

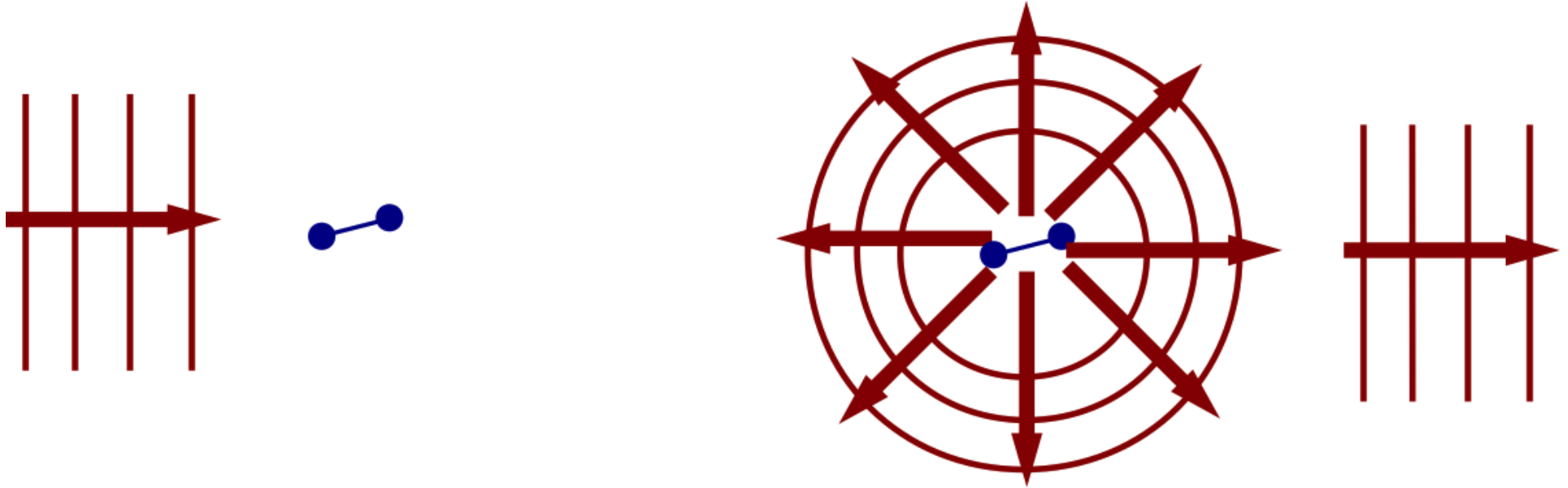


4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Espectroscopia Raman

Espalhamento Raman



Se a radiação incidente estiver fora de ressonância com as transições moleculares (rotacionais, vibracionais, eletrônicas), o espalhamento irá prevalecer sobre a absorção. Como indicado na figura, parte da radiação incidente não irá interagir com as moléculas do gás, e parte será espalhada em diferentes direções.

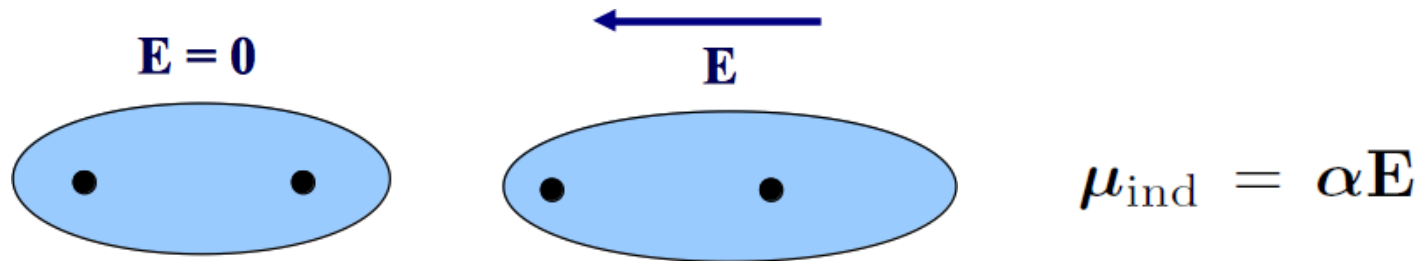
Cerca de 1/1000 dos fótons serão espalhados.

Dentre os fótons espalhados, observa-se que $\sim 1/1000$ sofrem espalhamento inelástico, de forma que sua frequência final difere da inicial. Diz-se que esses fótons, cerca de 10^{-6} da radiação incidente, sofreram *espalhamento Raman*, enquanto aqueles envolvidos em colisões elásticas (cerca de 10^{-3}), *espalhamento Rayleigh*.

Polarizabilidade

O espalhamento Raman resulta da interação entre a molécula e dois fótons. Para discutí-lo em nível introdutório, iremos utilizar o conceito de *polarizabilidade*.

Ao interagir com um campo elétrico externo \mathbf{E} , uma molécula (polar ou apolar), adquire momento de dipolo induzido, $\boldsymbol{\mu}' = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$. Para campos fracos (em comparação aos campos típicos sobre elétrons de valência em moléculas isoladas, $\sim 1 \text{ u.a.}$), o momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado:



Em geral o momento de dipolo não é induzido na direção do campo (nem do momento de dipolo permanente, se houver). Assim, a polarizabilidade é um tensor:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\mu_{\text{ind}})_i = \sum_{j=1,3} \alpha_{ij} E_j$$

Efeito Raman

O tratamento rigoroso (quântico) do efeito Raman está fora dos propósitos do curso. Aos interessados, sugere-se Craig & Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, ou Schatz & Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, para um tratamento intermediário. Será aqui discutida a abordagem clássica utilizada na grande maioria dos textos introdutórios.

Embora estejamos interessados em moléculas diatômicas, não custa considerar um formalismo mais geral, em que a molécula tenha um conjunto de modos normais de vibração, $\{Q_k\}$. Assim, o tensor de polarizabilidade ($\alpha_{\rho\sigma}$) poderá ser expandido na forma:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \dots$$

Retendo apenas o termo de primeira ordem:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k$$

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0$$

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k$$

Efeito Raman

Classicamente, os modos normais terão frequências naturais de oscilação ω_k , que poderemos associar à polarizabilidade (ou ao momento de dipolo induzido):

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$$

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$$

Se um campo aplicado sobre a molécula tiver frequência angular ω_1 , o momento de dipolo induzido será dado por (aqui voltaremos a moléculas diatômicas, com um modo vibracional, a generalização é imediata):

$$\mathbf{E} = E_0 \cos \omega_1 t$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_1 t + \alpha'_k E_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t$$

Efeito Raman

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_1 t + \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t$$

Utilizando a relação

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

iremos obter:

$$\mu_{\text{ind}} = \mu_{\text{ind}}(\cos \omega_1 t) + \mu_{\text{ind}}(\omega_1 + \omega_k) + \mu_{\text{ind}}(\omega_1 - \omega_k)$$

$$\mu_{\text{ind}}(\omega_1) = \mathbf{E}_0 \alpha_0 \cos(\omega_1 t) \equiv \mu_{\text{ind}}^{\text{Rayleigh}}$$

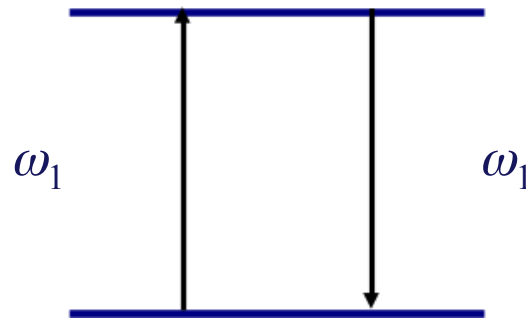
$$\mu_{\text{ind}}(\omega_1 \pm \omega_k) = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \alpha'_k Q_{k0} \cos [(\omega_1 \pm \omega_k \pm \delta_k) t] \equiv \mu_{\text{ind}}^{\text{Raman}}$$

Efeito Raman

$$\mu_{\text{ind}} = \mu_{\text{ind}}(\cos \omega_1 t) + \mu_{\text{ind}}(\omega_1 + \omega_k) + \mu_{\text{ind}}(\omega_1 - \omega_k)$$

Interpretada classicamente, a expressão acima prevê três frequências de oscilação para o momento de dipolo induzido, que implicarão três frequências de emissão (lembre-se, classicamente um dipolo oscilante emite radiação eletromagnética, como no experimento de Hertz):

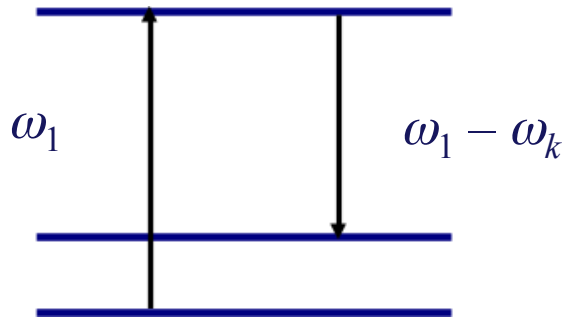
1) O caso $\omega = \omega_1$ corresponde ao espalhamento elástico (Rayleigh).



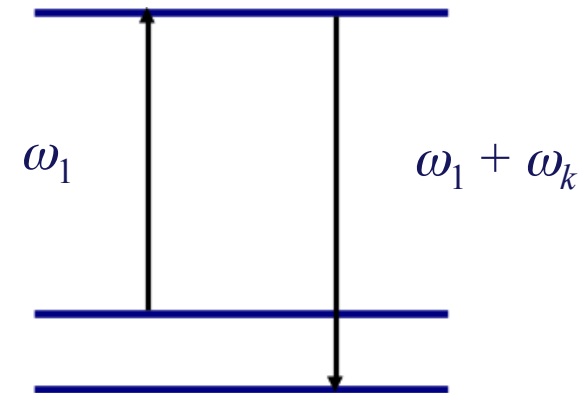
$$\mu_{\text{ind}}^{\text{Rayleigh}}(\omega_1) = \mathbf{E}_0 \alpha_0 \cos(\omega_1 t)$$

Efeito Raman

2) O caso $\omega \neq \omega_1$ corresponde ao espalhamento Raman. Quando o fóton espalhado tem frequência menor do que o fóton incidente ($\omega_1 - \omega_k$), diz-se que ocorreu espalhamento *Raman Stokes*. O caso ($\omega_1 + \omega_k$) corresponde ao espalhamento *Raman Anti-Stokes*.



Processo Raman Stokes:
radiação emitida (espalhada)
tem menor frequência que a
incidente, $\omega = (\omega_1 - \omega_k)$.



Processo Raman Anti-Stokes:
radiação emitida (espalhada)
tem maior frequência que a
incidente, $\omega = (\omega_1 + \omega_k)$.

Interpretação Quântica

A interação da molécula com o campo pode ser descrita na aproximação dipolar, descrita anteriormente. Utilizando Teoria de Perturbação de primeira e segunda ordens, e considerando o estado eletrônico fundamental (ψ_0) da molécula isolada como estado não perturbado (energia ϵ_0), teremos:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{\text{int}}^{(1)} + \epsilon_{\text{int}}^{(2)}$$

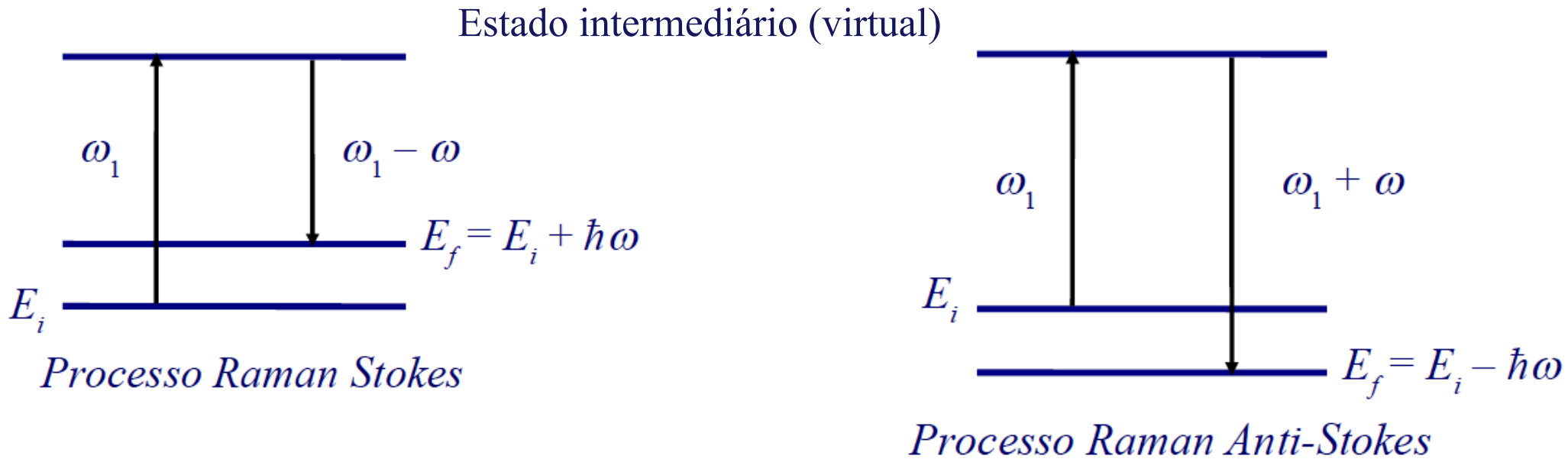
$$\epsilon_{\text{int}}^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \langle \psi_0 | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_0 \rangle \equiv -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_0 = -\sum_{\gamma=1}^3 E_{\gamma} \mu_{0,\gamma}$$

(interação de primeira ordem com o campo mediada pelo momento de dipolo do estado fundamental)

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{int}}^{(2)} &= \sum_{n>0} \frac{\mathbf{E} \cdot \langle \psi_0 | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_0 \rangle \cdot \mathbf{E}}{\epsilon_0 - \epsilon_n} \\ &= \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 E_{\gamma} \left[\sum_{n>0} \frac{\langle \psi_0 | \hat{\mu}_{\gamma} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{\mu}_{\beta} | \psi_0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_n} \right] E_{\beta} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\gamma,\beta=1}^3 E_{\gamma} \alpha_{\gamma\beta} E_{\beta} \end{aligned}$$

(interação de segunda ordem com o campo mediada pelo momento tensor de polarizabilidade)

Interpretação Quântica



Formalmente, o espalhamento Raman pode ser descrito pela formação de um estado intermediário (absorção de um fóton) seguido do decaimento para o estado final (emissão de um fóton). A inelasticidade (diferença entre as energias dos fótons absorvido e emitido) reflete uma transição entre dois níveis quânticos. As figuras ilustram os processos Raman para transições fundamentais puramente vibracionais, $\nu_i \rightarrow \nu_i \pm 1$: a excitação vibracional corresponde ao espalhamento Raman Stokes, enquanto a desexcitação, ao espalhamento Raman Anti-stokes.



Fonte IR

Amostra

Detector

Espectroscopia IR: chegam ao detector os fótons não absorvidos em excitações ro-vibacionais, com a mesma frequência dos fótons incidentes.



Fonte UV

Amostra

Detector

Espectroscopia Raman: são detectados fótons espalhados em grandes ângulos. Os que sofrem espalhamento Raman, não têm a mesma frequência dos fótons incidentes. Em geral, utilizam-se fontes UV e os efeitos inelásticos (Raman) se devem a transições ro-vibacionais, na faixa microondas-infravermelho $\nu_f \approx \nu_i$.

Atividade Raman

A amplitude de probabilidade de transição entre dois estados vibracionais em um processo Raman depende do elemento de matriz do momento de dipolo induzido:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle \nu_f | \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} | \nu_i \rangle = \mathbf{E} \cdot \langle \nu_f | \boldsymbol{\alpha} | \nu_i \rangle$$

Recordando a dependência da polarizabilidade em relação às coordenadas vibracionais e particularizando para moléculas diatômicas, teremos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k$$

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \mathbf{E} \cdot \alpha_0 \langle \nu_f | \nu_i \rangle + \mathbf{E} \cdot \alpha' \langle \nu_f | Q | \nu_i \rangle$$

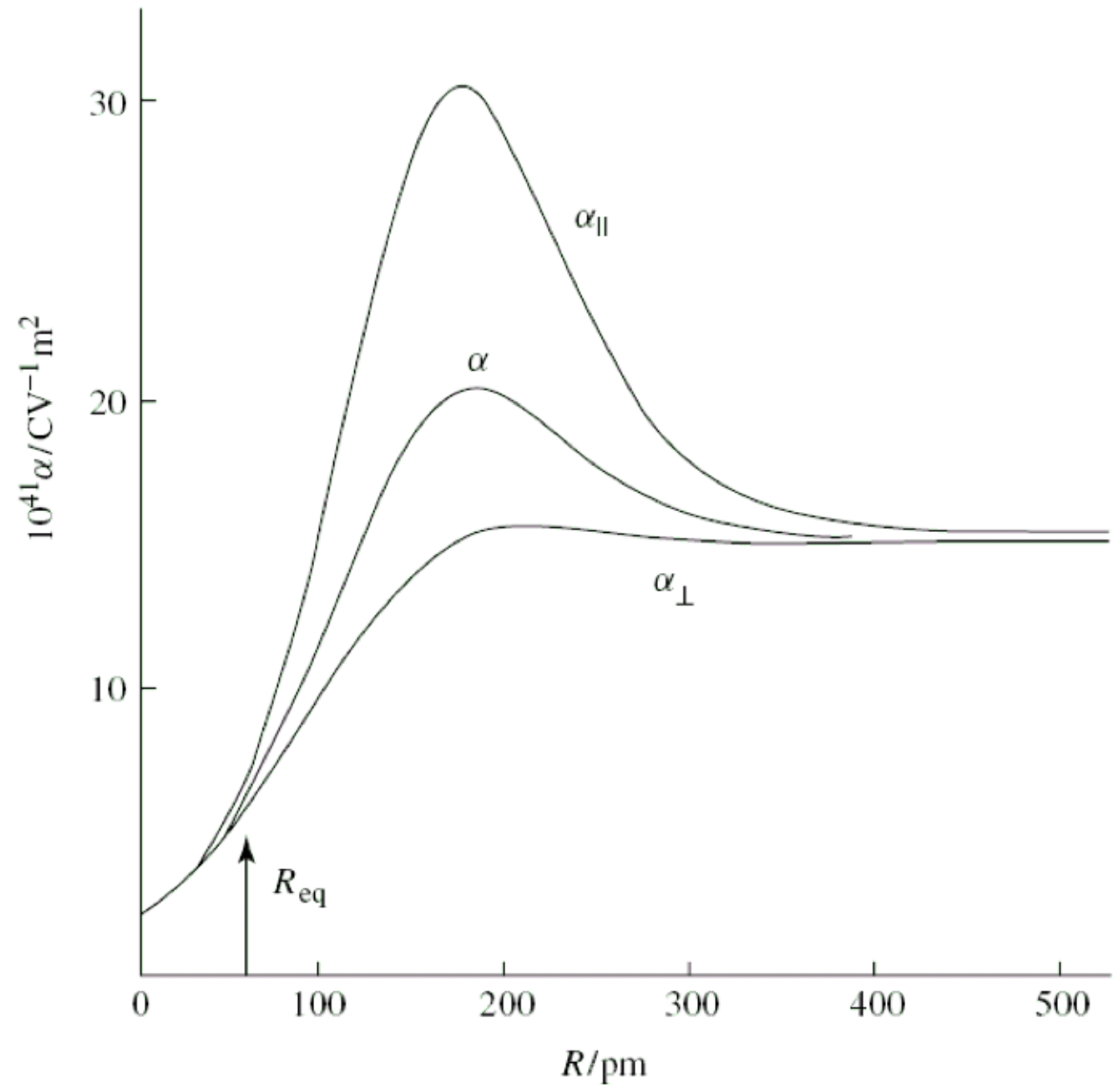
O resultado acima conduz a duas conclusões importantes:

1) *Atividade Raman*: para que uma transição vibracional possa ser observada em um experimento Raman, é preciso que a polarizabilidade (isto é, alguma componente do tensor) varie na direção do modo vibracional,

$$\alpha' = \left. \frac{d\alpha}{dQ} \right|_0 \neq 0$$

Atividade Raman

Para a molécula de H_2 , definimos $\alpha_{\parallel} = \alpha_{zz}$ e $\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, além da polarizabilidade média, $\alpha = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$. O gráfico ao lado mostra as componentes da polarizabilidade em função da coordenada vibracional, mostrando que a molécula é Raman ativa.



Regras de Seleção

$$\mu_{fi} = \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha}_0 \langle \nu_f | \nu_i \rangle + \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha}' \langle \nu_f | Q | \nu_i \rangle$$

2) A segunda conclusão diz respeito a regras de seleção vibracionais. Para vibrações harmônicas, a regra de seleção para o espalhamento Raman é semelhante à regra para absorção IR: $\nu_f \rightarrow \nu_i \pm 1$.

Regras de Seleção Rotacionais: No espalhamento Raman, as regras de seleção rotacionais para moléculas diatômicas resultam de:

$$\mu_{J'M' JM} = \langle J'M' | \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} | JM \rangle$$

Embora sem demonstrá-lo, iremos afirmar que as componentes do tensor de polarizabilidade, α_{xx} , α_{xy} , α_{yy} , etc., têm propriedades de simetria semelhantes aos produtos binários xx , xy , yy , etc. (isto é transformam-se frente a operações de simetria – rotações, reflexões, inversões – como os produtos binários). Esses, por sua vez, são proporcionais aos esféricos harmônicos com $l = 2$.

Note que toda molécula responde a um campo aplicado ($\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} \neq 0$), apresentando, portanto, espectro Raman puramente rotacional.

Regras de Seleção

Dessa forma, é necessário considerar integrais do tipo:

$$I = \int d\hat{\mathbf{R}} Y_{J'M'}^*(\hat{\mathbf{R}}) Y_{2m}(\hat{\mathbf{R}}) Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}})$$

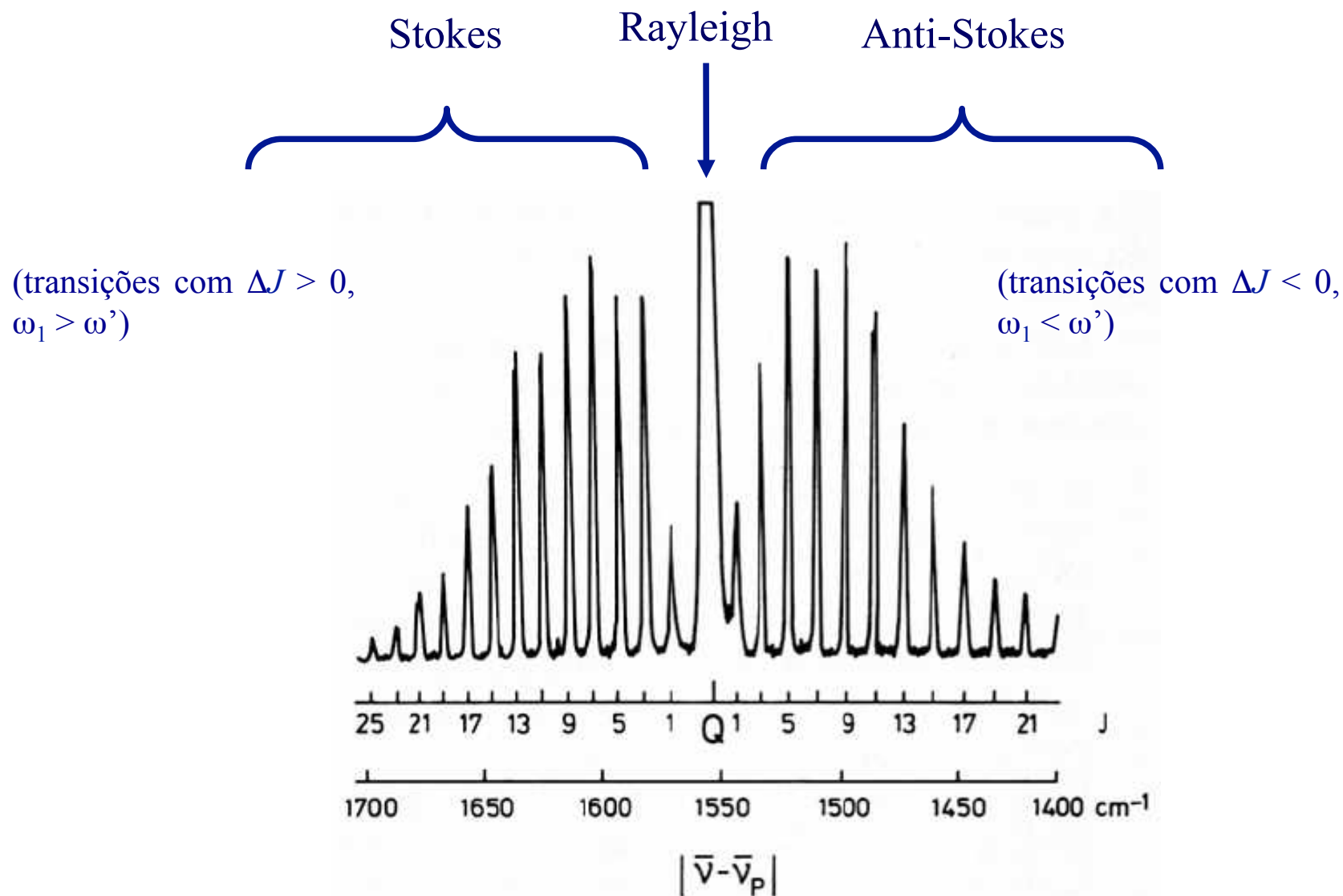
Recordando a propriedade,

$$\int d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_3 m_3}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mathbf{r}}) = \left[\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)} \right]^{1/2} C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) C(l_1 l_2 l_3; 000)$$

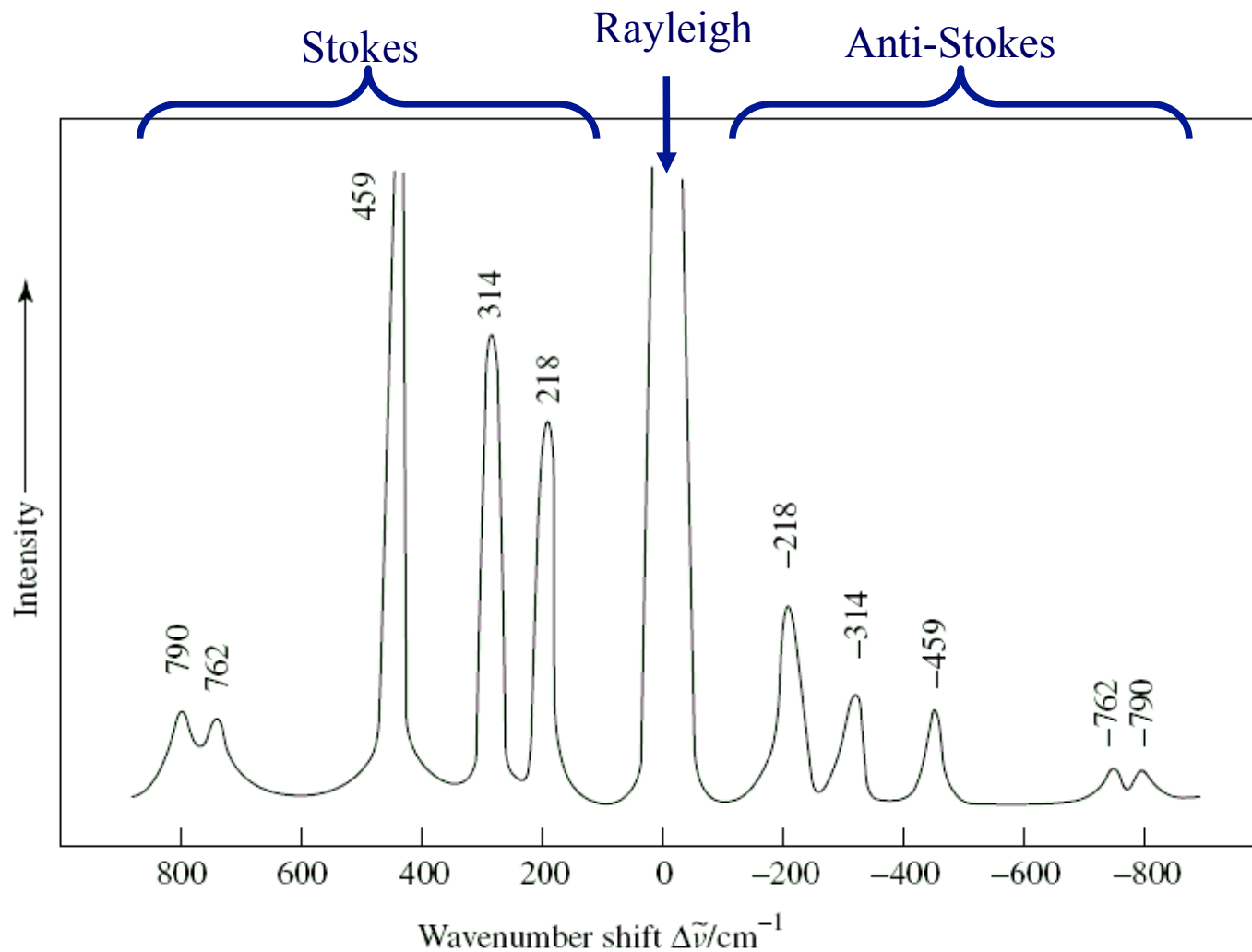
e utilizando (i) os coeficientes de Clebsch-Gordan não nulos satisfazem a regra triangular: $|l_2 - l_1| \leq l_3 \leq (l_2 + l_1)$; os coeficientes não nulos também satisfazem $m_3 = m_1 + m_2$; (iii) a paridade de inversão dos esféricos harmônicos, $Y_{lm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{r})$, a qual impõe $(J' + J) = \text{par}$, obtemos

$$J' = J, (J \pm 2)$$

$$M' = M, (M \pm 1), (M \pm 2)$$



Espectro Raman rotacional da molécula de O₂ (fonte: Haken & Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*). Vale notar a presença do ramo Q ($\Delta J = 0$), em 1550 cm⁻¹.



A figura acima mostra o espectro Raman do CCl_4 em função do *deslocamento Raman*, $\Delta\omega = (\omega_1 - \omega')$, onde ω_1 é a frequência dos fótons incidentes e ω' a dos fótons espalhados. O deslocamento Raman é positivo para os processos Stokes e negativo para processos anti-Stokes. O espectro mostra as transições $0 \rightarrow \pm 1$ dos modos Raman. Pergunta: por que os picos Stokes são mais altos que os picos anti-Stokes, para os mesmos $|\Delta\omega|$? Dica: note que as transições vibracionais indicadas têm energias na faixa $218 - 790\text{cm}^{-1}$ ($27 - 99\text{ meV}$), e considere a ocupação dos níveis vibracionais à temperatura ambiente, $k_B T = 26\text{ meV}$.