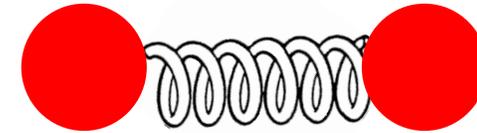
$\bar{\nu} = 4000 - 400 \text{cm}^{-1}$

IV distante

$\lambda = 25 - 1000 \mu\text{m}$

$\bar{\nu} = 400 - 10 \text{cm}^{-1}$

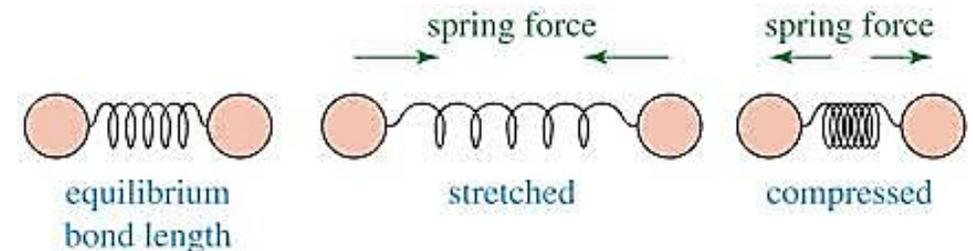
Frequência de vibração de ligações químicas



Oscilador harmônico

$$E_{pot} = \frac{1}{2}k(r - r_{equil})^2$$

k = constante da mola (de força da ligação)



Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Frequência de vibração ($\bar{\nu}$)
(derivação da lei de Hooke)

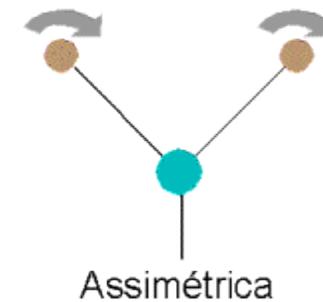
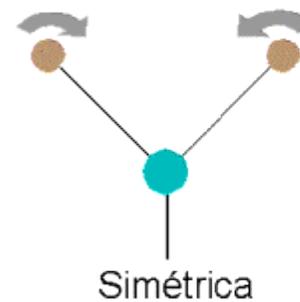
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\underbrace{(M_x M_y)}_{\text{Massa reduzida}} / (M_x + M_y)}}$$

$\bar{\nu}$ frequência vibracional em cm^{-1}
C velocidade da luz em cm / seg
f constante de força da ligação em dinas/cm
 M_x e M_y massas dos átomos X e Y em gramas

Deformações Axiais



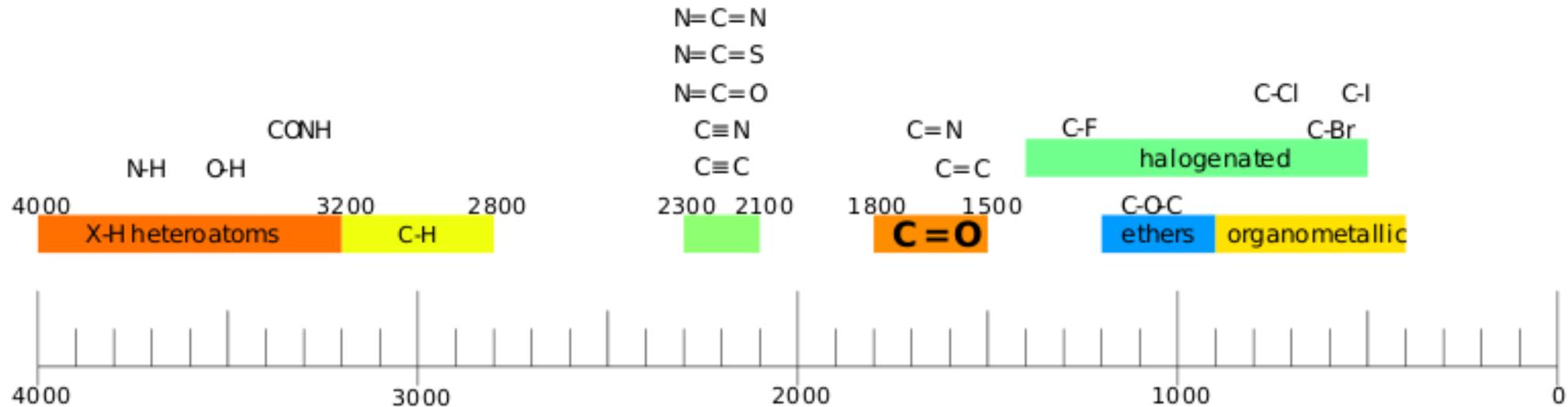
Deformações Angulares



Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

$(\bar{\nu})$ \rightarrow Constante de força de ligação
Geometria
Massas relativas

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)}}$$



https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy

Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Absorbância

- É a simples conversão matemática da transmitância

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

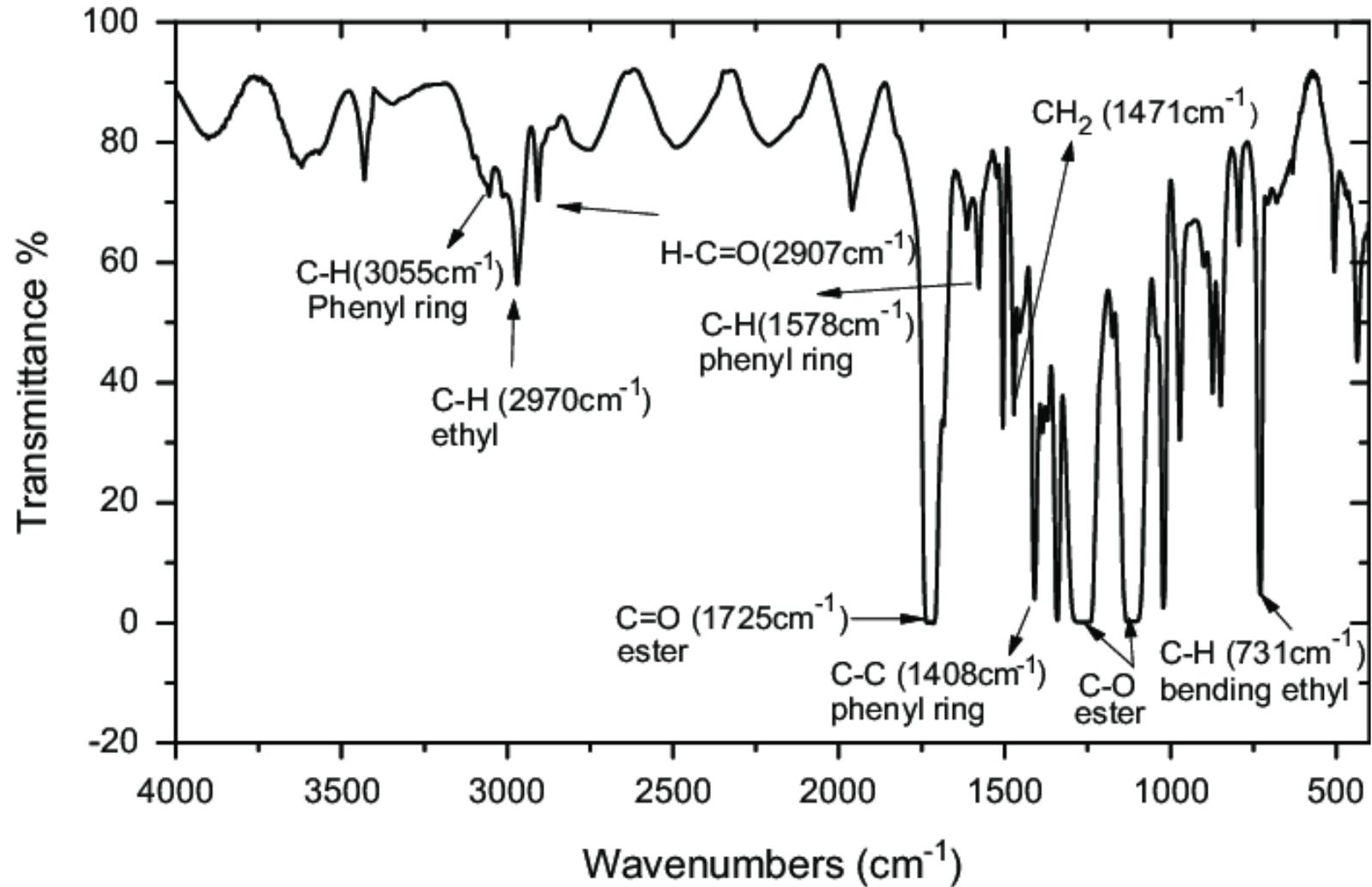
Absorbância não tem unidade

Transmitância não tem unidade , eventualmente %

Preparo de amostra:

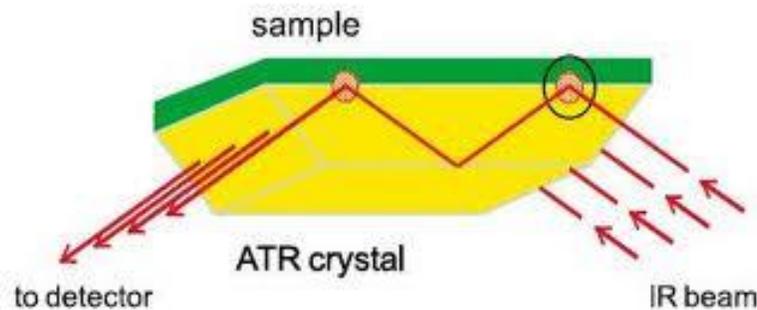
Pastilhas de KBr (seco) prensada com polímero em pó
Filmes
Pós

Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)



Espectroscopia na região do infravermelho – métodos de refletância

Refletância total atenuada (ATR)



$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_{smp}}{n_{IRE}} \right)$$

Crystal de Ge $n_{IRE} = 4.0$ (1000 cm^{-1})

Depth of penetration (pathlength) of the infrared beam into the sample depends on λ , n_{smp} , n_{IRE} , θ

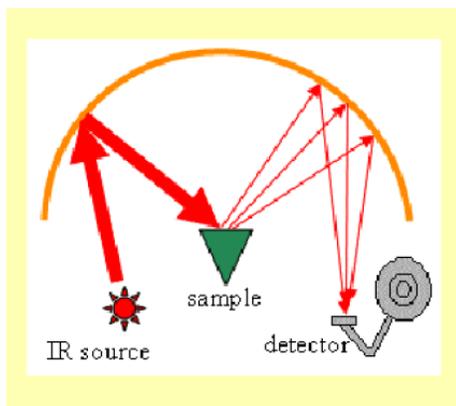
$$dp = \frac{\lambda}{2 \pi n_{IRE} \sqrt{\sin^2 \theta - (n_{smp} / n_{IRE})^2}}$$

d_p typically $< 10 \mu\text{m}$

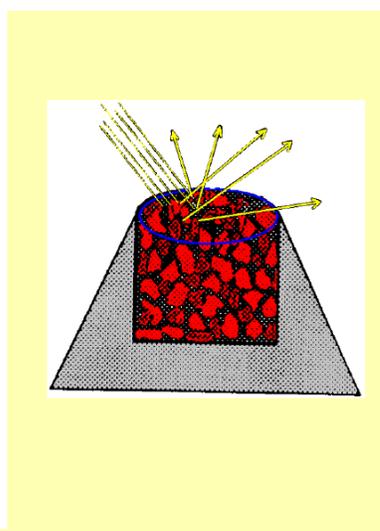
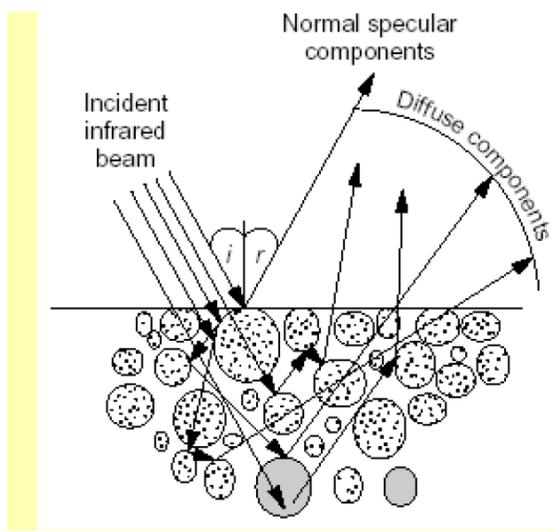
Informação de composição química com alguns μm de profundidade

Espectroscopia na região do infravermelho – métodos de refletância

Refletância difusa (DRIFT) para pós e superfícies rugosas



***DRIFT** (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform):
energia retroespalhada a altos ângulos
Variáveis importantes: índice de refração da amostra,
homogeneidade no tamanho das partículas, superfície das
partículas (lisa ou rugosa)

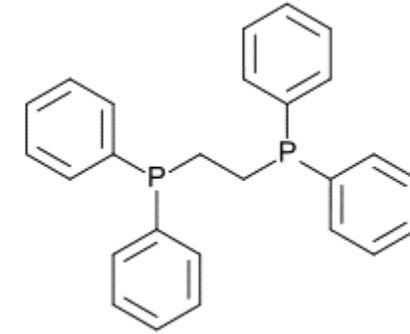
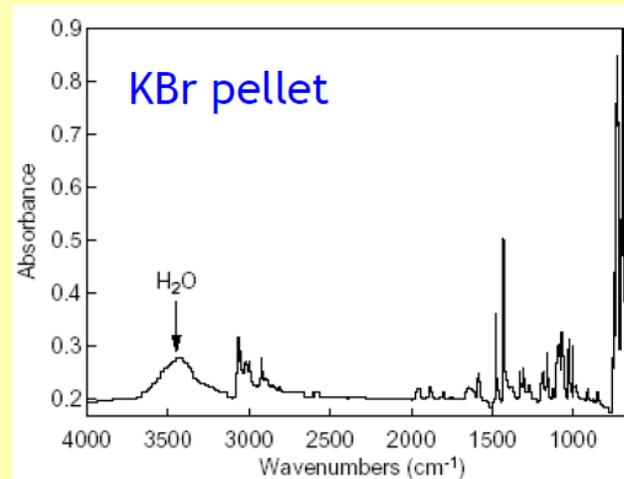
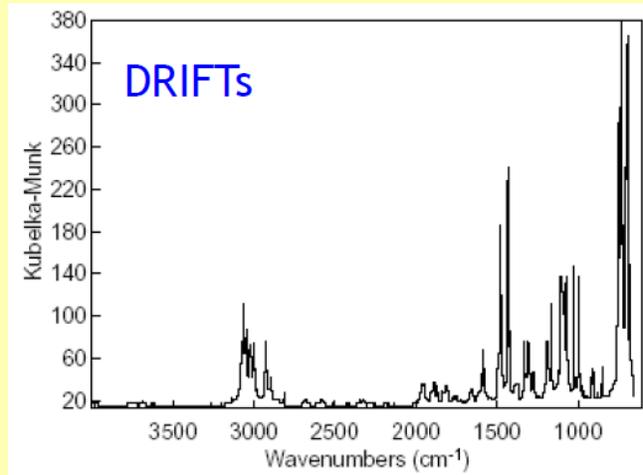


Informação de composição química
com alguns μm de profundidade

Espectroscopia na região do infravermelho – métodos de refletância

Refletância difusa (DRIFT) para pós e superfícies rugosas

IR Spectra of 1,2-Bis(diphenyl phosphino)ethane



T Armaroli et al. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 59 (2004), 215.

Espectroscopia Raman ou Espalhamento Raman

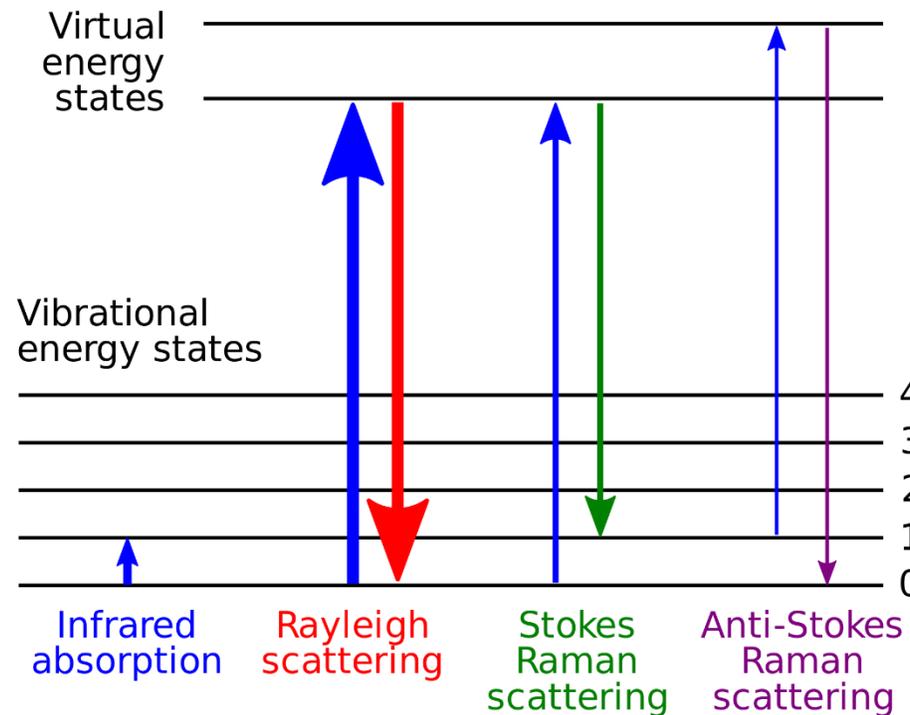
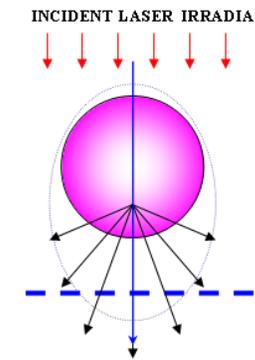
Quando uma radiação interage com a matéria, parte da radiação será espalhada.

Espalhamento elástico (Rayleigh): $\nu_{\text{inc}} = \nu_{\text{espalhada}}$

Espalhamento inelástico (Raman):

Stokes $\nu_{\text{inc}} > \nu_{\text{stokes}}$

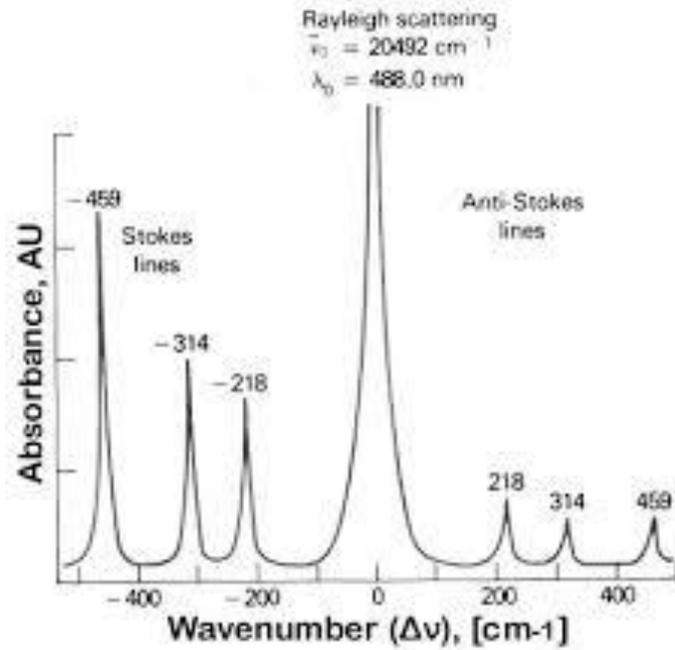
Anti-Stokes $\nu_{\text{inc}} < \nu_{\text{anti-stokes}}$



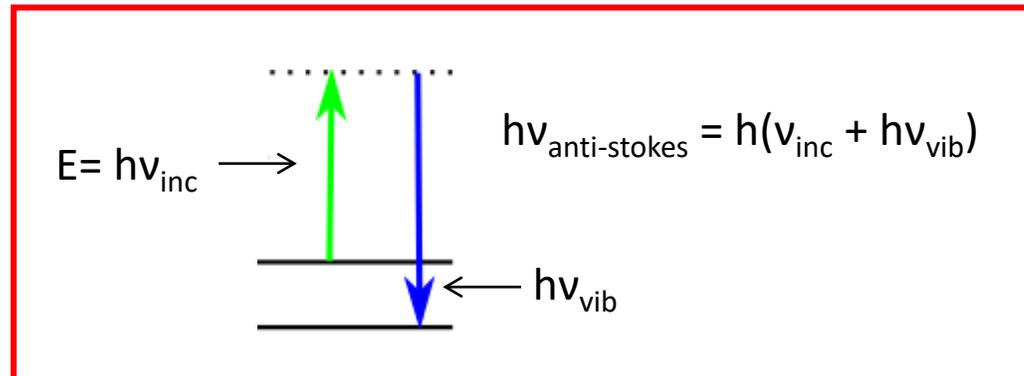
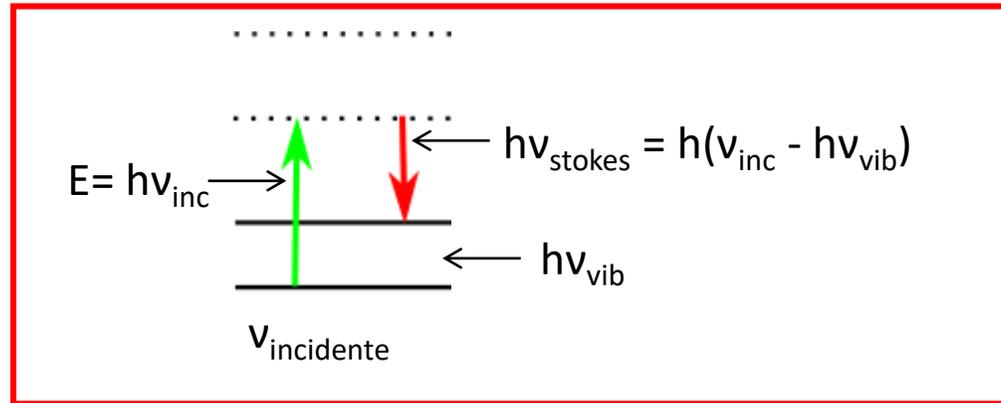
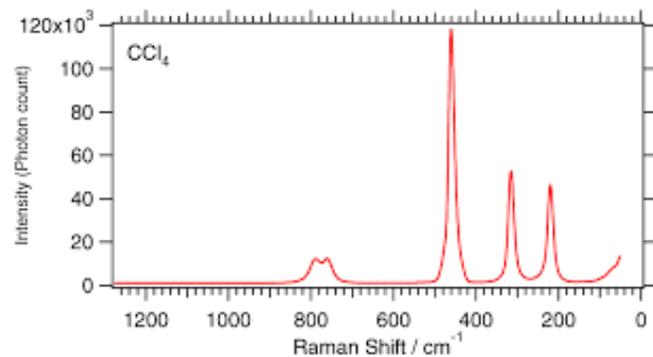
A radiação incidente causa excitação a um estado excitado virtual, subsequentemente ocorre a re-emissão de um fóton de energia igual (Rayleigh), de energia menor (Stokes) ou de energia maior (Anti-Stokes)

Espectroscopia Raman ou Espalhamento Raman

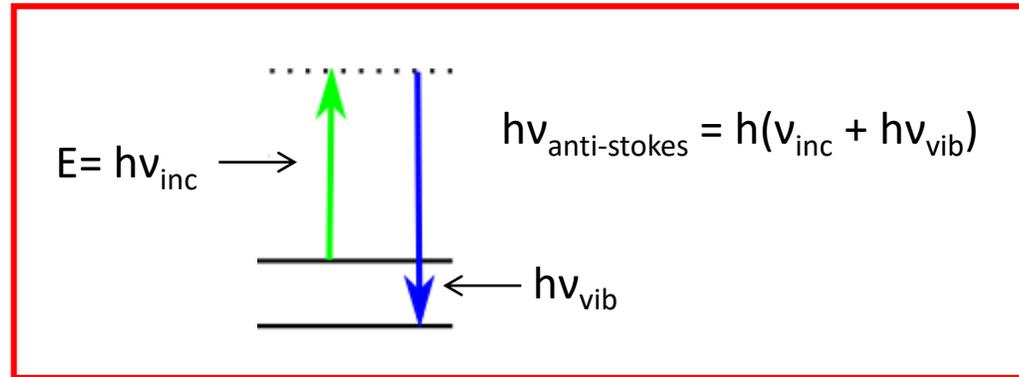
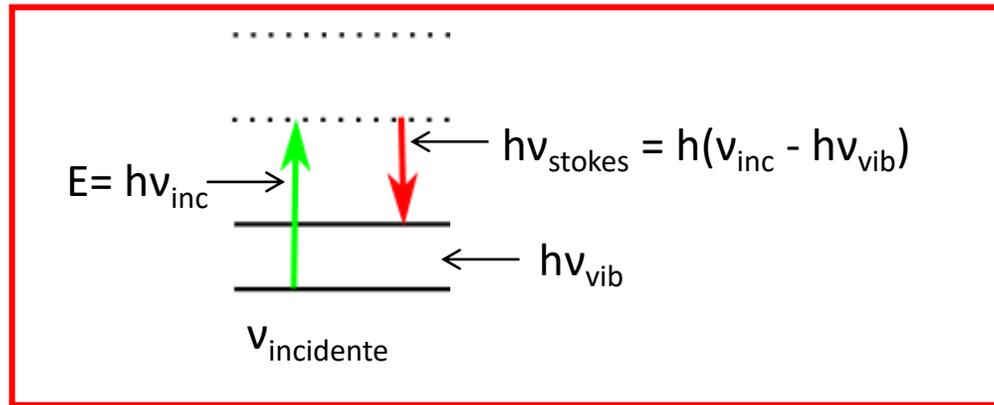
Excitação com laser de Ar - CCl_4



Deslocamento Raman, cm^{-1}



Anti-stokes são de intensidade menor, por isso muitas vezes são mostradas somente as stokes



$\Delta\nu$ corresponde à frequência de vibração dos átomos presentes na amostra.



Informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

Condição para ocorrer espalhamento Raman:
As moléculas devem ser polarizáveis ($\partial\alpha/\partial r \neq 0$)

$$M = \alpha E$$

α ← Polarizabilidade da ligação
 E ← Campo elétrico

Momento dipolar

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r} \right)$$

$$(r - r_{eq}) = r_{max} \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

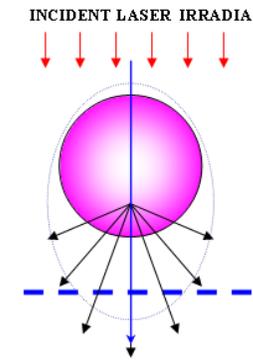
$$M = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{inc}t) + \alpha_0 (E_0/2) r_{max} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{inc} - \nu_{vib})t] +$$

Rayleigh

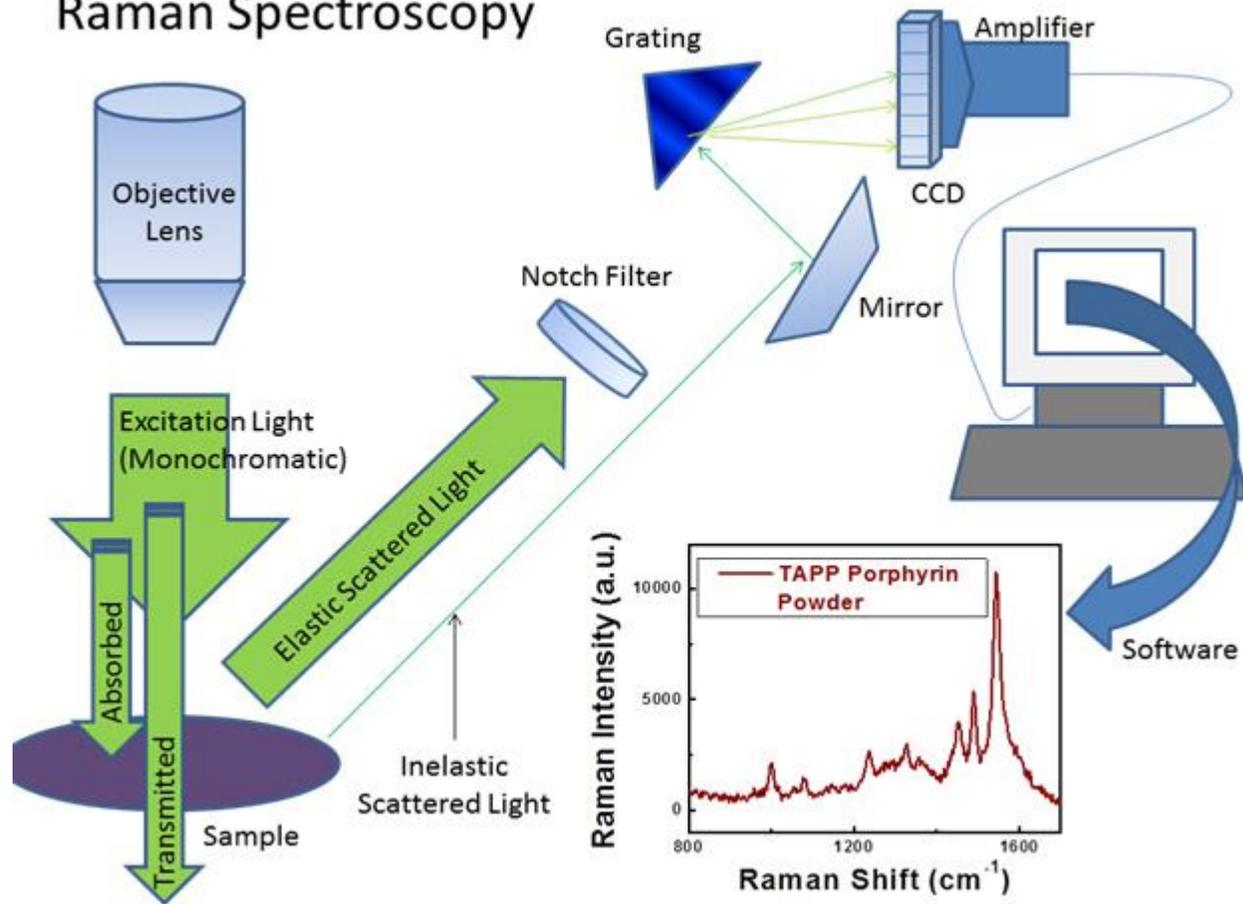
Stokes

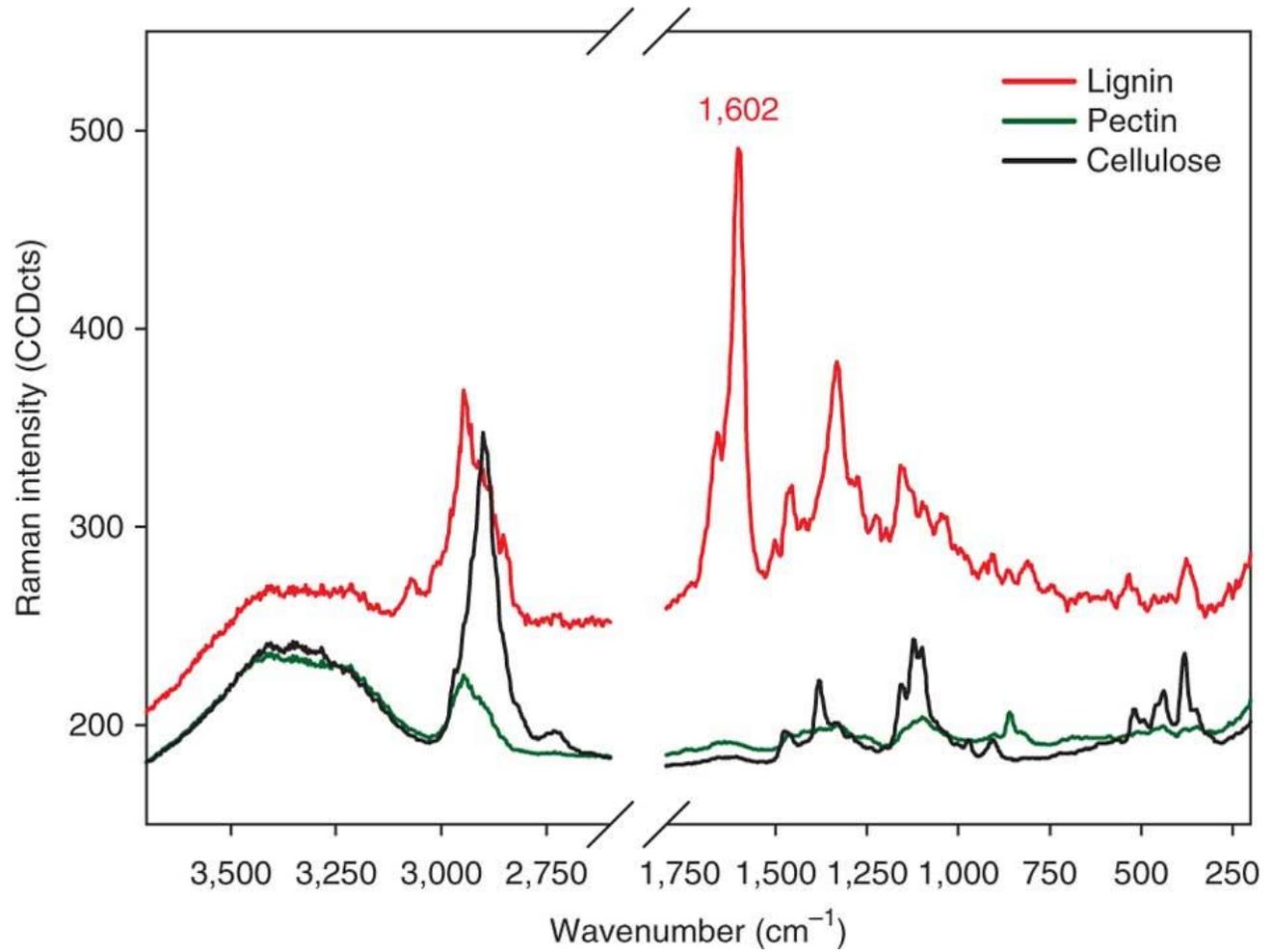
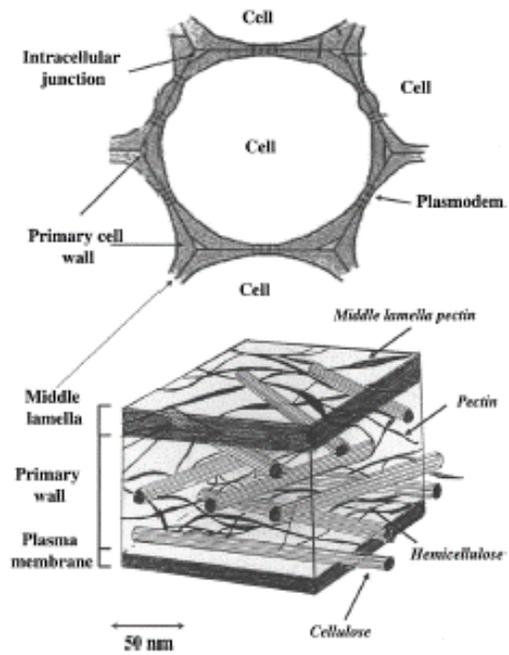
$$+ \alpha_0 (E_0/2) r_{max} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{inc} + \nu_{vib})t]$$

Anti-Stokes



Raman Spectroscopy





IR spectroscopy, the exchange of energy between the molecules and the exciting field is dependent on the presence of an oscillating permanent dipole.

In **Raman spectroscopy**, in contrast, the exciting field induces a dipole moment in the molecule and the induced moment then becomes the basis for exchange of energy with the exciting field.

Examples:

O₂ and N₂, which are homonuclear and without permanent dipoles, have very intense Raman spectra although they are inactive in infrared absorption

H₂O, with a high permanent dipole moment, is a very strong absorber in the infrared but a very weak Raman scatterer.