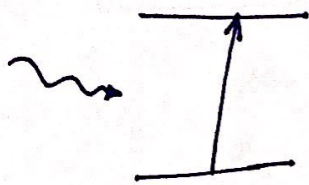


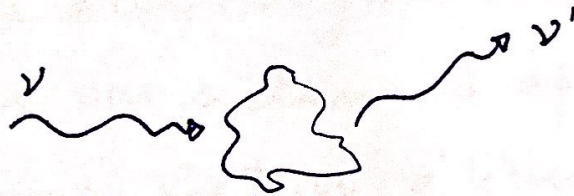
Espectroscopia Raman

No caso tratado até agora consideramos absorção e emissão de radiação eletromagnética



Regra de seleção associada com o momento de dipolo elétrico

No caso Raman consideramos o espalhamento de luz (radiação eletromagnética) por uma amostra



Se $\nu' = \nu \Rightarrow$ espalhamento elástico

Se $\nu' \neq \nu \Rightarrow$ espalhamento inelástico.

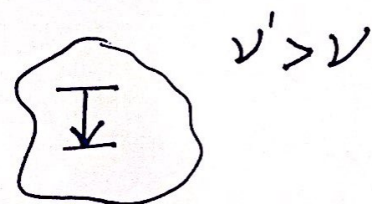
No caso inelástico podemos ter

$\nu' < \nu \Rightarrow$ energia perdida para a amostra

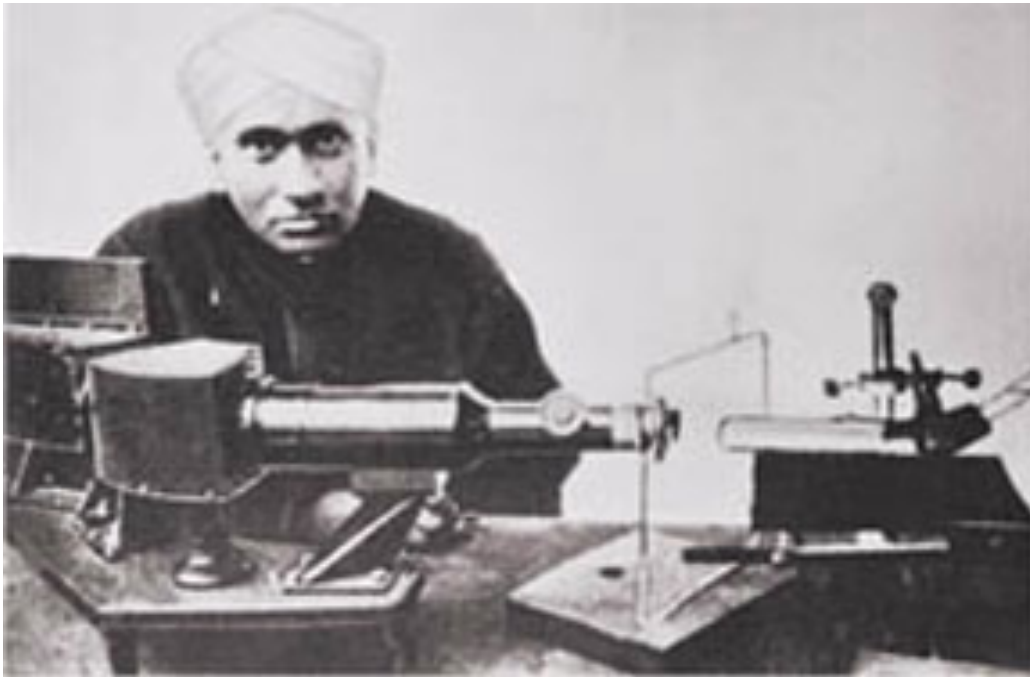
$\nu' > \nu \Rightarrow$ energia ganha da amostra



Stokes



Anti Stokes



No caso de espectroscopia Raman a grandeza relevante é a polarizabilidade.

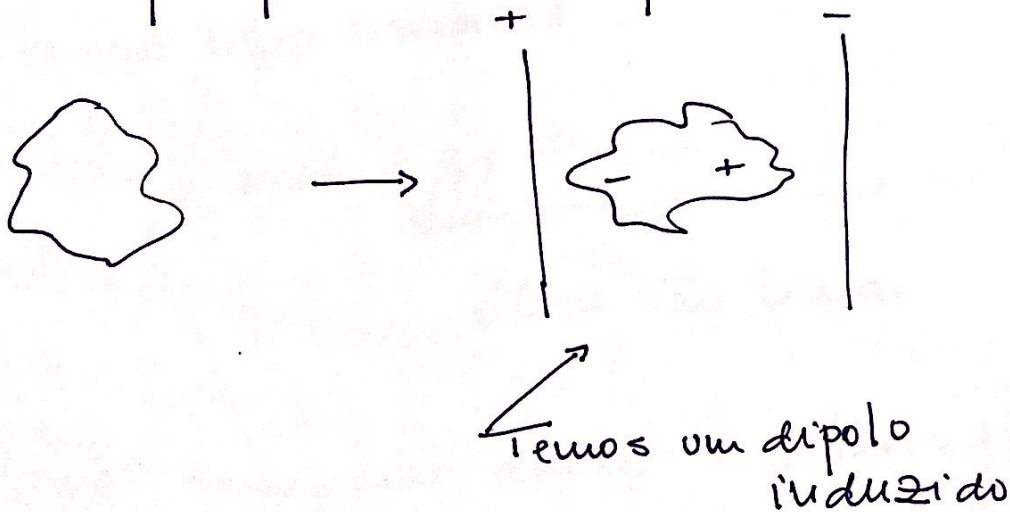
Absorção

μ
↑
dipolo elétrico

Espalhamento

α
↑
polarizabilidade de dipolo.

Vimos em eletromagnetismo que a resposta de um sistema à aplicação de um campo elétrico é linear com o campo para um campo elétrico fraco.



$$\vec{P} = \vec{\mu} + \alpha \cdot \vec{F}$$

↑
dipolo permanente

↑
Polarizabilidade.

Mais rigorosamente

$$P_i = \mu_i + \alpha_{ij} F_j$$

α é um tensor de 9 componentes
e

$\alpha = \alpha(\nu)$ no caso estático

α é chamada de polarizabilidade
estática.

α se relaciona com várias propriedades
e um exemplo é o índice de refração.

Se o campo for mais intenso aparecem
termos não lineares

$$P = \mu + \alpha F + \underbrace{\beta \bar{F} \cdot \bar{F} + \dots}_{\text{ótica não linear.}}$$

Vamos considerar apenas a polarizabilidade
na espectroscopia Raman.

O Teorema de Hellmann-Feynman

Veja: R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)

Feynman (1918 - 1988)

Considere um hamiltoniano $H = H(\lambda)$

Então

$$H(\lambda) \psi(\lambda) = E(\lambda) \psi(\lambda) \quad (1)$$

onde $\psi(\lambda)$ pode ser normalizada

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1.$$

Portanto

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle.$$

Dai temos

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| H \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \psi \middle| H \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \end{aligned}$$

Mas usando (1) temos

$$\frac{dE}{d\lambda} = \underbrace{\left[\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right]}_{=0} E + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle$$

$$\frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

$\Rightarrow$

ou seja

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \rangle$$

conhecido como teorema de Hellmann-Feynman

A Polarizabilidade elétrica (não muito rigoroso)

Suponha um campo elétrico por conveniência na direção $\hat{z}$: $\vec{E} = -\lambda \hat{z}$

$$H(\lambda) = H(0) + V(\lambda)$$

$$V(\lambda) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\lambda \mu_z$$

$$\Rightarrow \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} = -\mu_z$$

$$\text{e do THF: } \left[\frac{dE}{d\lambda} = -\langle \mu_z \rangle \right] \quad (2)$$

Por outro lado expandindo em Taylor

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{d\lambda^2} \right)_0 \lambda^2 + \dots \quad (3)$$

A polarização pode ser escrita, como

$$\text{vimos} \quad \langle P_z \rangle = \mu_z + \alpha_{zz} \lambda + \frac{1}{2} \beta_{zzz} \lambda^2 + \dots \quad (4)$$

De (2), (3) e (4):

$$\langle P_z \rangle = - \frac{d\bar{E}}{d\lambda} = - \left[\left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_0 + \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_0 \lambda + \dots \right]$$

Então

$$\begin{cases} \mu_z = - \left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_0 \\ \alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_0 \\ \vdots \end{cases}$$

Sabore que por teoria de perturbação

$$E = \bar{E}^{(0)} + \bar{E}^{(1)} \lambda + \bar{E}^{(2)} \lambda^2 + \dots$$

O que também nos dá ↓

$$\bar{E}^{(1)} = - \left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}$$

$$\bar{E}^{(2)} = - \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0}$$

$$\frac{d\bar{E}}{d\lambda} = \bar{E}^{(1)} + 2\bar{E}^{(2)}\lambda + \dots$$

$\mu \quad \quad \alpha$

ou

$$\alpha \leftrightarrow - 2\bar{E}^{(2)}$$

A polarizabilidade se relaciona com a energia de segunda ordem e é uma grandeza positiva.

Exercício: Considere o átomo de hidrogênio na presença de um campo elétrico estático e fraco. Obtenha o valor da polarizabilidade (e dipolo estático).

A origem da espectroscopia Raman

Considere um campo elétrico externo (aplicando a radiação eletromagnética)

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad \omega = \text{frequência da radiação}$$

A polarizabilidade também depende da frequência, sua frequência natural ω_0 que depende do sistema específico e podemos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t)$$

Então o dipolo induzido

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad \text{pode ser desenvolvida}$$

$$\mu_{ind} = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(\omega_0 t)] \cdot E_0 \cos(\omega t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \underbrace{\Delta\alpha \cdot \cos(\omega_0 t) \cdot E_0 \cos(\omega t)}$$

usando

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

obtemos

$$\mu_{ind} = E_0 \alpha_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot E_0 [\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t]$$

Então o dipolo induzido oscila com frequências

$\omega \Rightarrow$ Rayleigh

$\omega + \omega_0 \Rightarrow$ anti-stokes

$\omega - \omega_0 \Rightarrow$ Stokes

e irradiam nessas frequências.

Rayleigh = espalhamento elástico

Atividade Raman

A probabilidade de transição é dada por

$$R = \langle \psi_i | \mu_{ind} | \psi_f \rangle \quad ; \quad \mu_{ind} = \alpha E$$

Durante a vibração com R sendo coord. nuclear

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0 + x) = \underbrace{\alpha(R_0) + \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 x + \dots}_{\text{substituído}}$$

substituído

$$R = \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 \underbrace{\langle \psi_i | x | \psi_f \rangle}_{\Delta v = \pm 1}$$

$$\Delta v = \pm 1$$



$$\left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 \neq 0$$

$$\text{Atividade Raman: } \left(\frac{d\alpha}{dR} \right) \neq 0$$

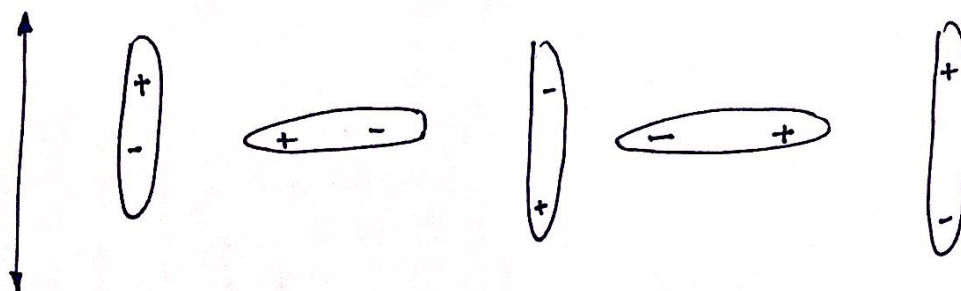
$$\text{Atividade IV: } \frac{d\mu}{dR} = 0$$

Note por exemplo: N_2 : inativo no IV
ativo Raman

Regra de seleção

. Vibracional : $\Delta v = \pm 1$

. Rotacional : $\Delta J = \pm 2$



[O dipolo induzido exibe Y_{20}]

Espectro Rotacional

$J \rightarrow J+2$ (Stokes, Ramo S) : $F = \bar{B}J(J+1)$

$$\Delta F = \bar{B}(J+2)(J+3) - \bar{B}J(J+1)$$

$$\boxed{\Delta F = \bar{B}(4J+6)}$$

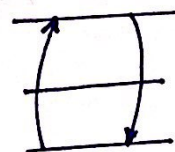
1ª linha $J=0 \Rightarrow \Delta F = 6\bar{B}$

$J \rightarrow J-2$ (Anti Stokes, Ramo O)

$$\Delta F = \bar{B}(J-2)(J-1) - \bar{B}J(J+1)$$

$$\boxed{\Delta F = -\bar{B}(4J-2)}$$

1ª linha $J=2 \Rightarrow \Delta F = -6\bar{B}$



Note que estamos medindo perda pela radiação

$$\Rightarrow \Delta F = -\bar{B}(4J+6) \quad \text{Stokes}$$

$$\Delta F = \bar{B}(4J-2) \quad \text{Anti Stokes}$$

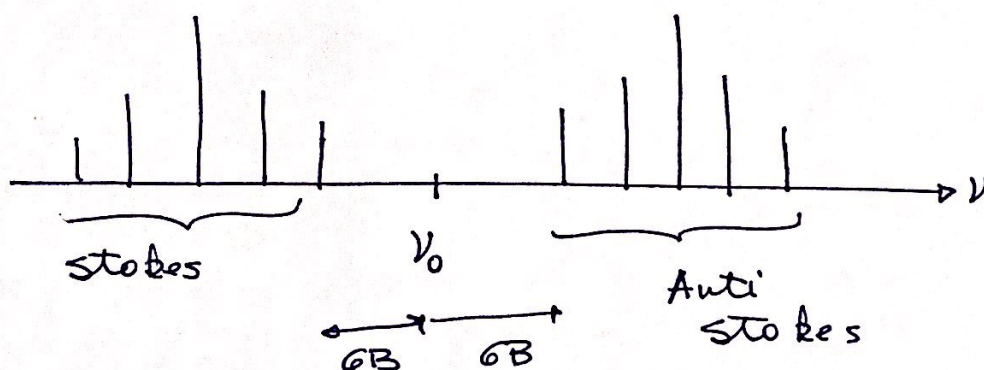
Normalmente escrito como

$\Delta J = +2$: Stokes

$$\nu = \nu_0 - 4\bar{B}\left(J + \frac{3}{2}\right), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$\Delta J = -2$: Anti Stokes

$$\nu = \nu_0 + 4\bar{B}\left(J - \frac{1}{2}\right), \quad J = 2, 3, \dots$$



~~Anti~~

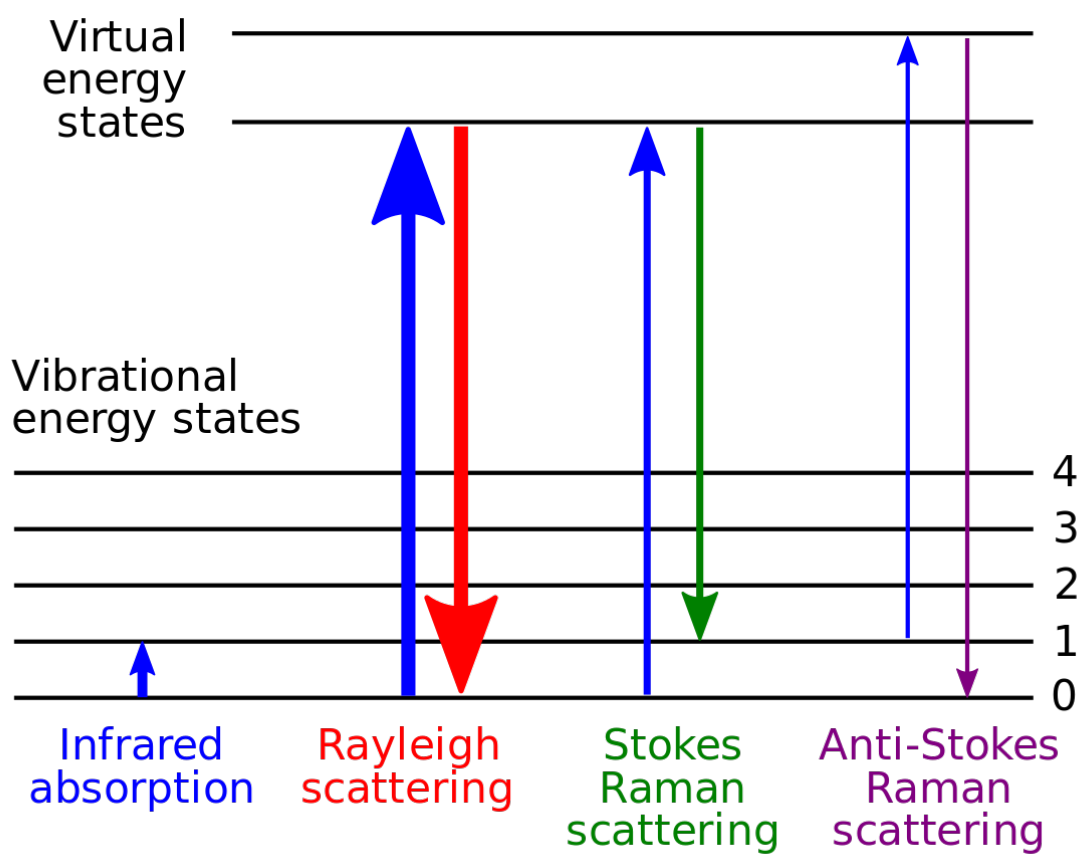
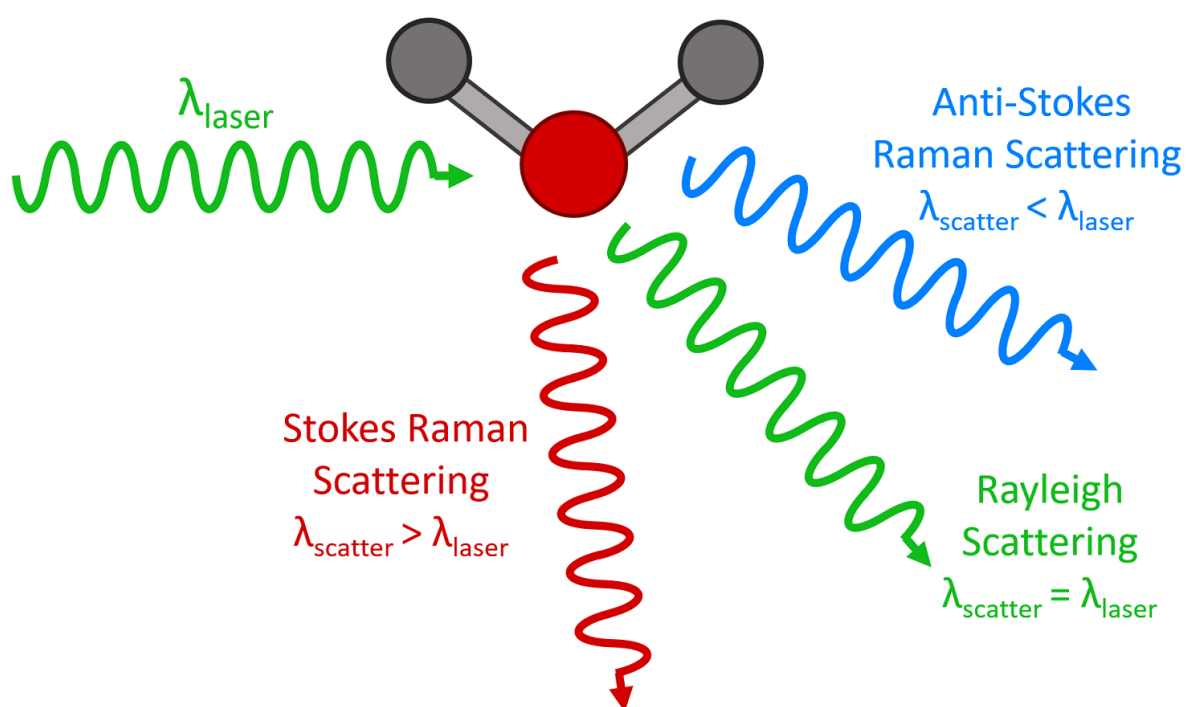
Stokes : $J=0 \rightarrow \nu_0 \pm 6\bar{B}$

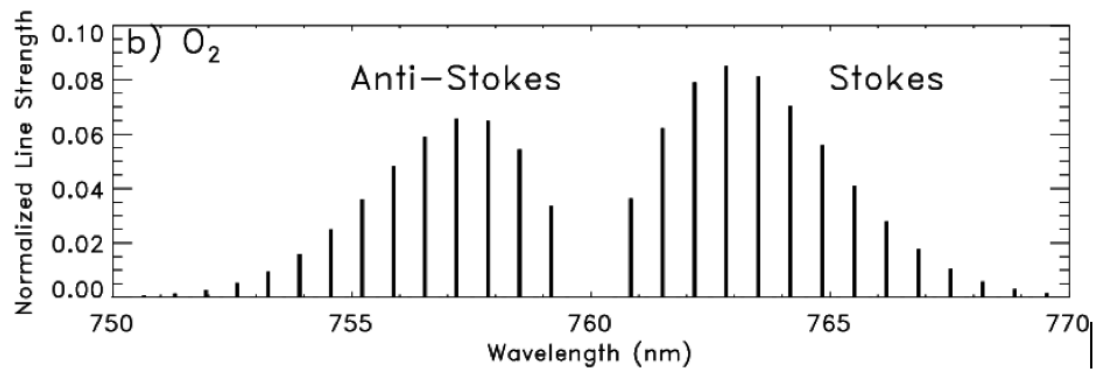
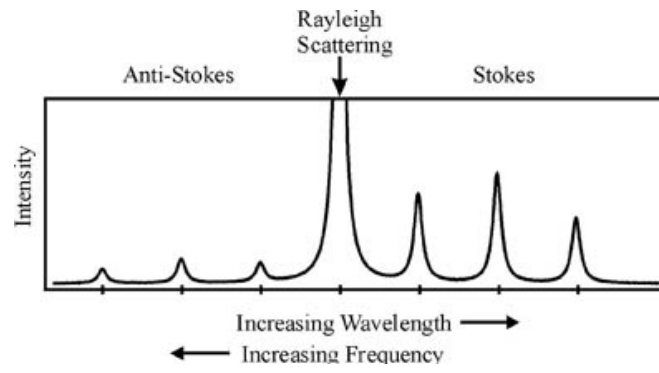
$J=1 \rightarrow \nu_0 \pm 10\bar{B}$

$J=2 \rightarrow \nu_0 \pm 14\bar{B}$

$\vdots$

separação $4\bar{B}$





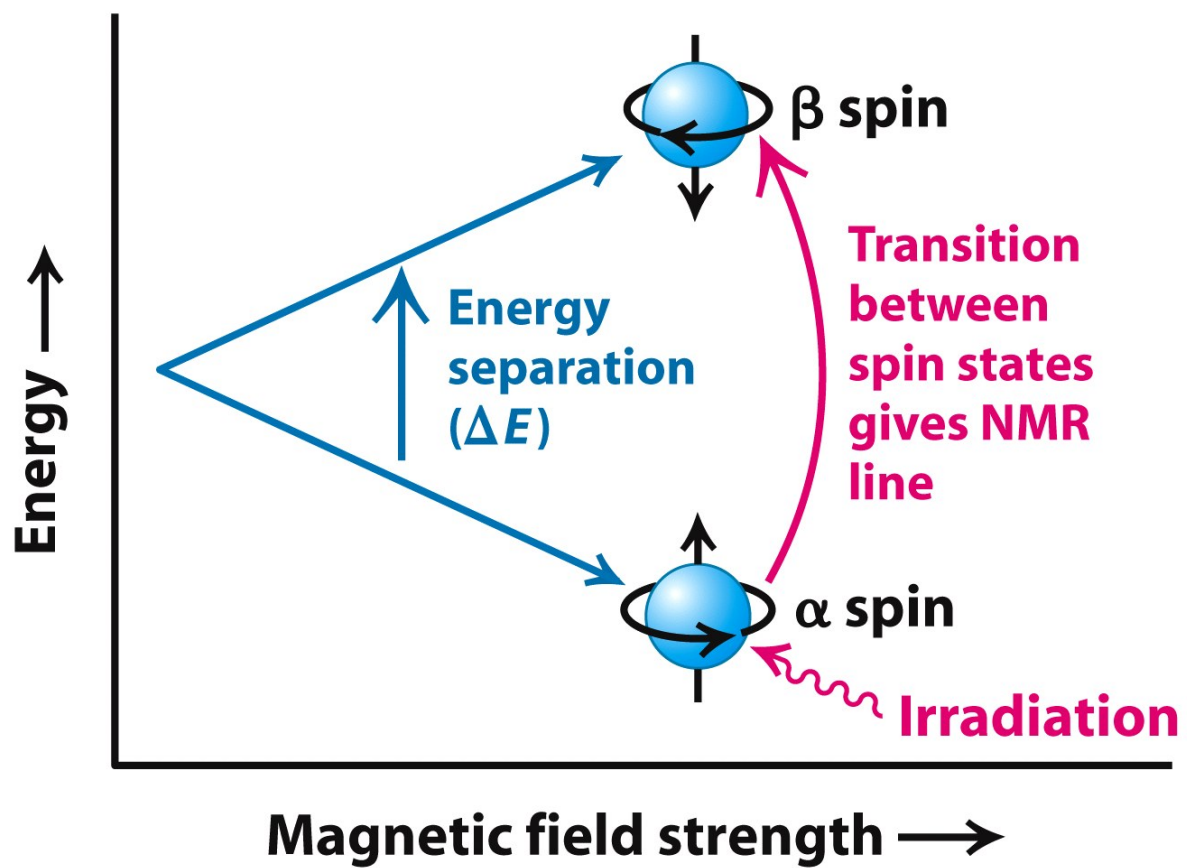
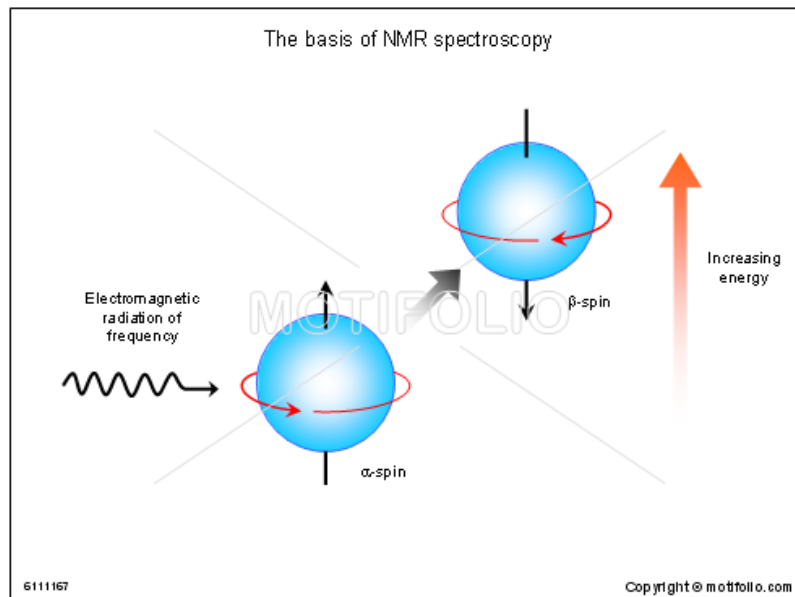


Figure 3.44
Biochemistry, Seventh Edition
 © 2012 W. H. Freeman and Company

