

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FERNANDO COSTA BASÍLIO

IMPLEMENTAÇÃO DA NOVA TÉCNICA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN POR ELIPSOMETRIA NO  
ESTUDO DE MOLÉCULAS QUIRAIS

UBERLÂNDIA  
2014

FERNANDO COSTA BASÍLIO

**IMPLEMENTAÇÃO DA NOVA TÉCNICA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN POR ELIPSOMETRIA NO  
ESTUDO DE MOLÉCULAS QUIRAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

UBERLÂNDIA

2014

Dedico este trabalho à memória do meu  
irmão de coração *Gustavo Delfino Pinto*.

Estendo esta dedicatória aos meus  
queridos pais, *Adriana e Umberto* e à minha  
amada, *Letícia*.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



FERNANDO COSTA BASÍLIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 07 de outubro de 2014.

*BANCA EXAMINADORA*

*Fábricio W. Souza*

Prof. Dr. Fábricio Macedo de Souza  
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

*Osvaldo Novais*

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr  
Universidade São Paulo – USP/São Carlos

*Alexandre Marletta*

Prof. Dr. Alexandre Marletta  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço,

primeiramente a Deus por ter me dado saúde, disposição e ter colocado em minha vida pessoas maravilhosas que me guiaram e orientaram nessa etapa da minha vida;

aos meus pais, pelo amor incondicional em toda a minha vida, pelo apoio em momentos e decisões difíceis. Tenho que agradecê-los também à moradia e a família que me proporcionaram, que são a base de tudo que eu sou hoje;

ao Meu Amor, que embarcou de ultima hora nesse barco comigo, e me ajudou na parte mais difícil de uma dissertação, a parte psicológica, me orientando e me ajudando a traçar prioridades, sendo meu porto seguro onde me refugiei várias vezes;

aos meus irmãos, Thiago, João Paulo e Maria Júlia por serem os melhores irmãos do mundo;

ao meu professor Alexandre Marletta, por ter me proposto esse desafio que me levou a subir um grau na minha formação, por me orientar sempre com respeito e atenção, e pelas conversas que não eram só de física, mas sim do que fazer sobre a vida, por qual caminho seguir e me ajudar a tomar decisões corretas que afetaram todo o meu futuro;

aos meus amigos Augusto de Lélis e Gustavo Borges que me acompanham nessa luta desde a graduação e compartilham comigo as mesmas agonia e tristezas de uma pós-graduação;

ao meu companheiro de laboratório Gustavo Dalkiranis por me ajudar em tudo no laboratório, por me ensinar a alinhar, e por pertermos tardes e tardes tentando alinhar o ROA;

ao meu companheiro de todas as horas Adriano Rabelo, por lutar ao meu lado como terrorista e que apesar de ser Químico é um ótimo amigo pra se discutir física;

a Silésia, pelo pão de cada dia, pela amizade e por não deixar o dia a dia do GEM monótono;

a Márcia, por sempre me tratar com muito carinho como se fosse um filho e me ajudar em tudo, até na parte nutricional;

a Prof. Raigna, pela amizade, por ter me cedido sua sala e por ter me convidado para comer o melhor jantar da minha vida;

a amizade de todos os alunos, ex-alunos, professores e agregados do GEM, Marcelinha, André, Wellington, Durval, Daiane, Estácio, Marcela Cogo, prof. Tozoni, Hugo, Sandra, Tião e Sir Therézio;

ao meu Tio Kaká, pelo companheirismo e amizade que sempre tivemos e teremos para o resto da vida e também por suas contribuições na parte gramatical dessa dissertação;

a todos da minha família (Costa e Basílio) e também a minha nova família (Franqueiro) pelo apoio;

em especial ao meu melhor amigo, gostaria de agradecer pessoalmente e poder lhe dizer o tanto que ele é importante na minha vida, mas ele partiu para ficar perto de Deus. Gustavo, onde estiver queria lhe falar que seus conselhos, sua compaixão, sua serenidade e acima de tudo sua amizade verdadeira, me fizeram uma pessoa melhor, tento hoje ser um pouco de tudo que você era e pude aprender com exemplos: ajudar quem ta precisando, estar sempre com um sorriso no rosto e ver sempre o lado bom da vida, portanto OBRIGADO meu irmão!!!

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que  
ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda  
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

BASILIO, Fernando Costa. **Implementação da nova técnica espectroscopia Raman por elipsometria no estudo de moléculas quirais.** 2014. 95f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2014.

## ***RESUMO***

---

A atividade óptica Raman (ROA) tem oferecido inúmeras informações sobre a conformação das moléculas quirais, sendo essas, de grande relevância para diversas áreas, entre elas, a Biologia e a Medicina. Neste trabalho, apresentamos uma nova técnica para medir a atividade óptica Raman de moléculas quirais: a espectroscopia Raman por elipsometria (RaSE). A técnica ROA quantifica a atividade óptica vibracional através da medida de uma pequena diferença na intensidade do espalhamento Raman para moléculas quirais na incidência de luz laser polarizada circularmente à direita e à esquerda. O RaSE é a aplicação da técnica de elipsometria para medir o espalhamento Raman, ou seja, através da técnica de elipsometria podemos mensurar os parâmetros de Stokes, que descrevem o estado de polarização da luz. A fonte excitante no RaSE é um feixe de luz laser linearmente polarizado que pode ser decomposto em dois: um feixe de luz circularmente polarizado à direita e outro à esquerda. Portanto, o parâmetro  $S_3$  descreve a quantidade de luz circularmente polarizada e quando normalizado é o sinal ROA adquirido, pois fornecerá a diferença da intensidade do espalhamento Raman. Com esses conceitos, realizamos medida de RaSE utilizando o álcool (S)-(-)-1-feniletanol (1-PhEtOH), que foi a primeira substância quiral a ser caracterizada utilizando a atividade óptica Raman. O espetro ROA do 1-PhEtOH utilizando o RaSE está de pleno acordo com a literatura e comprova a veracidade dos resultados do RaSE.

**Palavras chave:** Atividade óptica Raman, espalhamento Raman, polarização da luz, moléculas quirais.

BASILIO, Fernando Costa. *Implementation of the new technique of Raman spectroscopy by ellipsometry in study of chiral molecules*. 2014. 95f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2014.

## ABSTRACT

---

The Raman Optical Activity (ROA) has been offered numerous information about the conformation of chiral molecules, an these, has great relevance in many areas, including Biology and Medicine. In present work we investigated a new technique to measure the Raman Optical Activity of chiral molecules: the Raman Spectroscopy by Ellipsoetry (RaSE). The technique ROA quantifies the vibrational optical activity through measurement of a small difference in the intensity of Raman scattering for chiral molecules in incidence of polarized circularly right and left laser light. The RaSE is the application of ellipsometry to measure the Raman scattering, that means, through the technique of ellipsometry we can measure the Stoke parameters, which describe the polarization state of light. The exciting source in RaSE is a laser light beam which can be decomposed into two polarizations: a beam of circularly polarized light right or left. Therefore, the parameter  $S_3$  describes the amount of light and when normalized ROA is the acquired signal, therefore provide the difference of intensity of Raman scattering. With this concepts, we performed measurements of RaSE using alcohol (S)-(-)-1-phenylethanol (1-PhEtOH), that was the first chiral substance been characterized using the Raman Optical Activity. The spectrum ROA of 1-PhEtOH using the RaSE is fully agreement with the literature and proves the veracity of the results of RaSE.

**Key words:** Raman optical activity, scattering Raman, polarization of light, chiral molecules.

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> a) Imagem de uma mão esquerda e sua imagem especular. b) A mão esquerda e sua imagem especular não são superponíveis, portanto a mão é quiral.	5
<b>Figura 2</b> Esquema explicativo das subdivisões e significados dos isômeros.	6
<b>Figura 3</b> Esboço da montagem experimental para verificar se o material apresenta atividade óptica.	7
<b>Figura 4</b> Um feixe de luz linearmente polarizado (representado pelo vetor campo elétrico $\vec{E}$ ), decomposto em duas componentes circularmente polarizadas à direita ( $\vec{E}_D$ ) e à esquerda ( $\vec{E}_E$ ), coerentes. Retratado no plano da página como uma função do tempo e a propagação no eixo z está fora da página.	11
<b>Figura 5</b> Ilustra o surgimento do ângulo de rotação ( $\alpha$ ) após um feixe de luz linearmente polarizado atravessar um meio transparente opticamente ativo.	12
<b>Figura 6</b> Luz elipticamente polarizada decomposta em duas componentes coerentes polarizadas circularmente à direita e à esquerda de amplitudes diferentes, especificada pelo ângulo $\psi$ .	13
<b>Figura 7</b> Modelo de uma molécula diatômica, constituída por duas massas pontuais $m_1$ e $m_2$ , ligadas por uma mola de constante de força elástica $k$ .	18
<b>Figura 8</b> Diagrama dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh, onde $\nu_0$ é a frequência do fóton incidente e $e_v$ é o valor da diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado.	25
<b>Figura 9</b> Ilustração de uma molécula de hidróxido de carbono e de uma molécula de dióxido de carbono, representando moléculas não lineares e lineares, respectivamente.	26
<b>Figura 10</b> Modos de vibração, estiramento simétrico e assimétrico e flexão.	27
<b>Figura 11</b> Modos de vibração, deformação no plano e fora dele.	27

<b>Figura 12</b> Modelo de duas massas pontuais ligadas rigidamente, em linhas tracejadas têm-se as duas massas girando em torno do seu centro de massa.	28
<b>Figura 13</b> Representação das funções de ondas rotacionais.	31
<b>Figura 14</b> Representação (a) dos níveis de energia e (b) do espectro no infravermelho.	33
<b>Figura 15</b> Rotação completa da molécula, identificando onde há variação da polarizabilidade.	33
<b>Figura 16</b> Representação (a) dos níveis de energia e (b) do espectro no Raman.	34
<b>Figura 17</b> Representação de uma luz elipticamente polarizada.	38
<b>Figura 18</b> Configuração experimental da elipsometria de emissão.	39
<b>Figura 19</b> Gráficos das funções $\sin(2\theta)$ , $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$ , as linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de 40°.	43
<b>Figura 20</b> Esquema básico do experimento ROA, onde se incide luz circularmente polarizada à direita e à esquerda em uma molécula quiral, e o feixe sai espalhado com frequência angular $\nu - \nu_v$ .	45
<b>Figura 21</b> Representação esquemática de uma amostra quiral sendo irradiada com luz polarizada. 1 – elemento óptico, 2 - vetor de Stokes associado a intensidade de radiação incidente, 3 - amostra quiral e 4 - vetor de Stokes associado ao estado de polarização da radiação espalhada.	56
<b>Figura 22</b> Estrutura química do (S)-(-)-1-feniletanol (1-PhEtOH) - (S)-(-)-1- <i>Phenylethanol</i> CAS 1445-91-6. Sinônimos: <i>(-)-Methyl phenyl carbinol</i> , <i>(S)-(-)-<math>\alpha</math>-Methylbenzyl alcohol</i> e <i>(S)-(-)-sec-Phenylethyl alcohol</i> .	59
<b>Figura 23</b> Diagrama esquemático do aparato experimental da Espectroscopia Raman por Elipsometria	61

**Figura 25** Absorção óptica (a) e Dicroísmo Circular (b).

65

**Figura 26** Espectro Raman do 1-PhEtOH.

66

**Figura 27** Espectro Raman em função do ângulo (a), Parâmetros de Stokes (b), Parâmetros de Stokes normalizados (c), ROA (d), parâmetros P, r e g (e) 70 e ângulos  $\psi$  e  $\chi$  (f) para o (S)-(-)-1-feniletanol

**Figura 28** Espectro Raman em função do ângulo (a), Parâmetros de Stokes (b), Parâmetros de Stokes normalizados (c), ROA (d), parâmetros P, r e g (e) 72 e ângulos  $\psi$  e  $\chi$  (f) para água ultrapura.

## ***LISTA DE TABELAS***

---

<b>Tabela 1</b> Região de alguns modos vibracionais Raman.	28
<b>Tabela 2</b> Quadro explicativo sobre os sinais de $\Psi_T$ .	35
<b>Tabela 3</b> Parâmetros de Stokes.	36
<b>Tabela 4</b> Parâmetros de Stokes na forma vetorial.	38
<b>Tabela 5</b> Relações de conversão	50
<b>Tabela 6</b> Modos vibracionais do 1-PhEtOH.	66

## ***LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS***

---

1-PhEtOH	(S)-(-)-1-feniletanol
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CD	Dicroísmo Circular
CP	Polarização Circular
EE	Elipsometria de Emissão
FAPEMIG	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais
GEM	Grupo de Espectroscopia de Materiais
GUROAS	Glasgow University Raman Optical Activity Spectrometer
Infis/UFU	Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia
LP	Polarização Linear
ORD	Dispersão Óptica Rotatória
PL	Fotoluminescência
RaSE	Espectroscopia Raman por Elipsometria
ROA	Atividade Óptica Raman
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\psi$	Elipticidade
$\lambda$	Comprimento de onda
$c$	Velocidade da luz
$\omega$	Frequência angular
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$\vec{B}$	Vetor campo magnético
$n$	Índice de refração
$\epsilon_0$	Constante de permissividade
$\mu_0$	Constante de permeabilidade
$S_0, S_1, S_2$ e $S_3$	Parâmetros de Stokes
$\delta_{\alpha\beta}$	Delta de Kronecker
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	$h/2\pi$
$H$	Hamiltoniano
$e_i$	Carga elétrica da $i$ -ésima partícula
$\vec{\mu}$	Vetor momento dipolo elétrico
$\vec{m}$	Vetor momento dipolo magnético
$\vec{\Theta}$	Vetor momento quadrupolo elétrico
$\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}$	Tensor polarizabilidade Raman da transição dipolo-elétrico dipolo-elétrico
$\tilde{G}_{\alpha\beta}$	Tensor atividade óptica da transição dipolo-elétrico dipolo-magnético
$\tilde{g}_{\alpha\beta}$	Tensor atividade óptica da transição dipolo-magnético dipolo-elétrico
$\tilde{A}_{\alpha\beta}$	Tensor atividade óptica da transição dipolo-elétrico quadrupolo-elétrico

$$\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta}$$

Tensor atividade óptica da transição quadrupolo-elétrico  
dipolo-elétrico

# SUMÁRIO

---

Banca Examinadora .....	iii
Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas .....	xii
Lista de Abreviações e Siglas .....	xiii
Lista de Símbolos .....	xiv
1 Introdução.....	1
2 Fundamentação Teórica .....	4
2.1 Quiralidade e Atividade óptica .....	5
2.2 Dicroísmo Circular .....	9
2.2.1 Introdução Histórica.....	9
2.2.2 Fundamentos Matemáticos .....	11
2.3 Espectroscopia Raman .....	16
2.3.1 Introdução .....	16
2.3.2 Vibração de Moléculas.....	17
2.3.3 Rotação de moléculas diatômicas .....	28
2.4 Elipsometria .....	36
2.4.1 Como determinar experimentalmente os parâmetros de Stokes ....	39
2.4.2 Medida de 9 pontos .....	43
2.5 Atividade Óptica Raman (ROA).....	45
2.5.1 Os tensores de Atividade Óptica.....	45
3 Materiais e Métodos .....	58
3.1 Materiais .....	59

3.1.1 (S)-(-)-1-feniletanol (1-PhEtOH) .....	59
3.2 Métodos .....	60
3.2.1 Espectroscopia Raman por Elipsometria .....	60
3.2.2 GUROAS .....	62
4 Resultados .....	64
4.1 1-PhEtOH: UV-Vis, Dicroísmo Circular, Raman, RaSE .....	65
4.2 Água Ultrapura .....	71
5 Conclusões .....	73
6 Bibliografia.....	76

# **1 INTRODUÇÃO**

---

Adolf Smekal (1895 – 1959) previu teoricamente o efeito Raman em 1923 e em 1928, Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970), o descobriu experimentalmente.<sup>1</sup> O efeito logo despertou interesse entre os físicos, que procuraram explicar seu mecanismo. Em 1934, George Placzek (1905 – 1955) publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Os trabalhos experimentais nesta época se limitavam à obtenção de espectros e em alguns casos à atribuição das frequências aos modos vibracionais. Na década de 1940 a espectroscopia Raman já era usada para a obtenção de informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas. No fim da Segunda Guerra Mundial alguns Físicos e Químicos começaram a se preocupar com problemas biológicos, como determinar as estruturas moleculares de proteínas e ácidos nucleicos, com isso as pesquisas na área de espectroscopia começaram a evoluir.<sup>2,3</sup>

No fim da década de 1960, o desenvolvimento dos *lasers* de Ar+ e de Kr+, associados aos espetrômetros Raman comerciais, com duplo ou triplo monocromadores, utilizando detecção com fotomultiplicadoras, tornaram as técnicas já existentes obsoletas.<sup>4</sup> Surge assim um novo patamar para espectroscopia vibracional que demonstrou uma requintada sensitividade a estereoquímica absoluta e a conformação de moléculas quirais, tanto para o infravermelho (IR) quanto para o Raman.<sup>5,6</sup>

No começo da década de 70 surgiram as primeiras observações de atividade óptica Raman (ROA), feitas pelo químico inglês Laurence Barron e colaboradores, que constataram a atividade óptica vibracional em moléculas quirais na fase líquida. A primeira publicação logo surgiu em 1973 no artigo “*Raman scattering of circularly polarized light by optically active molecules*”<sup>7</sup> e o ROA foi definido como sendo a pequena diferença na intensidade do espalhamento Raman para moléculas quirais na incidência de luz laser polarizada circularmente à direita e à esquerda.<sup>5</sup>

Neste trabalho, utilizou-se conceitos definidos por Barron sobre a técnica ROA e conceitos adquiridos ao longo do tempo pelo grupo de espectroscopia de materiais (GEM) sobre polarização da luz. A técnica utilizada para quantificar a polarização da luz é a elipsometria, a qual mensura os parâmetros de Stokes que descrevem o estado de polarização da luz.<sup>8</sup> Através destes parâmetros, especificamente através do parâmetro  $S_3$ , o qual é a quantidade de luz polarizada circularmente a direita ou a esquerda, obteremos as nossas informações sobre a atividade óptica Raman.

O objetivo deste trabalho é implementar uma técnica capaz de quantificar a atividade óptica Raman em moléculas quirais. Tecnicamente foi implementado um experimento para a determinação dos parâmetros de Stokes da luz espalhada e

correlacionada à influencia da quiralidade molecular. As medidas ópticas serão realizadas com uma montagem experimental do tipo elipsometria para a determinação do grau de polarização, ângulo de orientação, a elipsidade e o fator de assimetria da luz emitida para cada modo vibracional. Com a implementação desta nova metodologia, pode-se agora estudar diversos materiais quirais e compará-la com o método utilizado por Barron<sup>9</sup>.

Denominamos este novo método que quantificar o ROA em moléculas quirais de espectroscopia Raman por elipsometria ou somente RaSE (Raman Spectroscopy by Ellipsometry). Com a finalidade de uma melhor explanação desta técnica e dos conceitos fundamentais que a ela aplicam, esta dissertação foi divida em duas partes:

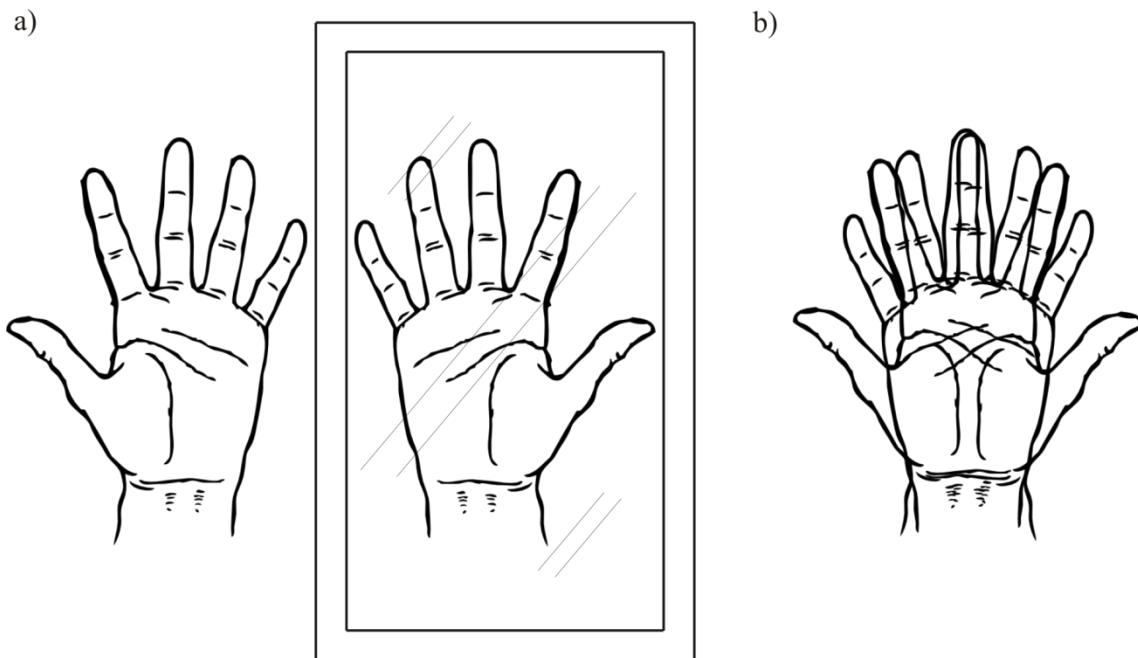
- (i) Na primeira parte é apresentada a Fundamentação Teórica sobre quiralidade e atividade óptica, dicroísmo circular, espalhamento Raman, a elipsometria de emissão e a parte fundamental dessa dissertação, a definição da técnica ROA.
- (ii) Na segunda parte detalha-se os materiais, métodos e resultados, comprovando que a nova técnica é sim uma nova forma de mensurar atividade óptica Raman em moléculas quirais.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

---

## 2.1 QUIRALIDADE E ATIVIDADE ÓPTICA

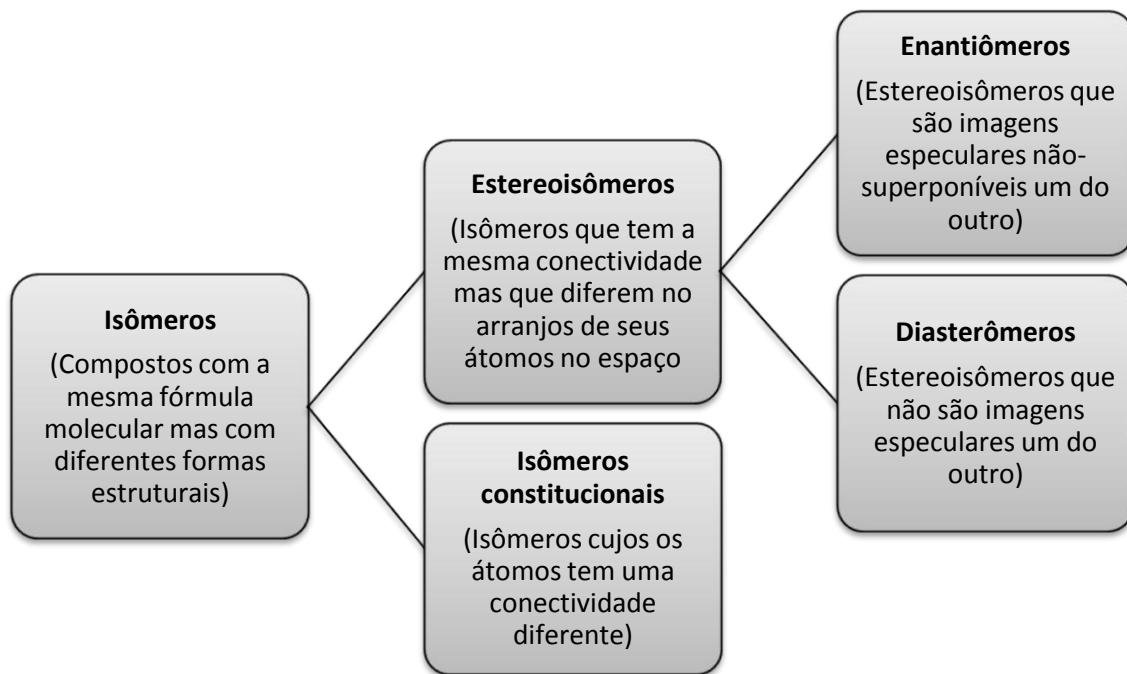
Um objeto é denominado quiral quando ele e sua imagem especular não se superpõem, por exemplo, ao colocar a mão esquerda a frente do espelho, sua imagem é a mão direita, a qual não se superpõe à mão esquerda e aquiral qual a sua imagem especular é idêntica e se superpõe,<sup>10</sup> observe a Figura 1 abaixo.



**Figura 1** a) Imagem de uma mão esquerda e sua imagem especular. b) A mão esquerda e sua imagem especular não são superponíveis, portanto a mão é quiral.

A quiralidade é de fundamental importância para os humanos, pois seus corpos são estruturalmente quirais, o DNA (ácido desoxirribonucleico) é uma molécula quiral. Uma grande quantidade de medicamentos são quirais e podem ter seu princípio ativo alterado se forem levogirais (substâncias que desviam a luz polarizada para a esquerda) ou dextrogirais (substâncias que desviam a luz polarizada para a direita), em alguns casos a imagem especular da molécula é responsável pelo efeito colateral da droga e a molécula em si é o princípio ativo.

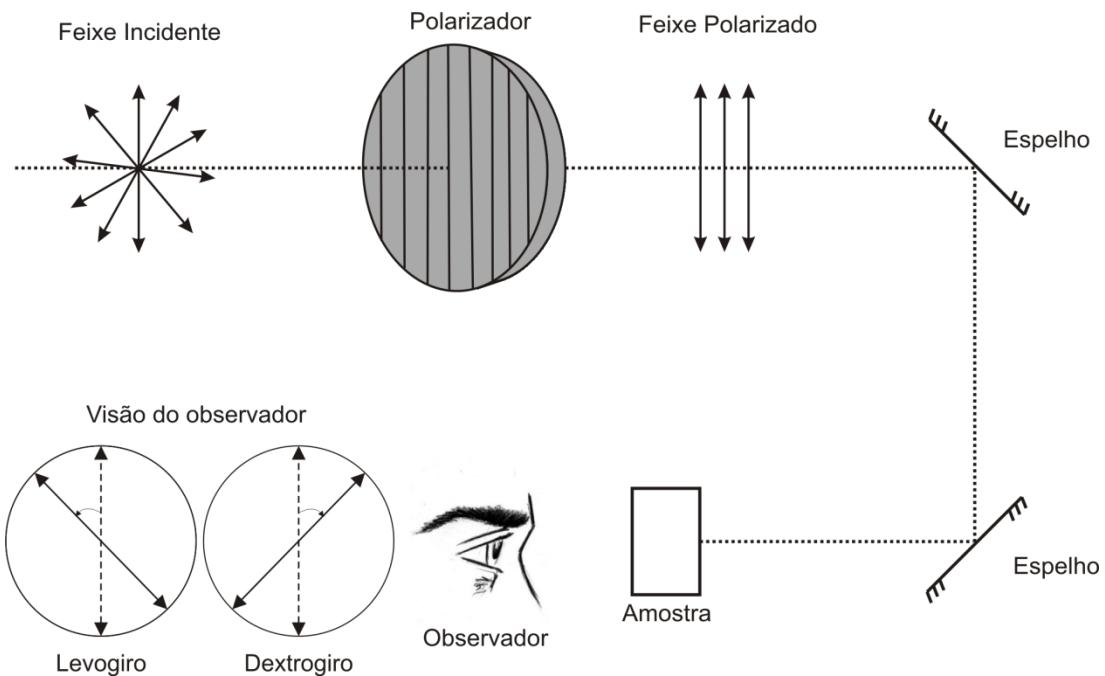
Um conceito muito importante é a isomeria, que são compostos que apresentam a mesma formula molecular.<sup>10</sup> A Figura 2 abaixo é um resumo explicativo das subdivisões e significados dos isômeros.



**Figura 2** Esquema explicativo das subdivisões e significados dos isômeros.

Há uma relação bastante relevante entre quiralidade e atividade óptica. Todas as moléculas quirais são moléculas de compostos opticamente ativos e todos compostos opticamente ativos são quirais.<sup>11</sup>

Defini-se atividade óptica como sendo a propriedade que certos materiais possuem de rodar o plano de polarização da luz polarizada incidente.<sup>10</sup> A Figura 3 ilustra a definição anterior, um feixe incidente atravessa um polarizador e adquire uma polarização, ao passar pela amostra esse feixe sofre uma mudança no plano de polarização, sendo assim essa amostra é composta por uma substância que apresenta atividade óptica.



**Figura 3** Esboço da montagem experimental para verificar se o material apresenta atividade óptica.

No último século, cientistas de várias áreas do conhecimento, principalmente, físicos, químicos e biólogos, se fascinaram com a descoberta da atividade óptica de sistemas quirais. Por um lado devido aos novos fenômenos físicos, e por outro lado por se tratar de moléculas biológicas que são relacionadas à vida. Devemos a evolução desta área do conhecimento aos trabalhos iniciados por Fresnel sobre óptica clássica, por Pasteur por descobrir pares de moléculas enantioméricas e, finalmente, a Faraday por demonstrar a conexão entre luz e o eletromagnetismo, descobrindo a atividade óptica magnética. As moléculas denominadas opticamente ativas possuem a propriedade de rodar o plano de polarização de uma luz linearmente polarizada. Um exemplo bastante simples é uma solução aquosa de glicose usada em experimentos de ensino de física no laboratório de óptica. De forma geral, a chamada atividade óptica abrange um maior número de fenômenos que estão relacionados com a diferença de respostas de dois campos eletromagnéticos circularmente polarizados à direita e à esquerda. Quando uma substância apresenta atividade óptica sem influência externa é denominada de atividade óptica natural, por exemplo, proteínas.

A grande maioria das moléculas sintetizadas nos organismos vivos possui atividade óptica. Desta maneira, é um elemento importante da vida que traz um critério usado, por exemplo, para descobrir se há evidência de vida em outros mundos analisando os elementos constituintes de meteoros. Em pequenas moléculas ela surge

devido à ausência de simetria. Na prática, podemos observar atividade óptica em amostras através da dispersão óptica rotatória (ORD) ou dicroísmo circular (CD). Os avanços recentes tecnológicos e desenvolvimento de novos componentes ópticos mais eficientes aumentaram muito a sensibilidade dos experimentos tradicionais de atividade óptica (razão sinal-ruído) permitindo sua observação. Em geral, a observação da atividade óptica se dá na região do UV-Vis por transição eletrônica, experimentos de ORD ou CD. Entretanto, na última década, significantes avanços experimentais foram obtidos na investigação da atividade óptica vibracional, espectroscopia no infravermelho ou Raman que possibilitou novos estudos fundamentais de moléculas quirais em comparação a atividade óptica puramente eletrônica.

A importância no aumento da capacidade de caracterização de sistemas para determinação de sua atividade óptica está em sua importância na área da química e bioquímica. Isto se deve ao fato de que a técnica convencional não é capaz de determinar estrutura molecular tridimensional em meio biológico. Usando cristalografia por difração de Raios-X temos a dependência da obtenção de cristais orgânicos que, em geral, apresentam estrutura molecular específica às condições de crescimento dos cristais e não condizem com a conformação molecular observada *in vivo*.

## 2.2 DICROÍSMO CIRCULAR

Dicroísmo circular (CD) é um fenômeno óptico que surge ao incidir luz circularmente polarizada em moléculas quirais, isto é, a absorção de luz circularmente polarizada à direita é diferente da absorção de luz circularmente polarizada à esquerda.<sup>12,13</sup>

### 2.2.1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA

As primeiras evidências da existência de atividade óptica foram observadas em 1811 pelo físico francês François Arago (1786-1853) observando cores ao incidir um feixe de luz ao longo do eixo óptico de um cristal de quartzo situado entre dois polarizadores cruzados. Logo após em 1812, Jean-Baptiste Biot (1774-1862) realizou experimentos que comprovaram que o efeito visto por Arago é na verdade dois efeitos distintos: rotação óptica e dispersão óptica rotatória (ORD). O primeiro é a rotação do plano de polarização de um feixe de luz linearmente polarizado e o segundo nada mais é que a desigual rotação do plano de polarização da luz para comprimentos de ondas diferentes. Após esta descoberta, Biot realizou incansáveis medidas em rotação óptica e observou que o ângulo de rotação  $\alpha$  é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento de onda ( $\lambda$ ) incidente para um caminho fixo percorrido pelo feixe de luz. Em 1815, Biot visualizou CD em cristais de turmalina.<sup>14</sup> Posteriormente em 1902, Paul Drude (1863-1906) realizou experimentos mais sofisticados e modificou a lei do inverso do quadrado de Biot por:<sup>5</sup>

$$\alpha = \sum_j \frac{A_j}{\lambda^2 - \lambda_j^2}, \quad (1)$$

sendo a constante  $A_j$  apropriada para  $\lambda_j$ , que é o comprimento de onda de absorção para o ultravioleta próximo ou visível.<sup>5</sup>

Louis Pasteur (1822-1895), em meados do século XIX, observou a separação da atividade óptica em misturas racêmicas<sup>i</sup> e também percebeu que ela dependia de meios

---

<sup>i</sup> Mistura racêmica: é uma mistura em quantidades iguais de dois enantiômeros de uma molécula quiral, 50% levógiro e 50% dextrógiro

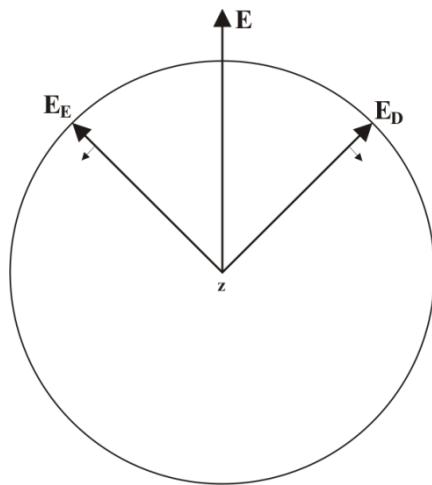
assimétricos, com isso o campo de atividade óptica cresceu consideravelmente. Biot continuou suas pesquisas e com a invenção do bico de Bunsen, ele produzia através de uma chama de sódio uma luz quase monocromática de 589 nm (comprimento de onda do sódio D line). Portanto, naquela época a maioria das medidas de rotação óptica e índice de refração eram feita com esse comprimento de onda. Aimé Cotton (1869-1951), inovou e resolveu realizar as medidas de CD e ORD variando o comprimento de onda de excitação. Ele realizou medidas com comprimento de ondas menores onde as moléculas absorvem mais e observou que ambas as bandas de CD e a ORD anômala sucedem ao longo do mesmo intervalo. Até meados do século XX, a atividade óptica não atraia muito interesse no campo da espectroscopia, mas mesmo assim haviam cientistas que trabalhavam nessa área, como Tomas Martin Lowry (1874-1936). Ele observou que nos fluidos a atividade óptica é uma característica intrínseca e individual da molécula (quiral), pois pode ser observada mesmo quando elas estão distribuídas de forma aleatória, já nos cristais a atividade óptica está relacionada ao ordenamento das camadas, ou seja, da estrutura do cristal, pois ao contrário do quartzo em forma de cristal, o quartzo derretido não apresenta atividade óptica.<sup>5,14</sup>

Em 1955, foi apresentado o primeiro equipamento comercial capaz de mensurar a rotação óptica em função do comprimento de onda. Com o advento da fotomultiplicadora poder-se-ia agora aquisicionar dados do espectro visível e ultravioleta próximo, através das placas fotográficas, com isso, este campo de pesquisa avançou rapidamente. Os primeiros campos a se beneficiarem dessa técnica foram a química, para problemas estruturais em moléculas, e a biologia, para problemas conformacionais de polímeros biológicos. Equipamentos para uso diário na mensuração do CD começaram a ser desenvolvidos no começo dos anos 60 com a criação de instrumentos capazes de mudar a polarização da luz incidente entre circular direita e esquerda com uma frequência adequada, chamados de moduladores eletro-óptico.<sup>5,14</sup>

Atualmente o CD está difundido em todo o mundo, pois é uma técnica que requer pouca quantidade de material e é agudamente sensível à conformação da molécula, com isso, ela é usada diariamente para o estudo de biomoléculas, como também para as estruturas secundárias de proteínas e, no nosso caso, para o estudo da quiralidade de moléculas.<sup>5</sup>

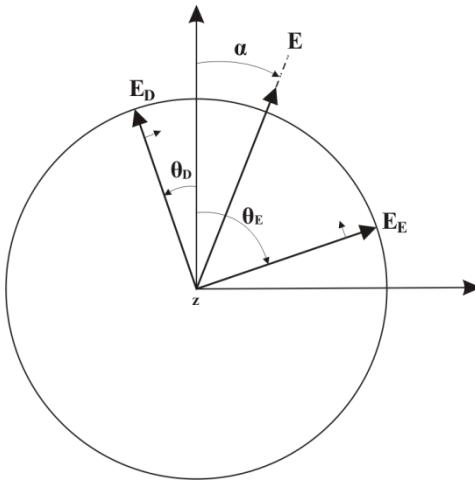
## 2.2.2 FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS

Consideremos um feixe de luz linearmente polarizado ( $\vec{E}$ ) que pode ser decomposto em dois feixes de luz, de mesma amplitude, circularmente polarizados à direita ( $\vec{E}_D$ ) e à esquerda ( $\vec{E}_E$ ) dependendo da diferença de fase relativa das suas componentes, como ilustrado na Figura 4 abaixo.<sup>5</sup>



**Figura 4** Um feixe de luz linearmente polarizado (representado pelo vetor campo elétrico  $\vec{E}$ ), decomposto em duas componentes circularmente polarizadas à direita ( $\vec{E}_D$ ) e à esquerda ( $\vec{E}_E$ ), coerentes. Retratado no plano da página como uma função do tempo e a propagação no eixo z está fora da página.

Augustin-Jean Fresnel (1788-1827) definiu a rotação óptica, num feixe linearmente polarizado no meio, como sendo a diferença na velocidade de propagação da luz circularmente polarizada à direita da luz circularmente polarizada à esquerda. Portanto, ao ocorrer a rotação óptica surge um ângulo de rotação  $\alpha$ , como visto na Figura 5.<sup>5</sup>



**Figura 5** Ilustra o surgimento do ângulo de rotação ( $\alpha$ ) após um feixe de luz linearmente polarizado atravessar um meio transparente opticamente ativo.

Suponha que um feixe de luz linearmente polarizado (Figura 5) com frequência angular  $\omega$  atravessa um meio transparente opticamente ativo de comprimento  $l$ , o campo elétrico  $\vec{E}$  sofre uma rotação (Figura 5), pois os vetores campo elétricos  $\vec{E}_D$  e  $\vec{E}_E$  são inclinados com ângulos  $\theta_D = -2\pi cl/\lambda v_D$  e  $\theta_E = 2\pi cl/\lambda v_E$ , respectivamente, no plano perpendicular a z.  $v_D$  e  $v_E$  são as velocidades das componentes polarizadas circularmente à direita e à esquerda no meio, assim o ângulo de rotação em radianos é:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\theta_D + \theta_E) = \frac{\pi cl}{\lambda} \left( \frac{1}{v_E} - \frac{1}{v_D} \right), \quad (2)$$

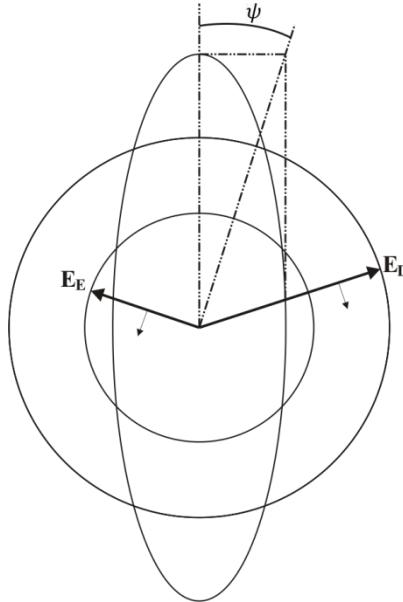
como  $n = c/v$  é o índice de refração, podemos reescrever o ângulo de rotação em radianos por unidade de comprimento:

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_E - n_D). \quad (3)$$

Observando a equação (3) percebe-se que  $\alpha$  depende da diferença entre os índices de refração  $n_D$  e  $n_E$  para a luz polarizada circularmente à direita e à esquerda, essa diferença é a birrefringência circular do meio.

Uma luz se torna elipticamente polarizada quando um feixe de luz linearmente polarizado atravessa um meio absorvente opticamente ativo, essa luz elipticamente polarizada pode ser decomposta em componentes polarizados circularmente à direita e à esquerda, coerentes e de diferentes amplitudes, como ilustrado na Figura 6. A teoria

fundamental nos diz que a diferença na absorção de duas componentes circulares gera uma elipsidade na luz. Obtém-se a elipsidade  $\psi$  calculando a razão entre o menor e o maior eixo da elipse, os quais são a diferença e a soma das amplitudes de duas componentes circulares:<sup>5</sup>



**Figura 6** Luz elipticamente polarizada decomposta em duas componentes coerentes polarizadas circularmente à direita e à esquerda de amplitudes diferentes, especificada pelo ângulo  $\psi$ .

$$\tan \psi = \frac{E_D - E_E}{E_D + E_E} \quad (4)$$

Quando  $E_D > E_E$ , o vetor campo elétrico gira no sentido horário no plano perpendicular ao eixo de deslocamento do feixe, o que determinamos como  $\psi$  positiva. O acréscimo ou decréscimo na amplitude do feixe de luz pelo meio absorvente esta relacionado com o índice  $n'$  e com o comprimento do caminho  $l$ , dada pela equação abaixo:

$$E_l = E_0 e^{-2\pi n' l / \lambda} \quad (5)$$

Portanto a elipsidade é:

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \frac{e^{-2\pi n'^D l / \lambda} - e^{-2\pi n'^E l / \lambda}}{e^{-2\pi n'^D l / \lambda} + e^{-2\pi n'^E l / \lambda}} = \frac{e^{\pi l (n'^E - n'^D) / \lambda} - e^{-\pi l (n'^E - n'^D) / \lambda}}{e^{\pi l (n'^E - n'^D) / \lambda} + e^{-\pi l (n'^E - n'^D) / \lambda}} \\ &= \tanh \left[ \frac{\pi l}{\lambda} (n'^E - n'^D) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

onde  $n'^E$  e  $n'^D$  são os índices de absorção para luz polarizada à esquerda e à direita, respectivamente. Para pequenas elipses:

$$\psi \approx \frac{\pi l}{\lambda} (n'^E - n'^D) \quad (7)$$

sendo a unidade em radianos.

Portanto a elipsidade é função de  $(n'^E - n'^D)$ , o dicroísmo circular do meio.

Rotação óptica é geralmente mensurada como rotação específica ou conhecida também como poder de rotação óptico específico:

$$[\alpha] = \frac{\alpha V}{ml} \quad (8)$$

onde  $\alpha$  é a rotação óptica em graus,  $V$  é o volume que contém uma massa  $m$  de uma substância opticamente ativa e  $l$  é o comprimento do caminho. Analogamente, medidas de dicroísmo circular são usualmente apresentadas como a elipsidade específica tal que:

$$[\psi] = \frac{\psi V}{ml} \quad (9)$$

onde  $\psi$  é mensurado em graus. O coeficiente de extinção molar é:

$$\epsilon = \frac{1}{cl} \log \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

onde  $I$  é a intensidade da onda de luz e  $c$  é a concentração de moléculas absorvendo em moles por litro. Calculamos o dicroísmo circular para luz circularmente polarizada à esquerda e à direita separadamente, ao invés da elipsidade induzida por um feixe de luz linearmente polarizado. Uma vez que a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado da amplitude, a relação entre o coeficiente de extinção e o índice de absorção é obtido a partir das equações (5) e (10) e podemos escrever:

$$I_l = I_0 e^{-2,303\epsilon cl} = I_0 e^{-4\pi n'l/\lambda} \quad (11)$$

Colocando o índice de absorção em evidência temos

$$n' = \frac{2,303\lambda c\epsilon}{4\pi}. \quad (12)$$

Substituindo a equação ( 7 ) na ( 9 ):

$$[\psi] = \frac{V\pi(n'^E - n'^D)}{m\lambda} \quad (13)$$

Substituindo a equação ( 12 ) para ambos os índices de absorção, temos:

$$\psi \cong 33(\epsilon^E - \epsilon^D) = 33\Delta\epsilon \quad (14)$$

onde a elipsidade está em graus. Esta é a relação entre elipsidade e o logaritmo do dicroísmo circular.

## 2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

### 2.3.1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia é o ramo da ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia dos átomos ou moléculas. Diretamente obtêm-se as diferenças (transições permitidas) entre estes e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas. As diferentes regiões espetrais exigem espetrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Assim, cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria.<sup>4</sup>

Desconsiderando a energia devido aos movimentos translacionais, a soma das energias eletrônica ( $E_{ele}$ ), vibracional ( $E_{vib}$ ) e rotacional ( $E_{rot}$ ) é a energia total de uma molécula, sendo a rotacional, geralmente, só existente na fase gasosa:  $E_{tot} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$ . Como  $E_{ele} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$  pode-se utilizar a aproximação na qual estes níveis podem ser tratados separadamente, assim cada espetro pode ser analisado independentemente das interações entre eles.<sup>4</sup>

As principais espectroscopias empregadas para detectar vibrações em moléculas são baseadas nos processos de absorção no infravermelho e espalhamento Raman. Elas são amplamente usadas para fornecer informações sobre a estrutura química e a forma física, identificar substâncias a partir dos padrões de espetros característicos, tal como a impressão digital, e para determinar, quantitativamente ou semi quantitativamente, a quantidade de uma substancia numa amostra. Amostras podem ser analisadas em diversos estados físicos da matéria: sólido, líquido ou gasoso, num estado quente ou frio, na forma de um corpo maciço, como partículas microscópicas, ou como camadas superficiais.<sup>15</sup>

O espalhamento Raman é um modo indireto de obter os espetros vibracionais, transportando para a região do visível, informações que seriam costumeiramente obtidas no infravermelho. O espalhamento Raman nada mais é que, um espalhamento inelástico

de uma radiação eletromagnética monocromática que interage com o alvo. As diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e da radiação incidente definem as frequências vibracionais<sup>4</sup>. Como estudaremos ao longo deste capítulo, para um modo vibracional ser ativo é necessário que haja uma variação do momento de dipolo durante essa vibração, no Raman consideramos o momento de dipolo induzido pela radiação eletromagnética, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

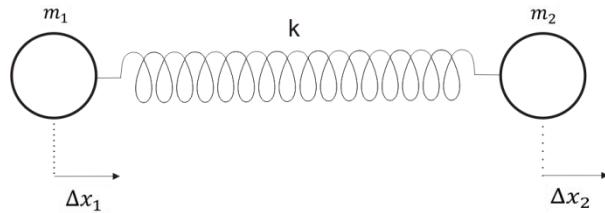
### **2.3.2 VIBRAÇÃO DE MOLÉCULAS**

Costuma-se tratar as vibrações moleculares com base na mecânica quântica, mas Edgar Bright Wilson Jr. (1908 – 1992) desenvolveu um método clássico para resolver o problema vibracional para moléculas poliatômicas. Neste capítulo será feita uma revisão dos espectros vibracionais de moléculas diatômicas e poliatômicas. Para uma molécula não linear com  $N$  átomos há  $3N-6$  graus de liberdade vibracionais e as equações de movimento teriam  $3N-6$  modos vibracionais, tornando a solução do problema extremamente laboriosa para moléculas com número razoavelmente grande de átomos. A situação pode ser contornada utilizando-se propriedades de simetria e teoria de grupo, de modo a simplificar o problema com equações de menor grau, mais fáceis de serem resolvidas.

#### **2.3.2.1 MOLÉCULAS DIATÔMICAS**

##### **2.3.2.1.1 MODELO CLÁSSICO**

Considere que os núcleos são massas pontuais ligados por molas com massa desprezível (onde as molas correspondem às ligações químicas) conforme é mostrado na Figura 7.



**Figura 7** Modelo de uma molécula diatômica, constituída por duas massas pontuais  $m_1$  e  $m_2$ , ligadas por uma mola de constante de força elástica  $k$ .

De acordo com a Figura 7 o modelo é composto por duas massas pontuais  $m_1$  e  $m_2$ , ligadas por uma mola de constante de força elástica  $k$ . Observe o pequeno deslocamento dos núcleos ( $\Delta x$ ), por isso será utilizado as coordenadas cartesianas de deslocamento, que correspondem as variações das coordenadas cartesianas com o movimento, ou seja,  $\Delta x, \Delta y$  e  $\Delta z$ . Desconsiderando o movimento translacional e rotacional, a energia cinética para a molécula diatômica (Figura 7) é:

$$T = \frac{1}{2} m \Delta \dot{x}^2 \quad (15)$$

e a energia potencial:

$$V = \frac{1}{2} k \Delta x^2. \quad (16)$$

A função lagrangeana ( $L$ ) pode, então, ser calculada como:

$$L = L(x, \dot{x}, t) \rightarrow \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] = \frac{\partial L}{\partial x} \rightarrow \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x} = 0 \quad (17)$$

e atribuindo  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$  as coordenadas cartesianas de deslocamento para  $m_1$  e  $m_2$ , respectivamente, tem-se:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) \quad (18)$$

e

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2. \quad (19)$$

Escrevendo a equação de Lagrange ( 17 ) para cada partícula:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad (20)$$

e

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad (21)$$

Derivando as equações ( 18 ) e ( 19 ) e substituindo nas equações ( 20 ) e ( 21 ), respectivamente, obtém-se:

$$m_1 \Delta \ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (22)$$

e

$$m_2 \Delta \ddot{x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (23)$$

Agora, suponha que as soluções deste sistema de equações diferenciais são:

$$\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (24)$$

e

$$\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi). \quad (25)$$

Derivando as equações ( 24 ) e ( 25 ), tal que:

$$\Delta \dot{x}_1 = -2\pi\nu A_1 \sin(2\pi\nu t + \phi), \quad (26)$$

$$\Delta \ddot{x}_1 = -4\pi^2 \nu^2 A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi), \quad (27)$$

$$\Delta \dot{x}_2 = -2\pi\nu A_2 \sin(2\pi\nu t + \phi), \quad (28)$$

$$\Delta \ddot{x}_2 = -4\pi^2 \nu^2 A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (29)$$

e as substituindo nas equações ( 22 ) e ( 23 ):

$$-4\pi^2 \nu^2 m_1 A_1 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad (30)$$

e

$$-4\pi^2 \nu^2 m_2 A_2 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad (31)$$

ou ainda,

$$(-4\pi^2 \nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (32)$$

e

$$(-4\pi^2 \nu^2 m_2 + k)A_2 - kA_1 = 0 \quad (33)$$

As equações acima são um sistema de equações lineares e homogêneas, pois os termos independentes de todas as equações são nulos. Todo sistema linear e homogêneo admite pelo menos a solução trivial, que é a solução identicamente nula,  $A_1 = A_2 = 0$ . Usando a regra de Cramer para resolver sistemas de equações lineares, deve-se resolver o seguinte determinante:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2 \nu^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2 \nu^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

tal que:

$$(4\pi^2 \nu^2)[4\pi^2 \nu^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0. \quad (35)$$

Cujas raízes são:

$$\nu = 0 \quad \text{e} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (36)$$

onde  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  é a massa reduzida.

Substituindo os valores de  $\nu$  [eq. (36)] nas equações (32) e (33), tem-se:

(i) Para  $\nu = 0$

$$(-4\pi^2 0^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (37)$$

$$kA_1 - kA_2 = 0 \quad (38)$$

e, portanto,  $A_1 = A_2$ . As amplitudes são iguais, considerando as equações (24) e (25) observa-se que  $\Delta x_1 = \Delta x_2$ , o que significa um movimento de translação.

(ii) Para  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

$$\left( -4\pi^2 \left( \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)^2 m_1 + k \right) A_1 - kA_2 = 0 \quad (39)$$

$$- \left( \frac{k}{\mu} \right) (m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0 \quad (40)$$

e portanto  $m_1 A_1 = -m_2 A_2$ . Lembrando que as coordenadas cartesianas de deslocamento representam o deslocamento em relação à posição de equilíbrio de cada átomo, isto significa que as partículas se deslocam em direções opostas e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas, ou seja, executam movimento vibracional.

### 2.3.2.2 ESPECTRO RAMAN PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS

O espectro Raman se deve ao espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética monocromática que interage com uma molécula. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. Considerando o modelo clássico, pode-se escrever o vetor do momento de dipolo induzido como  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ , pois ele oscila com sobreposição de frequências, onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula e  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente. Escrevendo  $\alpha$  como uma série da coordenada interna  $q$  (única coordenada normal do sistema em estudo):

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (41)$$

Pressupondo que a coordenada  $q$  e o campo  $\mathbf{E}$  sejam dados por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad e \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (42)$$

onde a frequência vibracional e a da radiação incidente são, respectivamente,  $\nu_V$  e  $\nu_0$ . Assim, o momento de dipolo induzido resulta em:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_V t) \quad (43)$$

Observe que os termos de ordem mais alta foram desprezados, pois será considerado pequenas variações da coordenada  $q$ . Utilizando a identidade trigonométrica  $\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$  e a equação (43) temos:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] \} \quad (44)$$

Agora pode-se analisar a equação (44). O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, como é um espalhamento elástico não há variação da frequência incidente. No segundo termo têm-se duas radiações espalhadas, uma sendo  $\nu_0 - \nu_V$  (espalhamento Raman Stokes) e a outra  $\nu_0 + \nu_V$  (espalhamento Raman anti-Stokes).

Stokes). Outro fator importante a ser observado é que para que haja o espalhamento Raman é necessário que  $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$ , ou seja, tem que haver uma variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio.

Portanto, pode-se imaginar o espectro com os três espalhamentos simetricamente relacionados, em escala de energia em  $\text{cm}^{-1}$ , a banda do espalhamento Rayleigh no centro, à sua esquerda (frequências mais baixas) a banda do espalhamento Stokes e à direita (frequências mais altas) a banda de espalhamento anti-Stokes. Numa análise clássica, as bandas de espalhamento Stokes e anti-Stokes teriam a mesma intensidade, mas experimentalmente verificou-se que isso não ocorre, onde deve-se considerar o modelo quântico para explicar este comportamento.

Definido a polarizabilidade como:

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (45)$$

onde  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  são a função de onda final e inicial, respectivamente.

Relacionando as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (46)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (47)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (48)$$

$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  e  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ , pois as componentes  $\alpha_{ij}$ , que relaciona os dois vetores, formam um vetor simétrico (pois  $\alpha$  é um observável) no efeito Raman.

Devem-se considerar componentes  $(\alpha_{ij})_{mn}$  para cada transição entre os estados  $m$  e  $n$ , onde  $i$  e  $j$  são as coordenadas  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Reescrevendo a equação (45), tem-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (49)$$

Se uma das seis integrais acima for diferente de zero, haverá atividade Raman.

Substituindo a equação ( 41 ) em  $\alpha_{mn}$  pode-se escrever

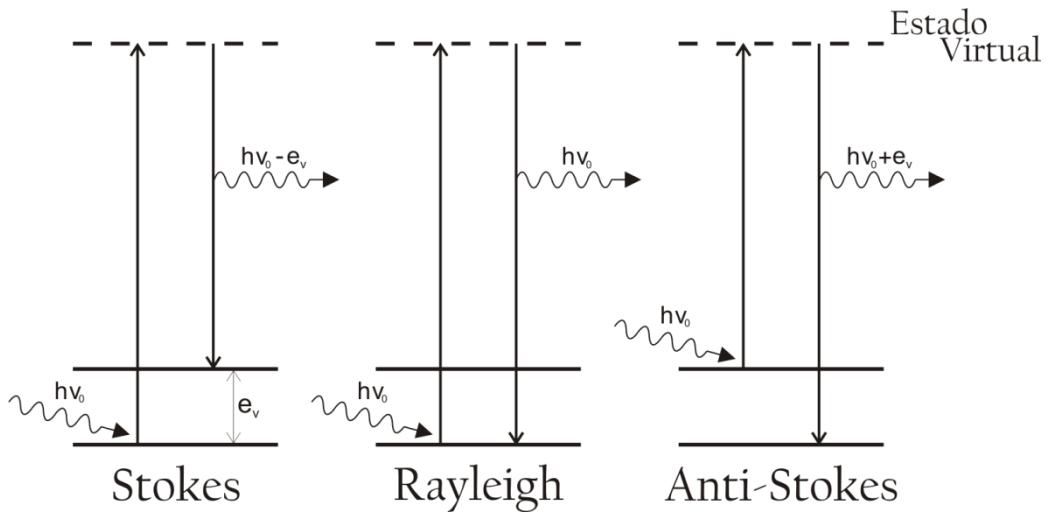
$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad ( 50 )$$

A primeira integral do segundo membro é sempre igual à zero, pois os estados  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  são ortogonais. No espalhamento Raman os estados vibracionais  $m$  e  $n$  são diferentes, pois se  $m = n$  não ocorrerá transição, configurando um dipolo permanente, como visto anteriormente para espalhamento Raman tem que ter um dipolo induzido. Para o segundo termo ser diferente de zero é necessário que sejam satisfeitas duas condições, a primeira é que haja variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio, ou seja,  $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$  e a segunda é  $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$ . A integral do produto de duas funções de mesma paridade é não nula e a integral de duas funções de paridades diferentes é nula, como  $q$  tem paridade ímpar o produto  $\Psi_m \cdot \Psi_n$  deve resultar numa função ímpar, logo  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  devem ter paridades diferentes.

A intensidade Raman depende do quadrado do momento de transição (probabilidade de transição) e da quarta potência da frequência da radiação espalhada<sup>4</sup>:

$$I_{mn} = \left( \frac{16\pi^2}{9c^2} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad ( 51 )$$

sendo  $\nu$  é a frequência da radiação espalhada e  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente. O esquema a seguir representa os mecanismos de espalhamentos.



**Figura 8** Diagrama dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh, onde  $\nu_0$  é a frequência do fóton incidente e  $e_v$  é o valor da diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado.

Como pode-se visualizar na Figura 8, no espalhamento Raman Stokes um fóton de energia  $h\nu_0$  excita uma molécula no estado fundamental e essa passa para um estado intermediário (ou virtual) e em seguida decai para um estado vibracionalmente excitado de energia  $e_v$ , emitindo um fóton com energia  $h\nu_0 - e_v$ . No espalhamento Rayleigh, a molécula, depois de excitada, decai emitindo um fóton idêntico ao incidido, portanto não há alteração na frequência, espalhamento elástico. No espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado excitado, após a sua interação com o fóton ela passa para um estado virtual e decai até seu estado fundamental emitindo um fóton com energia  $h\nu_0 + e_v$ . As bandas Stokes devem ter maior intensidade que as bandas anti-Stokes, pois a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann. Isso é verificado experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes ( $I_A$ ) e Stokes ( $I_S$ ) pode ser obtida como:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp \left( -\frac{e_v}{kT} \right) \quad (52)$$

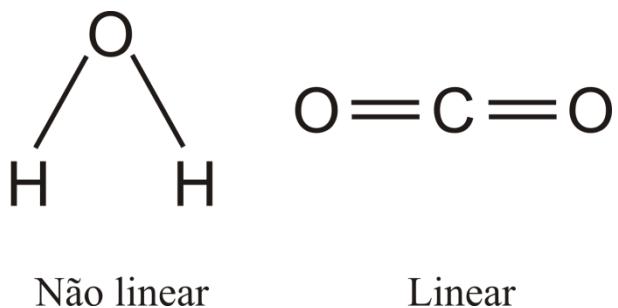
Observe que para frequências vibracionais muito altas torna-se difícil observar as bandas anti-Stokes, as intensidades só são comparáveis às frequências mais baixas.

### 2.3.2.3 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

Os átomos podem se movimentar de diferentes formas dentro de uma molécula, entretanto formulações matemáticas das vibrações mostram que há um padrão para determinar as mudanças nas coordenadas, de modo que, pode se classificar os movimentos possíveis dos átomos em  $3N - 5$  (para moléculas lineares) e  $3N - 6$  (para moléculas não lineares). Tais mudanças de coordenadas são chamadas de modos normais de vibração.<sup>16</sup>

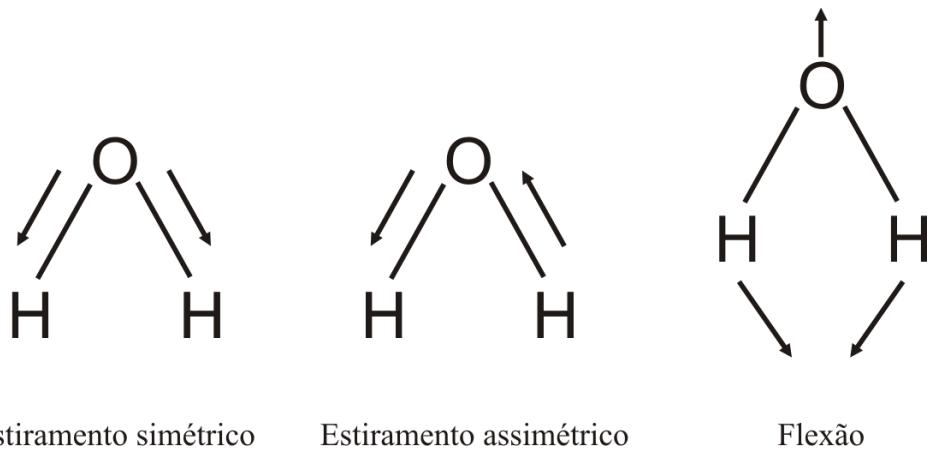
Na espectroscopia Raman vibracional, o fóton incidente transfere parte da sua energia nos modos vibracionais da molécula que o atinge, ou absorve energia de uma vibração que já havia sido excitada, ou simplesmente, a interação da radiação com a matéria induz um dipolo eletromagnético na molécula.<sup>17</sup>

O caso mais simples são as moléculas diatômicas (Figura 7), como  $N = 2$ , tais moléculas possuem somente um grau de liberdade vibracional. Considere agora as moléculas poliatômicas, ao analisar o caso de moléculas contendo três átomos, como  $N = 3$ , estas possuem três graus de liberdade. Além disso, pode-se dividir as moléculas triatômicas em dois grupos, as lineares e as não lineares, que são representadas nesta seção por  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, estão ilustradas na Figura 9.<sup>17</sup>



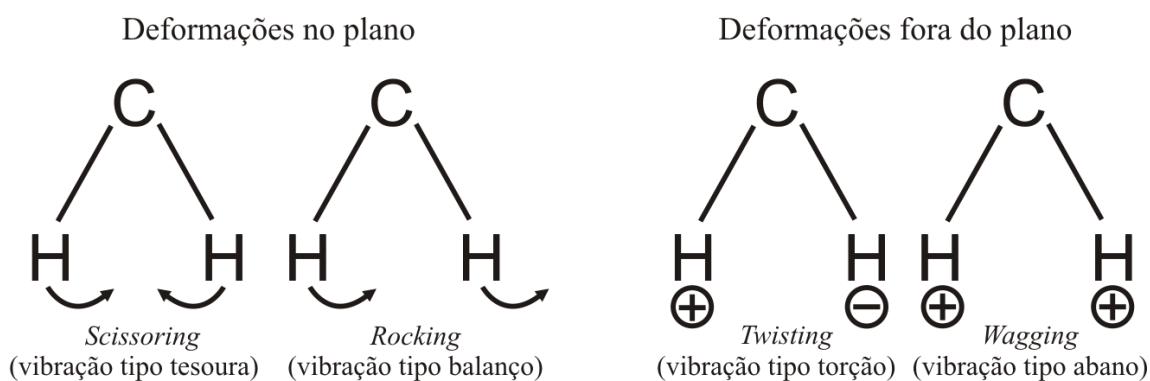
**Figura 9** Ilustração de uma molécula de hidróxido de carbono e de uma molécula de dióxido de carbono, representando moléculas não lineares e lineares, respectivamente.

A molécula triatômica linear possui somente um modo de vibração o que corresponde a um movimento de estiramento, já a molécula triatômica não linear possui três modos de vibração, dos quais dois condizem a movimentos de estiramento (um simétrico e outro assimétrico) e o outro corresponde ao movimento de flexão. A Figura 10 ilustra os modos de vibração, estiramento simétrico e assimétrico e flexão.



**Figura 10** Modos de vibração, estiramento simétrico e assimétrico e flexão.

Em moléculas poliatômicas com mais de três átomos não se observa mais a molécula como um todo, mas sim os seus grupos funcionais. Além dos modos vibracionais vistos anteriormente, os grupos funcionais podem ter deformações no plano e para fora do plano, como mostrado na Figura 11.<sup>17</sup>



**Figura 11** Modos de vibração, deformação no plano e fora dele.

Um espectro Raman é uma "impressão digital" da molécula pois cada modo vibracional espalha a luz em um comprimento de onda diferente, formando-se grupos de frequências para cada um deles, sendo assim, cada molécula possui um espectro único característico. Deste modo, a coincidência dos picos do espectro analisado com o de uma substância já conhecida na literatura, permite confirmar a presença de tal substância, por exemplo. A Tabela 1 mostra os números de onda (ou energia) típicos de alguns tipos de vibrações.<sup>18</sup>

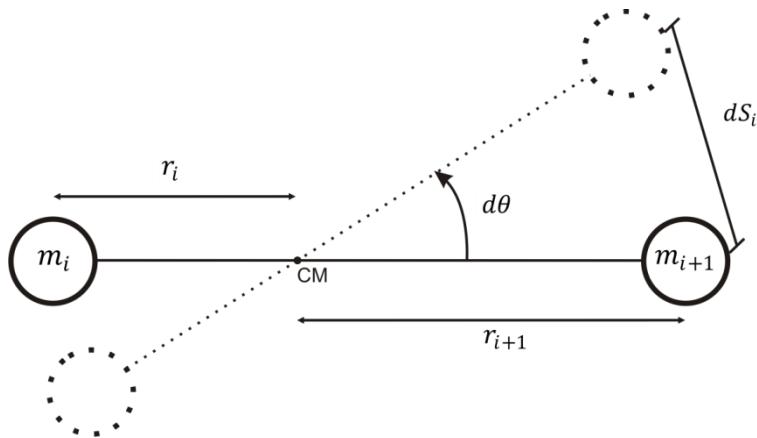
**Tabela 1** Região de alguns modos vibracionais Raman.

Grupo Funcional	Região (cm <sup>-1</sup> )	Modo Vibracional
OH livre	3660 - 3580	Estiramento
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	1350 - 1275	Deformação fora do plano - Twisting
=CHOH	500-440	Deformação CO
-CH <sub>2</sub> OH	555 - 395	Deformação CO no plano

### 2.3.3 ROTAÇÃO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

#### 2.3.3.1 **MODELO DO ROTOR RÍGIDO**

Suponha um modelo de duas massas pontuais  $m_i$  e  $m_{i+1}$  unidas rigidamente a uma distância do centro de massa (CM)  $r_i$  e  $r_{i+1}$ , respectivamente. Considere que o sistema gira ao redor do CM com velocidade angular  $\omega = 2\pi\nu_{rot}$ .



**Figura 12** Modelo de duas massas pontuais ligadas rigidamente, em linhas tracejadas têm-se as duas massas girando em torno do seu centro de massa.

Como não há variação da energia potencial, a energia total do sistema é dada somente pela energia cinética, ou seja,

$$E = T = \frac{1}{2}(m_i v_i^2 + m_{i+1} v_{i+1}^2) = \frac{1}{2}\omega^2(m_i r_i^2 + m_{i+1} r_{i+1}^2) \quad (53)$$

onde  $v_i = \dot{s}_i = r_i \dot{\theta} = r_i \omega$  e  $v_{i+1} = r_{i+1} \omega$ .

Se o momento de inércia é definido como:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (54)$$

pode-se reescrever a equação ( 53 ) como:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (55)$$

A origem está no centro de massa, então  $m_i r_i = m_{i+1} r_{i+1}$  e como  $r = r_i + r_{i+1}$ , o que resulta em:

$$r_i = \frac{m_{i+1}}{m_i + m_{i+1}} \cdot r \quad e \quad r_{i+1} = \frac{m_i}{m_i + m_{i+1}} \cdot r \quad (56)$$

Substituindo na expressão do momento de inércia, equação ( 54 ):

$$\begin{aligned} I &= m_i r_i^2 + m_{i+1} r_{i+1}^2 = m_i \left( \frac{m_{i+1}}{(m_i + m_{i+1})} \cdot r \right)^2 + m_{i+1} \left( \frac{m_i}{(m_i + m_{i+1})} \cdot r \right)^2 \\ &= \frac{m_i m_{i+1}}{(m_i + m_{i+1})} \cdot r = \mu r \end{aligned} \quad (57)$$

onde  $\mu = m_i m_{i+1} / (m_i + m_{i+1})$  é a massa reduzida do sistema. Portanto, o sistema de duas massas ligadas por um eixo rígido girando em torno do seu centro de massa se resume agora a um sistema de uma massa reduzida ( $\mu$ ) girando a uma distância  $r$  do eixo de rotação.

Como classicamente qualquer energia rotacional e qualquer velocidade angular são possíveis e experimentalmente isso não é observado, utilizamos a mecânica quântica para determinar os autovalores da equação de Schrödinger:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E \psi = 0 \quad (58)$$

Entretanto, utiliza-se o modelo clássico da condição de quantização do momento angular, a mesma utilizada por Bohr, com uma pequena correção. Tem-se que a quantização do momento angular é:

$$l = J\hbar, \quad (59)$$

onde  $l$  é o momento angular quantizado,  $J$  é um numero quântico rotacional ( $J = 0, 1, 2 \dots$ ) e  $\hbar$  é a constante de Planck ( $h \approx 6,62 \times 10^{-34} \text{ Joule.s}$ ) dividido por  $2\pi$ . A correção que será feita difere da quantização do momento angular igual da equação ( 59 ), tal que:

$$l = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (60)$$

Sendo o momento angular:

$$l = I\omega \quad (61)$$

Igualando as equações ( 60 ) e ( 61 ) conclui-se que:

$$I\omega = J\hbar = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (62)$$

Voltando a equação ( 55 )

$$E_J = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2I}(I\omega)^2 = \frac{\hbar}{2I} \cdot \sqrt{J(J+1)}^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) \quad (63)$$

que pode ser escrita em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  como:

$$F_J(\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c I} \cdot J(J+1) = BJ(J+1), \quad (64)$$

onde  $B = h/8\pi^2 c I$  é chamada de constante rotacional.

Com o valor dos níveis de energia, analisam-se agora as regras de seleção para os espectros no infravermelho e Raman.

### 2.3.3.2 ESPECTRO NO INFRAVERMELHO

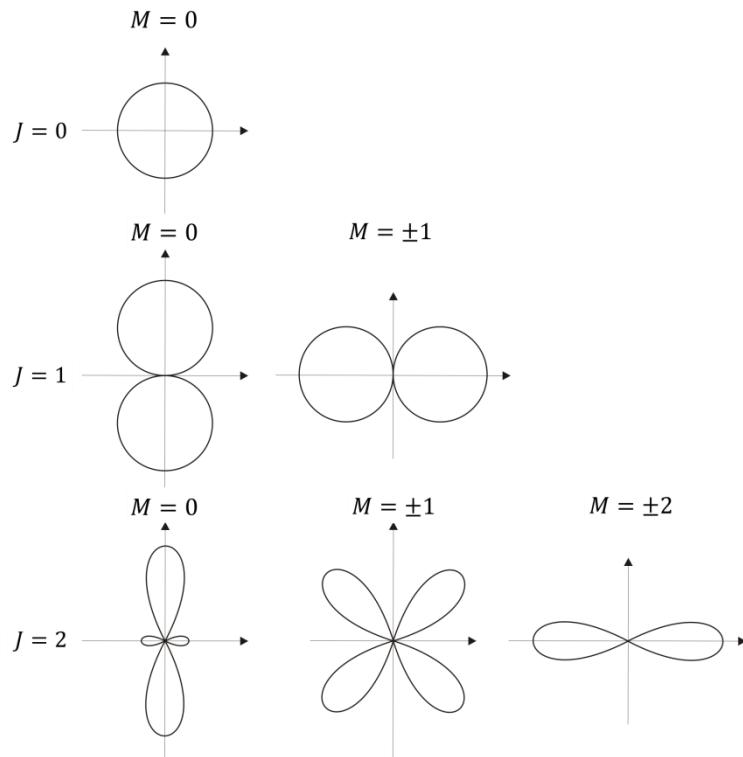
As funções de onda normalizadas, solução da equação estão escritas abaixo, pode-se perceber que as funções de ondas rotacionais contém o número quântico  $M$

(componentes do momento angular na direção do eixo z), além do número quântico rotacional  $J$ ; onde  $M = J, (J - 1), (J - 2), \dots, -J$ .

Funções de ondas normalizadas , para  $J$  até 2:

$$\begin{array}{llll}
 J = 0, & 0; & M = & \Psi_{00} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \\
 & & M = & \Psi_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta \\
 J = 1, & 0; & M = & \Psi_{1\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \exp(\pm i\varphi) \\
 J = 1, & \pm 1; & M = & \Psi_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 J = 2, & 0; & M = & \Psi_{2\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot \exp(\pm i\varphi) \\
 J = 2, & \pm 1; & M = & \Psi_{2\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot \exp(\pm 2i\varphi) \\
 J = 2, & \pm 2; & M = & 
 \end{array} \quad (65)$$

E estão representadas no diagrama da Figura 13 abaixo.



**Figura 13** Representação das funções de ondas rotacionais.

Considere agora os elementos de matriz do momento de transição para determinar as regras de seleção do infravermelho, cujas componentes podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
 (R_x)_{J'M', J''M''} &= \int \Psi_{J'M'} \mu_{ox} \Psi_{J''M''} d\tau \\
 (R_y)_{J'M', J''M''} &= \int \Psi_{J'M'} \mu_{oy} \Psi_{J''M''} d\tau \\
 (R_z)_{J'M', J''M''} &= \int \Psi_{J'M'} \mu_{oz} \Psi_{J''M''} d\tau
 \end{aligned} \tag{66}$$

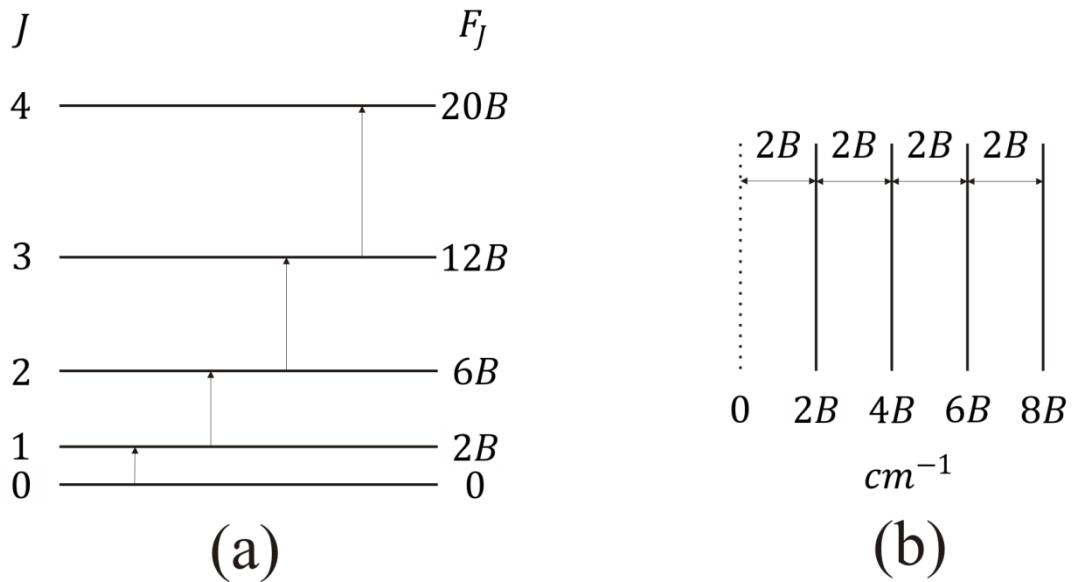
Define-se  $\mu_{ox}$ ,  $\mu_{oy}$  e  $\mu_{oz}$  como as componentes do momento de dipolo permanente. A molécula deve possuir momento de dipolo permanente para que haja atividade no infravermelho, ou seja,  $\mu_o$  tem que ser diferente de zero.

Analizando as equações (65) e (66) chega-se a regra de seleção para o infravermelho,  $\Delta J = \pm 1$ , se for diferente a equação (66) zera em qualquer transição permitida. Essa regra de seleção é aplicável a todos os modos normais de vibração. Quando houver campo magnético ou elétrico considere-se também uma regra de seleção para o  $\Delta M$  ( $= 0, \pm 1$ ). Iremos agora apresentar os níveis de energia rotacional e prever os espectros no infravermelho, obviamente para molécula heteronuclear, pois uma molécula diatômica homonuclear não absorve ou emite radiação por causa das transições dos estados vibracionais, por definição elas não apresentam momento de dipolo permanente.

Agora com a regra de seleção para o infravermelho pode-se calcular os níveis de energia utilizando a equação (64)

$$F_{J+1} - F_J = B(J+1)[(J+1)+1] - BJ(J+1) = 2B(J+1), \tag{67}$$

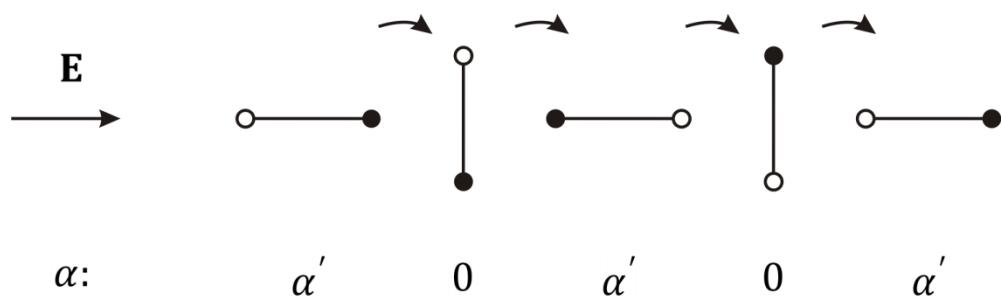
Observe que as transições permitidas envolvem diferenças de energia ( $cm^{-1}$ ) de  $2B$  em  $2B$ , conforme pode ser observado na Figura 14a. Observa-se que de acordo com a Figura 14b o espectro consiste de linhas igualmente espaçadas de  $2B$ , estando a primeira linha situada em  $2B\ cm^{-1}$ .



**Figura 14** Representação (a) dos níveis de energia e (b) do espectro no infravermelho.

### 2.3.3.3 ESPECTRO RAMAN

O momento dipolo induzido em uma molécula diatômica é dependente da direção do campo elétrico. Durante a rotação da molécula será observada uma variação da polarizabilidade de acordo com a orientação da molécula no campo. Ao se completar uma rotação o dipolo induzido sofre variação duas vezes, pois a polarizabilidade é idêntica para direções opostas do campo, ou seja, a frequência de variação da polarizabilidade é o dobro da frequência rotacional.



**Figura 15** Rotação completa da molécula, identificando onde há variação da polarizabilidade.

Escrevendo:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos[2\pi(2\nu_r)t] \quad \text{e} \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (68)$$

Substituindo a equação ( 68 ) no momento vetor dipolo induzido, teremos:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + 2\nu_r)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - 2\nu_r)t] \} \quad (69)$$

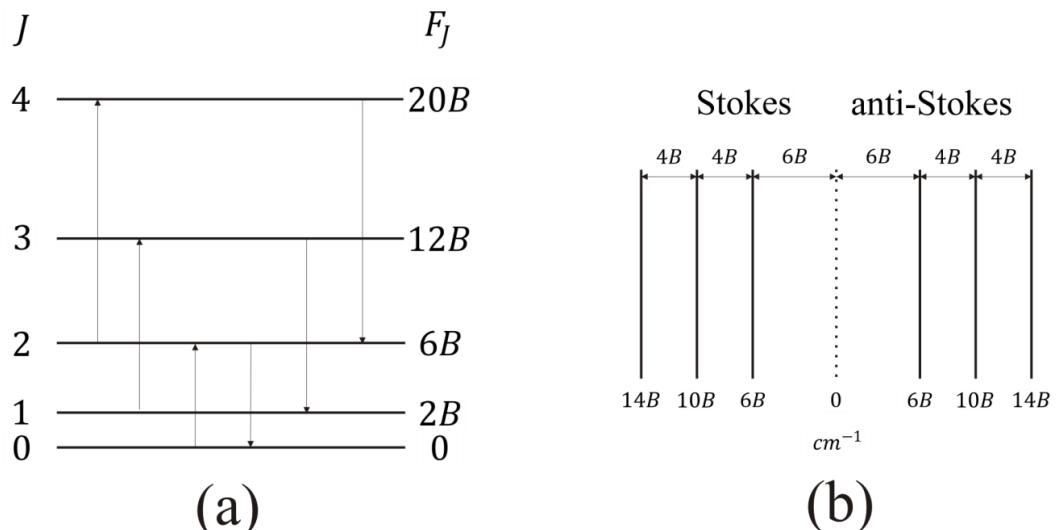
onde o primeiro termo corresponde à linha Rayleigh e os outros dois às linhas Stokes e anti-Stokes. Outro fator a ser observado é que o deslocamento da linha Raman, em relação à linha excitante, é o dobro da frequência rotacional.

No Raman as moléculas apresentam momento de dipolo induzido, com isso, podemos observar o espectro rotacional de moléculas diatômicas. A regra de seleção é  $\Delta J = 0, \pm 2$  onde  $\Delta J = 0$  condiz à radiação Rayleigh, o sinal “+” às linhas Stokes e o sinal “-” às linhas anti-Stokes.

Agora com a regra de seleção para o Raman pode-se calcular os níveis de energia utilizando a equação ( 64 ):

$$F_{J+2} - F_J = B(J+2)[(J+2)+1] - BJ(J+1) = 4B(J + \frac{3}{2}), \quad (70)$$

Aplicando os valores de  $J$  à equação ( 4 ) se obtém, em relação à linha Rayleigh que a primeira transição Raman se encontrará a uma distância  $6B\text{cm}^{-1}$  e as outras linhas estarão igualmente espaçadas, uma da outra, de  $4B\text{cm}^{-1}$ ; observe a Figura 16 abaixo.



**Figura 16** Representação (a) dos níveis de energia e (b) do espectro no Raman.

Para interpretar corretamente os espectros determinam-se os níveis de energia e transições permitidas, considerando as propriedades de simetria das funções de onda envolvidas. Dada as funções de onda total, na aproximação de Born-Oppenheimer

$$\Psi_T = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r \cdot \Psi_s \quad (71)$$

onde os índices  $e, v, r$  e  $s$  caracterizam, respectivamente, as funções de onda eletrônica, vibracional, rotacional e de spin nuclear. Para moléculas diatômicas heteronucleares, podemos desprezar a  $\Psi_s$  por ser irrelevante considerar o princípio de Pauli, como consequência todos os níveis rotacionais serão permitidos.

Invertendo-se as coordenadas cartesianas de todas as partículas o hamiltoniano da molécula deve permanecer inalterado e, como a função de onda vibracional ( $\Psi_v$ ) depende somente do quadrado da distância entre os núcleos, ela pode ser desconsiderada. Para a  $\Psi_e$  a rotação só inverte a coordenada na direção do eixo de rotação, podendo ser função par (se  $\Psi_e$  permanecer inalterada) ou função ímpar (se  $\Psi_e$  trocar de sinal). Portanto, o produto das funções de onda rotacional ( $\Psi_r$ ) e eletrônica ( $\Psi_e$ ) determinará o sinal da função de onda total ( $\Psi_T$ ). Para estados eletrônicos pares,  $\Psi_T$  será positiva para  $J$  par e negativa para  $J$  ímpar. Para estados eletrônicos ímpares,  $\Psi_T$  será positiva para  $J$  ímpar e negativa para  $J$  par, como está resumido na Tabela 2.

**Tabela 2** Quadro explicativo sobre os sinais de  $\Psi_T$ .

$\Psi_T$	$\Psi_e$		$J$	
	Par	Ímpar	Par	Ímpar
+	X		X	
		X		X
-	X			X
		X	X	

Com isso pode-se observar que para o infravermelho só serão permitidas as transições entre os níveis positivo e negativo, o que está de acordo com a regra  $\Delta J = \pm 1$ . No Raman só serão permitidas as transições entre os níveis positivo com positivo e negativo com negativo, que está de acordo com a regra  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

## 2.4 ELIPSOMETRIA

Elipsometria é um método capaz de mensurar os parâmetros de Stokes para uma onda eletromagnética. Os parâmetros de Stokes descrevem o estado de polarização da radiação eletromagnética. Eles foram definidos por Sir George Gabriel Stokes em 1852, que apresentou cálculos que foram capazes de caracterizar qualquer estado de polarização de uma onda eletromagnética através de quatro observáveis descritos na Tabela 3. Abaixo será mostrado de forma simplificada como obter os parâmetros de Stokes experimentalmente<sup>8</sup>.

**Tabela 3** Parâmetros de Stokes.

Parâmetros de Stokes	O que representam
$S_0$	Intensidade total da luz
$S_1$	Quantidade de luz polarizada linearmente na direção horizontal ou vertical
$S_2$	Quantidade de luz polarizada linearmente rotacionada de $+45^\circ$ ou $-45^\circ$
$S_3$	Quantidade de luz polarizada circularmente à direita ou à esquerda

Considere um par de ondas planas e, sem perder generalidade, propagando no eixo  $z$  tal que em  $z = 0$  são dadas por:

$$E_x(t) = E_{0x}(t) \cos(wt + \delta_x(t)) \quad (72)$$

$$E_y(t) = E_{0y}(t) \cos(wt + \delta_y(t)) \quad (73)$$

nas quais  $E_{0x}(t)$  e  $E_{0y}(t)$  são as amplitudes,  $\delta_x(t)$  e  $\delta_y(t)$  são as diferenças de fase,  $w$  é a freqüência angular,  $t$  o tempo e os índices  $x$  e  $y$  representam as direções nos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente. Considerando as equações ( 72 ) e ( 73 ) calcula-se:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}^2 E_{0y}^2 \cos \delta)^2 = (2E_{0x}^2 E_{0y}^2 \sin \delta)^2 \quad (74)$$

sendo que  $\delta = \delta_y - \delta_x$ . A partir da equação ( 74 ), Stokes definiu os parâmetros:

$$S_0 = (E_{0x}^2 + E_{0y}^2) \quad (75)$$

$$S_1 = (E_{0x}^2 - E_{0y}^2) \quad (76)$$

$$S_2 = (2E_{0x}E_{0y} \cos \delta) \quad (77)$$

$$S_3 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta) \quad (78)$$

Portanto, substituindo estes valores na equação (74), tem-se:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (79)$$

O sinal de igualdade aplica-se para o caso em que a luz é completamente polarizada e o sinal de desigualdade quando a luz é parcialmente polarizada ou não polarizada.

Considerando a Figura 17, onde é mostrada uma elipse rotacionada representando o caso mais geral de polarização, ou seja, uma luz elipticamente polarizada, pode-se relacionar os parâmetros de Stokes com os parâmetros geométricos da elipse pelas seguintes equações:

$$\tan(2\psi) = \frac{S_2}{S_1} \quad (80)$$

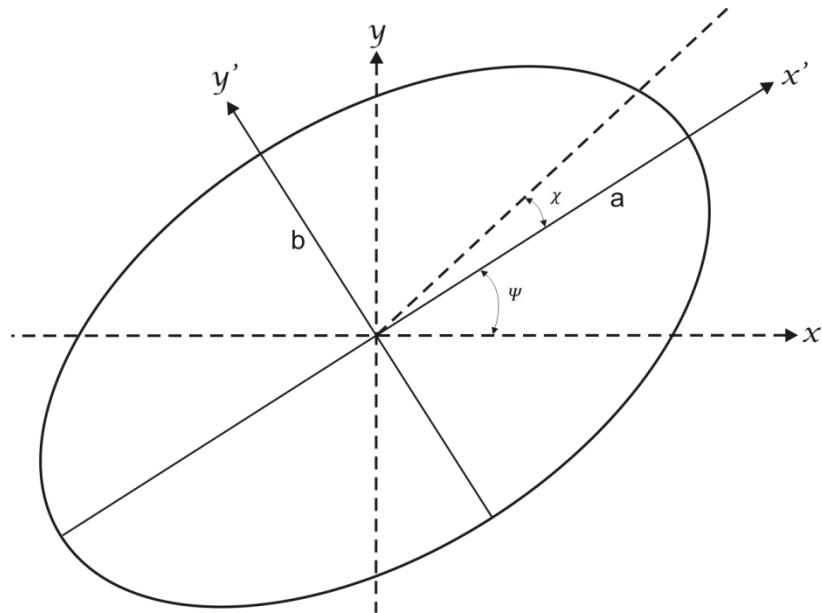
$$\sin(2\chi) = \frac{S_3}{S_0} \quad (81)$$

$$\tan \chi = \pm \frac{b}{a} \quad (82)$$

onde  $\psi$  é o ângulo de orientação e  $\chi$  é a *elipicidade* da elipse representados na Figura 17, os parâmetros  $a$  e  $b$  são os eixos da elipse. Adicionalmente, a obtenção dos parâmetros de Stokes permite descrever o grau de polarização  $P$ , da luz analisada, que por definição, é dado por:

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}{S_0} \quad (83)$$

onde  $I_{pol}$  é relacionada às componentes da luz polarizada e  $I_{tot}$  é a intensidade total do feixe. O valor  $P = 1$  corresponde à luz completamente polarizada,  $P = 0$  corresponde à luz não polarizada, e se  $0 < P < 1$  corresponde à luz parcialmente polarizada. O grau de polarização  $P$  não indica se polarização da luz é linear ou circular, apenas nos mostra o quanto à luz é polarizada.



**Figura 17** Representação de uma luz elipticamente polarizada.

Definindo as condições de contorno adequadas para as variáveis  $\delta$ ,  $E_{0x}$  e  $E_{0y}$ , pode-se encontrar os significados físicos para cada parâmetro de Stokes que estão descritos na Tabela 3. Eles estão representados na forma matricial, chamada de vetor de Stokes, na Tabela 4.<sup>19</sup>

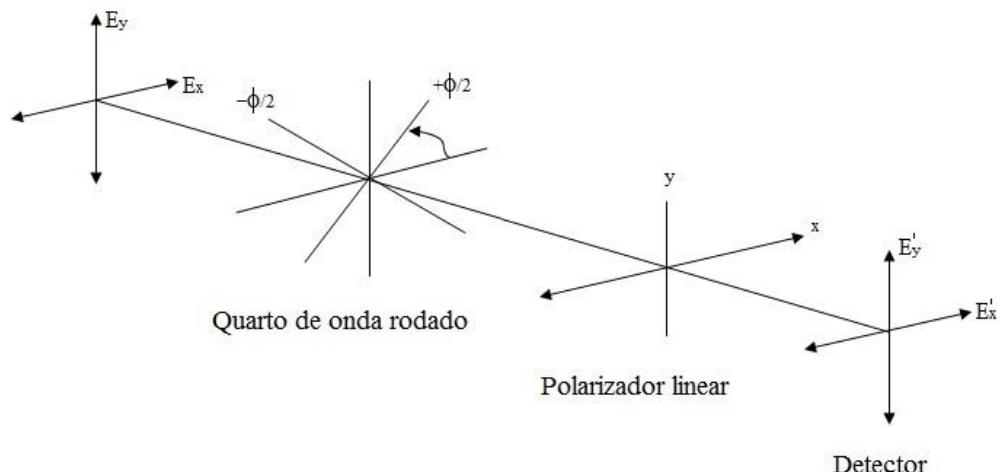
**Tabela 4** Parâmetros de Stokes na forma vetorial.

Vetor de Stokes	Luz polarizada horizontal ou vertical	Luz polarizada $+45^\circ$ e $-45^\circ$	Luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda
$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$

Para a luz linearmente polarizada na horizontal ou vertical,  $I_0$  vale:  $E_{0x}$  para luz polarizada horizontalmente e  $E_{0y}$  para luz polarizada verticalmente. Nas condições em que a intensidade das componentes são iguais e a diferença de fase entre elas vale:  $\delta = 0$  ou  $\delta = 180^\circ$ ; gera-se luz polarizada  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$ , respectivamente. No ultimo caso, se as intensidades das componentes são iguais, mas a diferença de fase é de  $+90^\circ$  ou  $-90^\circ$ , a luz é polarizada circularmente à direita ou à esquerda, respectivamente.

#### 2.4.1 COMO DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE OS PARÂMETROS DE STOKES

A Elipsometria fundamenta-se no fato de que um defasador quarto de onda pode ser utilizado para controlar a elipsidade e a orientação de um feixe de luz. Abaixo segue a configuração experimental para determinar os parâmetros de Stokes por série de Fourier.



**Figura 18** Configuração experimental da elipsometria de emissão.

Com isso é possível, então, modular a intensidade da luz em máximos e mínimos utilizando um quarto de onda e um analisador (polarizador de análise com eixo óptico fixo em uma direção).

Segue abaixo a matriz de Mueller de um quarto de onda:

$$M_c(90^\circ, 2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & \cos 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \end{pmatrix} \quad (84)$$

Sendo o vetor de Stokes  $S$  do feixe incidente dado por:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (85)$$

Fazendo o produto das equações ( 84 ) e ( 85 ), tem-se:

$$S' = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta \cos 2\theta + S_2 \sin^2 2\theta + S_3 \cos 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta - S_2 \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (86)$$

Considerando a equação ( 86 ) e multiplicando pela matriz de Mueller de um polarizador horizontal (não revisada neste trabalho) resulta na seguinte equação:<sup>19</sup>

$$S' = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (87)$$

da equação acima pode-se obter o valor da intensidade em função do ângulo  $\theta$ :

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \quad (88)$$

com algumas manipulações trigonométricas podemos reescrever a equação ( 88 ) da seguinte forma:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left( \left( S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos(4\theta) + \frac{S_2}{2} \sin(4\theta) - S_3 \sin(2\theta) \right) \quad (89)$$

definindo os parâmetros A, B, C e D como:

$$A = \left( S_0 + \frac{S_1}{2} \right) \quad (90)$$

$$B = \frac{S_1}{2} \quad (91)$$

$$C = \frac{S_2}{2} \quad (92)$$

$$D = S_3 \quad (93)$$

Obtemos a equação fundamental da elipsometria:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (A - B \sin(2\theta) + C \cos(4\theta) + D \sin(4\theta)) \quad (94)$$

é importante ressaltar que os parâmetros A, B, C e D serão calculados de forma única, por se tratar a equação ( 94 ) de uma série de Fourier truncada.<sup>19</sup> Após o cálculo desses parâmetros, é possível determinar os parâmetros de Stokes para o feixe de luz a ser analisado, com o auxílio do conjunto de equações ( 90 ), ( 91 ), ( 92 ) e ( 93 ).

#### 2.4.1.1 PROPRIEDADES ADICIONAIS DOS PARÂMETROS DE STOKES

A partir dos parâmetros de Stokes, do ângulo de orientação  $\psi$  – equação ( 80 ), a *elipicidade*  $\chi$  – equação ( 81 ), razão entre os eixos da elipse  $a$  e  $b$  – equação ( 82 ) e o grau de polarização  $P$  – equação ( 83 ) da luz analisada, é possível obter o fator de anisotropia linear  $r$  e o fator de assimetria  $g$ .

##### 2.4.1.1.1 ANISOTROPIA - R

O fator de anisotropia  $r$ , convencionalmente, é calculado por:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - GI_{\parallel,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2GI_{\parallel,\perp}} \quad (95)$$

onde  $I_{\parallel,\parallel}$  é a luz espalhada devido a excitação paralela e detectada com o polarizador paralelo à direção paralela e  $I_{\parallel,\perp}$  é a luz espalhada devido a excitação paralela e detectada com o polarizador perpendicular. Foi adotado o sistema de referência do laboratório onde a direção vertical é a paralela e a direção horizontal é a perpendicular. O fator

$$G = \frac{I_{\perp,\parallel}}{I_{\perp,\perp}} \quad (96)$$

da equação ( 95 ), onde  $I_{\perp,\parallel}$  é a luz espalhada devido a excitação paralela e detectada com o polarizador perpendicular e  $I_{\perp,\perp}$  é a luz espalhada devido a excitação perpendicular e detectada com o polarizador perpendicular, é o termo de correção devido aos elementos ópticos constituintes na análise das intensidades de luz. Como no caso do RaSE o analisador é fixo, não haverá esta necessidade, o que é uma vantagem diminuindo o número de medidas, além de ser obtido diretamente dos parâmetros de Stokes, como segue. Considere então uma luz incidente na amostra linearmente polarizada, a intensidade total será  $S_0$  e a diferença entre as intensidades de luz na vertical e horizontal será dada por  $S_I$ .<sup>20</sup> Após alguma manipulação algébrica, é facilmente mostrado que:

$$r_{EE} = \frac{-2 S_1/S_0}{3 + S_1/S_0} \quad (97)$$

Observe que, diferentemente da expressão convencional – equação ( 95 ) - que varia de -1 a 1, a nova formulação na equação ( 97 ) tem valores de  $r_{EE}$  entre -1/2 a 1.

#### 2.4.1.1.2 ASSIMETRIA - G

O fator de assimetria  $g$  é definido por:

$$g = -2 \frac{I^D - I^E}{I^D + I^E} \quad (98)$$

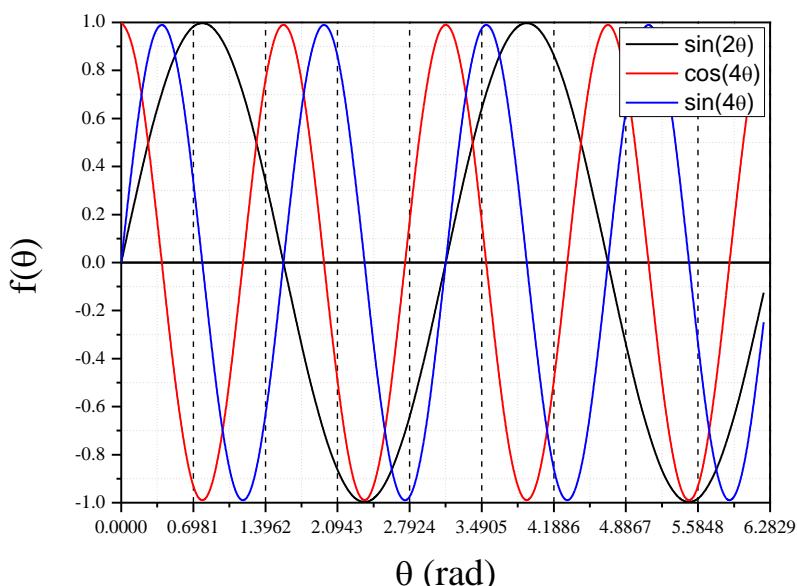
onde  $I^D$  e  $I^E$  são as intensidades de luz espalhada com excitação de luz circularmente polarizadas à direita (D) e à esquerda (E), que se relaciona com o

parâmetro  $\Delta$ , diferença de luz circular espalhada, como  $\Delta = -(g/2)$ . Entretanto, na nova formulação, este parâmetro será obtido a partir da determinação dos parâmetros de Stokes, equação ( 88 ), da luz espalhada com excitação polarizada linearmente. Uma vez que podemos decompor uma luz linearmente polarizada como a soma de duas luzes com polarização circular à direita e à esquerda. Assim, o parâmetro de Stokes  $S_3$  representa exatamente a diferença  $I^D - I^E$  e o parâmetro  $S_0$  a soma das intensidades  $I^D + I^E$ . E, portanto, o parâmetro  $g$  será dado por:<sup>21</sup>

$$g = 2 \frac{S_3}{S_0} \quad (99)$$

## 2.4.2 MEDIDA DE 9 PONTOS

Observando a equação fundamental da elipsometria (equação ( 94 )) notamos que ela é constituída de funções senos e cossenos e uma parte constante, como queremos descobrir qual o número mínimo de pontos a serem medidos no experimento de elipsometria, construímos os gráficos das funções  $\sin(2\theta)$ ,  $\cos(4\theta)$  e  $\sin(4\theta)$  que são os termos presentes na equação fundamental.<sup>22</sup> A Figura 19 apresenta o gráfico dessas funções.



**Figura 19** Gráficos das funções  $\sin(2\theta)$ ,  $\cos(4\theta)$  e  $\sin(4\theta)$ , as linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de  $40^\circ$ .

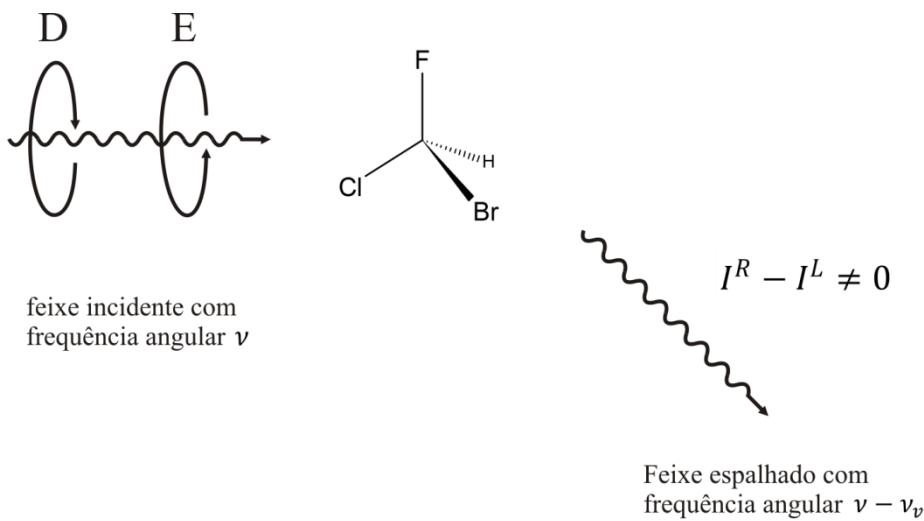
As funções podem se combinar de 8 maneiras diferentes, devido a periodicidade das funções senos e cossenos. Com isso, a função  $I(\theta)$  deverá ser calculada com os resultados das medidas em pontos que representam essas combinações possíveis. Analisando a Figura 19 observamos que se fizermos medidas com passos de  $40^\circ$ , ou seja, medir a  $0^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $80^\circ$ , ...,  $320^\circ$  conseguiremos reproduzir todas as combinações possíveis entre as funções  $\sin(2\theta)$ ,  $\cos(4\theta)$  e  $\sin(4\theta)$ . Portanto as medidas de elipsometria podem ser realizadas utilizando 9 pontos.<sup>ii</sup>

---

<sup>ii</sup> A comprovação da Elipsometria utilizando 9 pontos está discrita na referência [22].

## 2.5 ATIVIDADE ÓPTICA RAMAN (ROA)

O químico inglês Laurence Barron (1944- ) em 1973 foi o primeiro a observar atividade óptica vibracional em moléculas quirais na fase líquida usando a técnica ROA. A técnica ROA quantifica a atividade óptica vibracional através da medida de uma pequena diferença na intensidade do espalhamento Raman para moléculas quirais na incidência de luz laser polarizada circularmente à direita e à esquerda, como pode ser visto na Figura 20.<sup>23</sup> O espectro ROA de uma vasta gama de biomoléculas em solução aquosa agora pode ser medido rotineiramente. Por causa da sua sensibilidade aos elementos quirais da estrutura biomolecular, ROA fornece novas informações sobre a solução da estrutura e da dinâmica, complementares às fornecidas pelas técnicas espectroscópicas convencionais.<sup>23</sup> Este capítulo fornece uma breve introdução a teoria da espectroscopia ROA e suas aplicações.



**Figura 20** Esquema básico do experimento ROA, onde se incide luz circularmente polarizada à direita e à esquerda em uma molécula quiral, e o feixe sai espalhado com frequência angular  $\nu - \nu_v$ .

### 2.5.1 OS TENSORES DE ATIVIDADE ÓPTICA

Os efeitos de polarização surgem nas interferências das ondas eletromagnéticas cujas amplitudes são proporcionais ao tensor polarizabilidade dipolo elétrico  $\tilde{\alpha}$  e aos

tensores polarizabilidade  $\tilde{\mathbf{G}}$  e  $\tilde{\mathbf{A}}$ , onde o til em cima das letras significa que são quantidades complexas. O tensor  $\tilde{\alpha}$  contem dois momentos de transição dipolo elétrico ( $\vec{\mu}$ ),  $\tilde{\mathbf{G}}$  contem um momento de transição dipolo elétrico e um dipolo magnético ( $\vec{m}$ ) e  $\tilde{\mathbf{A}}$  contem um momento de transição dipolo elétrico e um de quadrupolo elétrico ( $\vec{\Theta}$ )<sup>24</sup>.

### 2.5.1.1A POLARIZABILIDADE DE TRANSIÇÃO RAMAN

Um campo eletromagnético induz a oscilação dos momentos de multipolos elétricos e magnéticos de uma molécula, esses momentos se relacionam com as componentes deste campo eletromagnético através das propriedades dos tensores moleculares que são funções da frequência. Como é um campo dinâmico não podemos utilizar os autovalores de energia para obter o momento estático induzido e, consequentemente, a polarizabilidade estática. Como alternativa usa-se os valores esperados, estes sim ainda são definidos num campo dinâmico. Para encontrar estes valores esperados dos operadores momento de multipolo, utiliza-se as funções de onda perturbadas pelo campo eletromagnético, essas funções são obtidas resolvendo a equação de Schrodinger dependente do tempo

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \psi = V \psi \quad (100)$$

onde  $H$  é a Hamiltoniana molecular não perturbada e  $V$  é um potencial de interação dinâmica.

Assumindo que a solução, quando a autofunção não degenerada estacionária pode ser escrita como:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} e^{-i\omega_n t} \quad (101)$$

de um sistema não perturbado é exposto a uma pequena perturbação harmônica de frequência angular  $\omega$  para um campo eletromagnético, a correspondente autofunção perturbada pode ser escrita na forma:<sup>5</sup>

$$\psi'_n = \left\{ \psi_n^{(0)} + \sum_{j \neq n} \left[ \frac{\langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)} (\tilde{E}_\beta)_0 + \frac{\langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)} (\tilde{E}_\beta^*)_0 + \frac{\langle j | \hat{m}_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)} (\tilde{B}_\beta)_0 \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle j | \hat{m}_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)} (\tilde{B}_\beta^*)_0 + \frac{\langle j | \hat{\Theta}_{\beta\gamma} | n \rangle}{6\hbar(\omega_{jn} - \omega)} (\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle j | \hat{\Theta}_{\beta\gamma} | n \rangle}{6\hbar(\omega_{jn} + \omega)} (\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots \right] \psi_j^{(0)} \right\} e^{-i\omega_n t} \quad (102)$$

onde o til (~) representa uma quantidade complexa, um circunflexo (^) indica um operador da mecânica quântica,  $|j\rangle$  representa um estado molecular excitado intermediário,  $\omega$  é a frequência angular da onda eletromagnética incidente,  $\omega_{jn}$  são frequências de transição natural entre os estados moleculares  $j$  e  $n$ ,  $\mu_\beta$ ,  $m_\beta$  e  $\Theta_{\beta\gamma}$  são respectivamente o momento dipolo elétrico, o momento dipolo magnético e o momento quadrupolo elétrico (e serão definidos mais a frente no capítulo) e os subíndices gregos são usados para referenciar a direção da molécula no plano cartesiano. Na equação (102) o primeiro termo satisfaz a equação (100) na ausência de  $V$  e os outros termos são relacionados a perturbação harmônica de primeira ordem.

O momento de transição do dipolo elétrico é:<sup>25,26</sup>

$$(\mu_\alpha)_{mn} = \langle m' | \hat{\mu}_\alpha | n' \rangle + \langle m' | \hat{\mu}_\alpha | n' \rangle^* \quad (103)$$

Utiliza-se as funções de onda perturbadas na forma da equação (102) para escrever o momento de transição do dipolo elétrico como:

$$(\mu_\alpha)_{mn} = \langle m | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \\ + \frac{1}{2\hbar} \sum_{j \neq n} \left[ \frac{\langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle}{\omega_{jn} - \omega} \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} \right. \\ \left. + \frac{\langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle}{\omega_{jn} + \omega} \tilde{E}_\beta^{(0)*} e^{i(\omega + \omega_{mn})t} \right] \\ + \frac{1}{2\hbar} \sum_{j \neq m} \left[ \frac{\langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle}{\omega_{jm} - \omega} \tilde{E}_\beta^{(0)*} e^{i(\omega + \omega_{mn})t} \right. \\ \left. + \frac{\langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle}{\omega_{jm} + \omega} \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} \right] + \text{complexo conjugado} \quad (104)$$

onde  $\omega_n$  é a frequência do estado inicial da molécula,  $\omega_m$  é a frequência do estado final da molécula.  $|n\rangle$  e  $|m\rangle$  são os estados iniciais e finais da molécula, respectivamente.

O primeiro termo é o momento de transição que descreve a geração espontânea de frequência  $\omega_{nm}$  quando a molécula se encontra inicialmente em um estado excitado com  $\omega_n > \omega_m$  e pode ser reescrito como:

$$\langle m | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} + \text{complexo conjugado} = \langle m | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle e^{-i\omega_{nm}t} + \langle m | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle^* e^{i\omega_{nm}t} \quad (105)$$

pois  $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ .

Os termos restantes dividem-se em dois tipos, um que descreve a emissão induzida  $(\omega_n - \omega) < \omega_m$  que não será discutido neste trabalho. O outro termo é o  $(\omega + \omega_n) > \omega_m$ , que descreve o espalhamento Raman convencional. Como o espalhamento Stokes trata de uma transição de um nível menor para um maior nível de energia molecular, tem-se que  $(\omega - \omega_{mn}) < \omega$ , ou seja,  $\omega_m > \omega_n$ . Para o espalhamento anti-Stokes que trata uma transição de um nível mais alto para um nível mais baixo de energia molecular, de modo que  $(\omega - \omega_{mn}) > \omega$ , então  $\omega_n > \omega_m$ . Consequentemente os termos na equação (104) que correspondem ao espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes são:

$$(\mu_\alpha)_{mn} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{\langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle}{\omega_{jm} + \omega} \right] \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} + \text{complexo conjugado} \quad (106)$$

Para simplificar a matemática, utiliza-se  $j \neq m$  e  $n$  e usando a relação:

$$\begin{aligned} \omega_{jm} \langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle + \omega_{jn} \langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle \\ = \frac{1}{2} (\omega_{jm} + \omega_{jn}) (\langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle + \langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle) \\ + \frac{1}{2} (\omega_{mn}) (\langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle - \langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle), \end{aligned} \quad (107)$$

Reescreve-se a equação (106):

$$\begin{aligned} (\mu_\alpha)_{mn} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{(\omega_{jm} + \omega) \langle m | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | n \rangle + (\omega_{jn} - \omega) \langle m | \hat{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle}{(\omega_{jn} - \omega)(\omega_{jm} + \omega)} \right] \\ \times \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (108)$$

Aplicando a distributiva no numerador, substitui-se a equação (107), o que resulta em:

$$\begin{aligned}
(\mu_\alpha)_{mn} = & \frac{1}{2\hbar} \sum_{j \neq m,n} \frac{1/2}{(\omega_{jn} - \omega)(\omega_{jm} + \omega)} [(\omega_{jm} + \omega_{jn})(\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\beta|n\rangle \\
& + \langle m|\hat{\mu}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle) \\
& + (2\omega + \omega_{mn})(\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\beta|n\rangle - \langle m|\hat{\mu}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle)] \\
& \times \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t} + \text{complexo conjugado} .
\end{aligned} \tag{109}$$

Introduzindo a versão complexa do momento do dipolo elétrico de transição:<sup>5</sup>

$$(\tilde{\mu}_\alpha)_{mn} = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i(\omega - \omega_{mn})t}, \tag{110}$$

e relembrando as propriedades de números complexos:

$$\begin{aligned}
\tilde{A} + A^* &= 2\text{Re}(A) \\
\tilde{A} - A^* &= 2\text{Im}(A)
\end{aligned} \tag{111}$$

onde  $\tilde{A}$  é um numero complexo qualquer e  $A^*$  é seu conjugado complexo.

Aplica-se a propriedade (111) na equação (109) e substitui o resultando na equação (110). Pode-se agora escrever a polarizabilidade de transição complexa:<sup>5</sup>

$$(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{\langle m|\hat{\mu}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega} \right] \tag{112}$$

Tem-se também que considerar fenômenos de ressonância, para isso incorpora-se a equação (112) o termo  $i\Gamma_j$ , onde  $\Gamma_j$  é a largura de banda do j-ésimo estado excitado, este termo é complexo para permitir que os estados excitados possuam largura de energia finitas, portanto a polarizabilidade de transição complexa pode ser reescrita como:<sup>27</sup>

$$(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega + i\Gamma_j} + \frac{\langle m|\hat{\mu}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega + i\Gamma_j} \right] \tag{113}$$

Fisicamente o termo  $\Gamma_j$  pode ser relacionado aos processos de relaxação homogênea do sistema devido as variações do ambiente químico em termo do modo

vibracional  $j$ . Em analogia a um oscilador harmônico se trata do termo de atrito, ou seja, do amortecimento do sistema real.

### 2.5.1.2 DEFININDO OS TENSORES

Pode-se substituir o operador dipolo elétrico pelos operadores dipolo magnético e quadrupolo elétrico de forma que se pode definir o tensor de transição ROA correspondente.<sup>28,29</sup> A Tabela 5 abaixo resume estas substituições e explica as conversões.

**Tabela 5** Relações de conversão

Se substituir	$(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}$ Torna-se
$\hat{\mu}_\beta \rightarrow \hat{m}_\beta$	$(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$
$\hat{\mu}_\alpha \rightarrow \hat{m}_\alpha$	$(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$
$\hat{\mu}_\beta \rightarrow \hat{\Theta}_{\beta\gamma}$	$(\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma})_{mn}$
$\hat{\mu}_\alpha \rightarrow \hat{\Theta}_{\alpha\beta}$	$(\tilde{A}_{\gamma,\alpha\beta})_{mn}$
$\hat{\mu}_\beta \rightarrow \hat{\mu}_\gamma$	$(\tilde{A}_{\gamma,\alpha\beta})_{mn}$

Portanto, tem-se as seguintes definições:

$$(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{m}_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega + i\Gamma_j} + \frac{\langle m|\hat{m}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega + i\Gamma_j} \right] \quad (114)$$

$$(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{m}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega + i\Gamma_j} + \frac{\langle m|\hat{\mu}_\beta|j\rangle\langle j|\hat{m}_\alpha|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega + i\Gamma_j} \right] \quad (115)$$

$$(\tilde{A}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{\mu}_\alpha|j\rangle\langle j|\hat{\Theta}_{\beta\gamma}|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega + i\Gamma_j} + \frac{\langle m|\hat{\Theta}_{\beta\gamma}|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega + i\Gamma_j} \right] \quad (116)$$

$$(\tilde{A}_{\alpha\beta})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq m,n} \left[ \frac{\langle m|\hat{\Theta}_{\alpha\beta}|j\rangle\langle j|\hat{\mu}_\gamma|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega + i\Gamma_j} + \frac{\langle m|\hat{\mu}_\gamma|j\rangle\langle j|\hat{\Theta}_{\alpha\beta}|n\rangle}{\omega_{jm} + \omega + i\Gamma_j} \right] \quad (117)$$

onde  $(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}$  é o componente cartesiano correspondente a transição dipolo-elétrico-dipolo-elétrico do tensor polarizabilidade Raman,  $(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$  e  $(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$  são os correspondentes cartesianos da transição dipolo-elétrico-dipolo-magnético dos tensores

atividade óptica e  $(\tilde{A}_{\alpha\beta})_{mn}$  e  $(\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta})_{mn}$  são os correspondentes cartesianos da transição dipolo-elétrico-quadrupolo-elétrico dos tensores atividade óptica. Os tensores  $(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$  e  $(\tilde{A}_{\alpha\beta})_{mn}$  simbolizam as oscilações do momento de dipolo elétrico induzido proveniente das transições dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico das moléculas. Os tensores  $(\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}$  e  $(\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta})_{mn}$  se referem às oscilações do momento de dipolo-magnético induzido e quadrupolo-elétrico respectivamente, decorrentes das transições iniciais do dipolo-elétrico da molécula.

Defini-se agora os operadores já citados no capítulo, estes são uma somatória em todas as partículas  $k$  com massa  $m_k$  e unidade de carga  $e_k$ :<sup>5,24,30</sup>

$$\hat{\mu}_\alpha = \sum_k e_k r_{k\alpha}, \quad (118)$$

$$\hat{m}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_k \frac{e_k}{m_k} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} r_{k\beta} p_{k\gamma}, \quad (119)$$

$$\hat{\Theta}_{\alpha\beta} = \sum_k e_k (3r_{k\alpha} r_{k\beta} - r_k^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (120)$$

onde  $r_k$  e  $p_k$  são respectivamente, os vetores posição e momento linear da  $k$ -ésima partícula.  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  é um símbolo de permutação, também conhecido como Levi-Civitá e representa um tensor de terceira ordem de unidade antissimétrica e  $\delta_{\alpha\beta}$  é um delta de Kronecker e caracteriza um tensor de segunda ordem de unidade simétrica.

As intensidades Raman e ROA dependem de certas combinações de produtos de tensores, estes tensores já foram definidos nas equações (113) a (117) e seus produtos estão definidos abaixo:<sup>5,28,29</sup>

$$\alpha_0 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn} (\tilde{\alpha}_{\beta\beta}^*)_{mn}, \quad (121)$$

$$\alpha_1 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}^*)_{mn}, \quad (122)$$

$$\alpha_2 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{\alpha}_{\beta\alpha}^*)_{mn}, \quad (123)$$

$$\tilde{G}_0 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn} (\tilde{G}_{\beta\beta}^*)_{mn}, \quad (124)$$

$$\tilde{G}_1 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{G}_{\alpha\beta}^*)_{mn}, \quad (125)$$

$$\tilde{G}_2 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{G}_{\beta\alpha}^*)_{mn}, \quad (126)$$

$$\tilde{G}_0 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn} (\tilde{G}_{\beta\beta}^*)_{mn}, \quad (127)$$

$$\tilde{G}_1 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{G}_{\alpha\beta}^*)_{mn}, \quad (128)$$

$$\tilde{G}_2 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{G}_{\beta\alpha}^*)_{mn}, \quad (129)$$

$$\tilde{A}_1 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{A}_{\gamma,\delta\beta}^*)_{mn}, \quad (130)$$

$$\tilde{A}_2 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{\alpha}_{\beta\alpha})_{mn} (\tilde{A}_{\gamma,\delta\beta}^*)_{mn}, \quad (131)$$

$$\tilde{A}_3 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{A}_{\delta,\gamma\delta}^*)_{mn}, \quad (132)$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_1 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\beta\delta} (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma,\delta\beta}^*)_{mn}, \quad (133)$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_2 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{\alpha}_{\beta\alpha})_{mn} (\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma,\delta\beta}^*)_{mn}, \quad (134)$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_3 = \frac{1}{3} i\omega \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn} (\tilde{\mathcal{A}}_{\delta,\gamma\delta}^*)_{mn}, \quad (135)$$

Define-se também os tensores isotrópicos e anisotrópicos invariantes<sup>iii</sup>: <sup>5,27,30</sup>

$$\alpha^2 = \frac{1}{9} \text{Re} \left[ (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn}^s (\tilde{\alpha}_{\beta\beta})_{mn}^{s*} \right], \quad (136)$$

$$\beta_s(\tilde{\alpha})^2 = \frac{1}{2} \text{Re} \left[ 3(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^s (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^{s*} - (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn}^s (\tilde{\alpha}_{\beta\beta})_{mn}^{s*} \right], \quad (137)$$

---

<sup>iii</sup> Foram definidos somente os tensores necessários para o cálculo das intensidades, para consultar o restante dos tensores pode-se verificar as referências [5], [27] e [30].

$$\beta_a(\tilde{\alpha})^2 = \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left[ 3(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^a (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^{a*} \right], \quad (138)$$

$$(\alpha G)' = \frac{1}{9} \operatorname{Re} \left[ 3(\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn}^s (\tilde{G}_{\beta\beta})_{mn}^{s*} \right], \quad (139)$$

$$\beta'_s(\tilde{G})^2 = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[ 3(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^s (\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}^{s*} - (\tilde{\alpha}_{\alpha\alpha})_{mn}^s (\tilde{G}_{\beta\beta})_{mn}^{s*} \right], \quad (140)$$

$$\beta'_a(\tilde{G})^2 = \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left[ 3(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^a (\tilde{G}_{\alpha\beta})_{mn}^{a*} \right], \quad (141)$$

$$\beta'_s(\tilde{A})^2 = \frac{1}{2} \omega \operatorname{Re} \left\{ i(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^s \left[ \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{A}_{\gamma,\delta\beta})_{mn}^* \right]^s \right\}, \quad (142)$$

$$\beta'_a(\tilde{A})^2 = \frac{1}{2} \omega \operatorname{Re} \left( i(\tilde{\alpha}_{\alpha\beta})_{mn}^a \left\{ \left[ \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{A}_{\gamma,\delta\beta})_{mn}^* \right]^a + \left[ \epsilon_{\alpha\gamma\delta} (\tilde{A}_{\delta,\gamma\beta})_{mn}^* \right]^a \right\} \right), \quad (143)$$

### 2.5.1.3 ESPALHAMENTO MOLECULAR DA RADIAÇÃO POLARIZADA

Considere um campo elétrico de espalhamento ( $\tilde{E}_\alpha^d$ ), ou seja, o campo elétrico detectado. A distância entre o ponto de detecção e a sua origem é  $R$  e este é muito maior do que o comprimento de onda da radiação incidente, e ele é escrito como:<sup>5</sup>

$$E_\alpha^d = \frac{\omega^2 \mu_0}{4\pi R} \exp \left[ i\omega \left( \frac{R}{c} - t \right) \right] \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{E}_\beta^i, \quad (144)$$

onde  $\tilde{E}_\beta^i$  é o campo elétrico incidente complexo,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética e  $c$  é a velocidade da luz.

Sabe-se que a intensidade é o quadrado do módulo do campo magnético, portanto a intensidade de radiação espalhada dependente da radiação incidente e da espalhada é:<sup>30</sup>

$$I(\tilde{e}^{d*}, \tilde{e}^i) = |\tilde{e}_\alpha^{d*} \tilde{E}_\alpha^d|^2, \quad (145)$$

substituindo a equação (144) em (145) e usando a relação  $\tilde{E}_\beta^i = \tilde{E}^{(0)} \tilde{e}_\beta^i$ , tem-se:

$$I(\tilde{e}^{d*}, \tilde{e}^i) = 90K |\tilde{e}_\alpha^{d*} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{e}_\beta^i|^2, \quad (146)$$

onde  $\mathbf{k}$  é uma equação vetorial da propagação de polarização<sup>iv</sup> para todas as medidas de ROA e seu valor é:

$$\mathbf{k} = \frac{1}{90} \left( \frac{\omega^2 \mu_0 E^{(0)}}{4\pi R} \right)^2, \quad (147)$$

e  $\tilde{\alpha}$  é o tensor espalhamento:<sup>30</sup>

$$\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{1}{c} \left[ \epsilon_{\gamma\delta\beta} n_\delta^i \tilde{G}_{\alpha\gamma} + \epsilon_{\gamma\delta\alpha} n_\delta^d \tilde{G}_{\gamma\beta} + \frac{1}{3} i\omega (n_\gamma^i \tilde{A}_{\alpha,\gamma\beta} - n_\gamma^d \tilde{A}_{\beta,\gamma\alpha}) \right], \quad (148)$$

onde  $\mathbf{n}^i$  e  $\mathbf{n}^d$  são vetores unitários da radiação incidente e espalhada, respectivamente. Substituindo (148) em (146) temos:

$$\begin{aligned} I(\tilde{e}^{d*}, \tilde{e}^i) = 90K & \left\{ \tilde{e}_A^{d*} \tilde{e}_B^i \tilde{e}_C^d \tilde{e}_D^{i*} l_{A\alpha} l_{B\beta} l_{C\gamma} l_{D\delta} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\alpha}_{\gamma\delta}^* \right. \\ & + \frac{2}{c} \text{Im} \left\{ \tilde{e}_A^{d*} \tilde{e}_B^i \tilde{e}_C^d \tilde{e}_E^{i*} \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \left[ n_D^i \left( i\epsilon_{\rho\delta\epsilon} \tilde{G}_{\gamma\rho}^* + \frac{1}{3} \omega \tilde{A}_{\gamma,\delta\epsilon}^* \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + n_D^d \left( i\epsilon_{\rho\delta\gamma} \tilde{G}_{\rho\epsilon}^* + \frac{1}{3} \omega \tilde{A}_{\epsilon,\delta\gamma}^* \right) \right] \right\} l_{A\alpha} l_{B\beta} l_{C\gamma} l_{D\delta} l_{E\epsilon} \right\}, \end{aligned} \quad (149)$$

Onde os subíndices  $A, B, C, D$  e  $E$  são usado para representar os eixos fixos no espaço e os subíndices  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  e  $\epsilon$  são usados para representar os eixos fixos da molécula.  $l_{A\alpha}, l_{B\beta}, l_{C\gamma}, l_{D\delta}$  e  $l_{E\epsilon}$  são os cossenos diretores dos eixos fixos do espaço para os eixos fixos da molécula. Esta equação descreve a intensidade dispersa por um conjunto de moléculas, todas com uma orientação particular em relação ao eixo fixo do espaço definido nas coordenadas cartesianas.

## 2.5.1.4 INTENSIDADE ROA

A variação da intensidade entre dois estados de polarização rotulados 1 e 2 de uma molécula quiral pode ser escrito como:<sup>27</sup>

---

<sup>iv</sup> Foi definida e calculada previamente na referência [27]

$$\Delta I = I^{(1)} - I^{(2)} = \frac{6k}{c} \sum_{k=1}^{14} \operatorname{Im} \left[ \left( \tilde{P}_k^{(1)} - \tilde{P}_k^{(2)} \right) (-i \tilde{S}_k) \right], \quad (150)$$

$\tilde{P}_k$  são os produtos de vetores de propagação da polarização definidos como:<sup>5,27</sup>

$$\tilde{P}_1 = n^i \cdot (\tilde{e}^i \times \tilde{e}^{i*}), \quad \tilde{P}_8 = n^d \cdot (\tilde{e}^d \times \tilde{e}^{d*}), \quad (151)$$

$$\tilde{P}_2 = n^i \cdot (\tilde{e}^d \times \tilde{e}^{d*}), \quad \tilde{P}_9 = n^d \cdot (\tilde{e}^i \times \tilde{e}^{i*}), \quad (152)$$

$$\tilde{P}_3 = \tilde{e}^d \cdot (\tilde{e}^i \times \tilde{e}^{i*}) (n^i \cdot \tilde{e}^{d*}), \quad \tilde{P}_{10} = \tilde{e}^i \cdot (\tilde{e}^d \times \tilde{e}^{d*}) (n^d \cdot \tilde{e}^{i*}), \quad (153)$$

$$\tilde{P}_4 = \tilde{e}^d \cdot (n^i \times \tilde{e}^i) (\tilde{e}^{i*} \cdot \tilde{e}^{d*}), \quad \tilde{P}_{11} = \tilde{e}^{i*} \cdot (n^d \times \tilde{e}^{d*}) (\tilde{e}^d \cdot \tilde{e}^i), \quad (154)$$

$$\tilde{P}_5 = \tilde{e}^d \cdot (n^i \times \tilde{e}^{i*}) (\tilde{e}^i \cdot \tilde{e}^{d*}), \quad \tilde{P}_{12} = \tilde{e}^{i*} \cdot (n^d \times \tilde{e}^d) (\tilde{e}^{d*} \cdot \tilde{e}^i), \quad (155)$$

$$\tilde{P}_6 = \tilde{e}^{d*} \cdot (n^i \times \tilde{e}^i) (\tilde{e}^{i*} \cdot \tilde{e}^d), \quad \tilde{P}_{13} = \tilde{e}^i \cdot (n^d \times \tilde{e}^{d*}) (\tilde{e}^d \cdot \tilde{e}^{i*}), \quad (156)$$

$$\tilde{P}_7 = \tilde{e}^{d*} \cdot (n^i \times \tilde{e}^{i*}) (\tilde{e}^i \cdot \tilde{e}^d), \quad \tilde{P}_{14} = \tilde{e}^i \cdot (n^d \times \tilde{e}^d) (\tilde{e}^{d*} \cdot \tilde{e}^{i*}), \quad (157)$$

$$\tilde{P}_{15} = |\tilde{e}^d \cdot \tilde{e}^i|^2, \quad \tilde{P}_{16} = |\tilde{e}^{d*} \cdot \tilde{e}^i|^2. \quad (158)$$

onde  $n^i$  e  $n^d$  são os vetores de propagação incidente e espalhado, e  $\tilde{e}^i$  e  $\tilde{e}^d$  são os vetores de polarização complexos correspondentes.

Os  $\tilde{S}_k$  são as combinações primitivas dos produtos entre os tensores complexos da atividade óptica e polarizabilidade, e são definidos como:<sup>5,27</sup>

$$\tilde{S}_1 = 2\tilde{G}_1, \quad \tilde{S}_8 = -2\tilde{G}_1, \quad (159)$$

$$\tilde{S}_2 = \tilde{G}_0 - \tilde{G}_2 - \tilde{A}_1, \quad \tilde{S}_9 = -\tilde{G}_0 + \tilde{G}_2 - \tilde{A}_2, \quad (160)$$

$$\tilde{S}_3 = -\tilde{G}_0 + \tilde{G}_1 - \tilde{G}_2 - \tilde{A}_2 + \tilde{A}_3, \quad \tilde{S}_{10} = \tilde{G}_0 - 2\tilde{G}_1 + \tilde{G}_2 - \tilde{A}_1 - \tilde{A}_3, \quad (161)$$

$$\tilde{S}_4 = -\tilde{G}_0 + \tilde{G}_1 + \tilde{A}_2, \quad \tilde{S}_{11} = -\tilde{G}_0 + \tilde{G}_1 - \tilde{A}_1, \quad (162)$$

$$\tilde{S}_5 = -2\tilde{G}_0, \quad \tilde{S}_{12} = -2\tilde{G}_0, \quad (163)$$

$$\tilde{S}_6 = \tilde{G}_1 - \tilde{G}_2 - \tilde{A}_3, \quad \tilde{S}_{13} = \tilde{G}_1 - \tilde{G}_2 - \tilde{A}_3, \quad (164)$$

$$\tilde{S}_7 = -2\tilde{G}_2, \quad \tilde{S}_{14} = -2\tilde{G}_2, \quad (165)$$

Pode-se dividir a equação (150) em duas, uma quando a luz incidente é circularmente polarizada ( $\Delta I_{CP}$ ) e a outra quando a luz é linearmente polarizada ( $\Delta I_{LP}$ ):

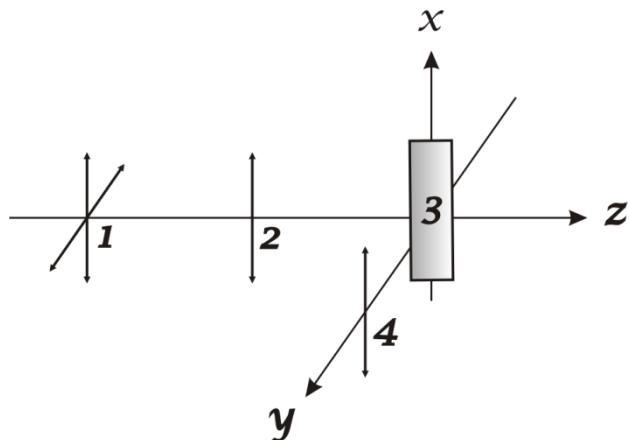
27

$$\Delta I_{CP} = \frac{12k}{c} \sum_{k=1}^{14} \text{Im}(\tilde{P}_k) \text{Im}(\tilde{S}_k), \quad (166)$$

$$\Delta I_{LP} = \frac{6k}{c} \sum_{k=1}^{14} \text{Im}(P_k^{(1)} - P_k^{(2)}) \text{Re}(-\tilde{S}_k). \quad (167)$$

Um aspecto interessante para se observar é que o  $\Delta I_{LP}$  tem uma completa dependência da parte real do produto entre os tensores polarizabilidade de transição e atividade óptica, em oposição ao  $\Delta I_{CP}$  que é dependente da parte imaginária.

Uma abordagem diferente do que a vista acima é a teoria das matrizes de Mueller utilizando os parâmetros de Stokes (ela está descrita nos capítulos anteriores). A Figura 21 abaixo mostra uma amostra quiral sendo irradiada com luz polarizada:



**Figura 21** Representação esquemática de uma amostra quiral sendo irradiada com luz polarizada. 1 - elemento óptico, 2 - vetor de Stokes associado a intensidade de radiação incidente, 3 - amostra quiral e 4 - vetor de Stokes associado ao estado de polarização da radiação espalhada.

onde o feixe incidente possui um vetor estado de polarização  $s_J^i$  e o feixe espalhado um vetor estado de polarização  $s_I^d$ . O elemento óptico pode ser representado por uma matriz de Mueller  $4 \times 4$  que é representada pelo símbolo  $M_{IJ}$ .<sup>5</sup> Assim a intensidade ROA para um conjunto de moléculas quirais e isotrópicas é dada por:

$$I = \frac{45}{2} K \sum_{I,J=0}^3 s_I^d \langle M_{IJ} \rangle s_J^i . \quad (168)$$

onde os *brackets* indicam uma média espacial isotrópica. A Tabela 3 pode ser consultada para a definição dos parâmetros de Stokes.

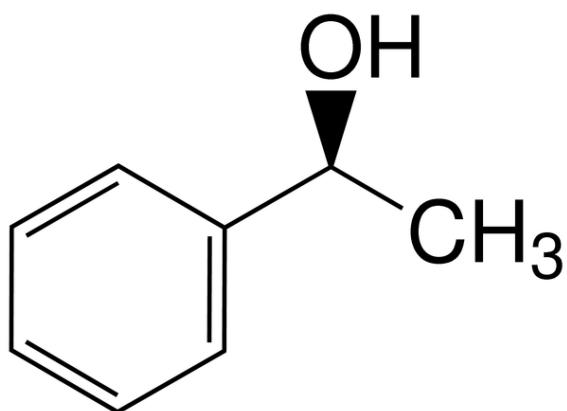
## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 (S)-(-)-1-FENILETANOL (1-PhEtOH)

Neste trabalho, como um dos objetivos é o de certificar os resultados da nova metodologia de Espectroscopia Raman por Elipsometria, utilizamos um material amplamente estudado na literatura<sup>31</sup>, como referência e corroborar nossos resultados. O material utilizado foi o álcool o (S)-(-)-1-feniletanol (1-PhEtOH) que é uma molécula quiral simples e sua estrutura química está ilustrada na Figura 22.



**Figura 22** Estrutura química do (S)-(-)-1-feniletanol (1-PhEtOH) - (S)-(-)-1-Phenylethanol CAS [1445-91-6](#). Sinônimos: (-)-Methyl phenyl carbinol, (S)-(-)- $\alpha$ -Methylbenzyl alcohol e (S)-(-)-sec-Phenylethyl alcohol).

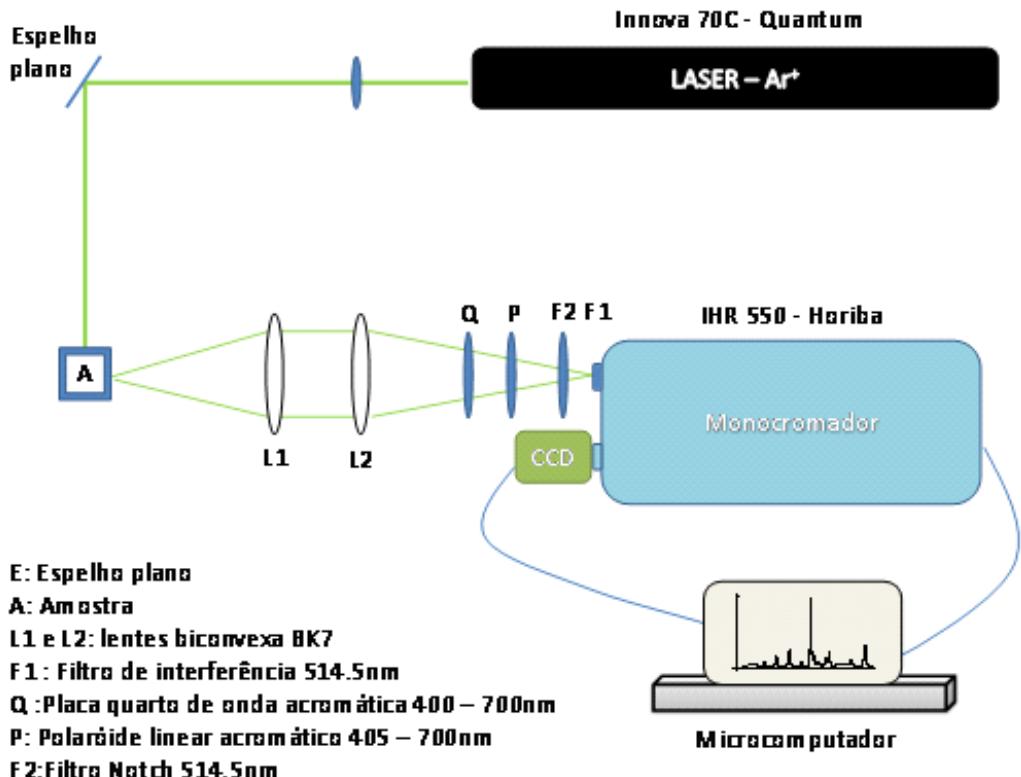
Este material foi adquirido da companhia Aldrich® CAS [1445-91-6](#). Suas propriedades básicas são: 1) Formula molecular: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, 2) Peso molecular: 122,1644, 3) Densidade: 1,013 g/cm<sup>3</sup>, 4) Ponto de fusão: 9-11°C, 5) Ponto de ebulição: 206,9°C a 760 mmHg, 6) Índice de refração: 1,1531, 7) ponto de inflamação: 91,2°C, 8) Solubilidade em água 20g/L (20°C) e 9) Atividade óptica:  $[\alpha]$  22/D -44,0°.

## **3.2 MÉTODOS**

O método a ser empregado neste trabalho para a obtenção do espectro ROA será a técnica de espectroscopia Raman por elipsometria. Para fins comparativos também faremos uma breve explanação sobre o funcionamento do espetrômetro que está no mercado conhecido como GUROAS<sup>9,32</sup> (Glasgow University Raman Optical Activity Spectrometer) que foi utilizado no trabalho do Kapitán e colaboradores<sup>31</sup> para aferir o espectro ROA do 1-PhEtOH, o qual servirá de comparação para ratificarmos os resultados da nossa técnica.

### **3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN POR ELIPSOMETRIA**

A Figura 23 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental da Espectroscopia Raman por Elipsometria (RaSE), onde foram utilizados lentes, filtros, polarizador linear, monocromador e detector CCD Especificamente, usou-se um laser de íons de Argônio Innova 70C da Coherent de 5 watts de potência no modo multilinha. No caminho óptico até o porta amostra (A), cubeta de quartzo de 1cm montada em um transladador xyz, foi inserido um filtro de interferência em 514.5 nm para eliminar as linhas de plasma do laser. A luz espalhada foi guiada por duas lentes biconvexa de foco de 200mm e diâmetro de 50mm através de uma placa quarto de onda acromática (C) montada em um goniômetro que pode girar de 0° a 360°. O polaroide acromático (P) foi fixado com seu eixo de polarização na direção vertical, referência do laboratório. Um filtro *notch* (514,5nm) foi inserido antes da entrada do monocromador (IHR550 – Horiba) para cortar o espalhamento Rayleigh, o que nos permite fazer medidas do deslocamento Raman acima de 200 cm<sup>-1</sup>. O sinal de espalhamento de luz foi detectado por uma câmara CCD e analisado por um microcomputador que também controlava o sistema. A intensidade é obtida pelo espectrofotômetro para cada passo angular do goniômetro e gravada através do sistema de aquisição de dados acoplado ao espectrofotômetro.



**Figura 23** Diagrama esquemático do aparato experimental da Espectroscopia Raman por Elipsometria

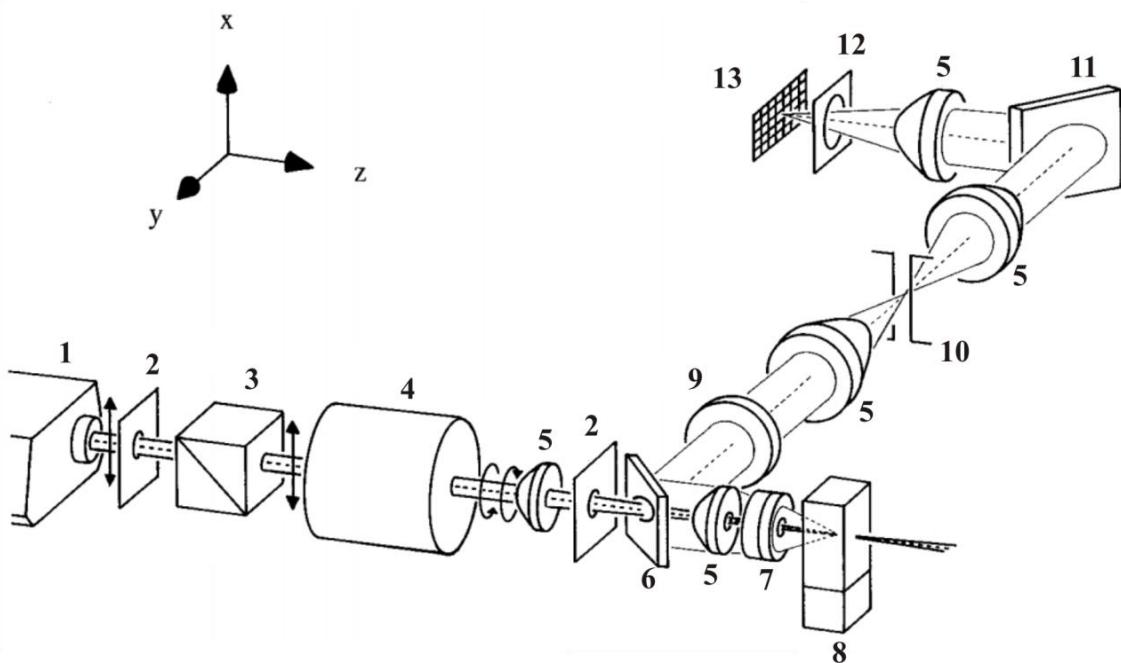
A medida do sinal ROA é realizada da seguinte maneira: incidi-se luz linearmente polarizada na amostra e obtém-se a intensidade do espalhamento Raman da amostra. Pela técnica de elipsometria é necessário variar a intensidade em função do ângulo, faz-se isso girando o goniômetro em passos de  $40^\circ$  ( $0^\circ, 40^\circ, \dots, 280^\circ$  e  $320^\circ$ ). Após as nove medidas substitui-se os valores na equação ( 94 ), obtém-se os parâmetros de Stokes, estes parâmetros fornecem todos os dados sobre os estados de polarização da luz. O parâmetro  $S_1$  normalizado está relacionado com a intensidade de luz linearmente polarizada e pode ser utilizado para analisar a despolarização da luz incidente, devido ao espalhamento de luz. Os parâmetros  $S_2$  e  $S_3$  normalizados estão relacionados com o modo vibracional da molécula. Em particular, o parâmetro  $S_3$  normalizado contém as informações do sinal ROA.

### **3.2.2 GUROAS**

O GUROAS (Glasgow University Raman Optical Activity Spectrometer) é um espectrômetro específico para medir atividade óptica Raman e foi desenvolvido pelo professor Laurence Barron, na Universidade de Glasgow, situada na cidade de Glasgow na Escócia<sup>32</sup>. Na Figura 24<sup>v</sup> podemos observar o *layout* óptico do GUROAS<sup>4</sup>, que é o ultimo fabricado, sendo uma otimização das versões anteriores. A fonte de excitação do equipamento é um laser de íons de Argônio de linha única (Spectra-Physics, Stabilite 2017-05S) com um feixe com o diâmetro de 1,5 mm. No caminho óptico (direção z) até o porta amostra (8), uma cubeta de quartzo de 6 x 6 x 25 mm da Spectrosil, foram inseridos em sequência, uma abertura de 2mm logo na saída do laser, um polarizador de calcita (LEYSOP, modelo GT12) para garantir que o feixe esta polarizado linearmente, um modulador eletro óptico para converter a polarização linear do feixe em circular, uma lente plano-convexa com 150 mm de foco e 25 mm de diâmetro (Melles Griot, modelo 01 LPQ 013) para focar o feixe de luz na amostra, esse feixe não sofre mais nenhuma interferência até a cubeta, pois os componentes a frente têm um orifício para a passagem do mesmo. A luz espalhada pela amostra a 180°, ou seja, retroespalhada (direção -z) atravessa o despolarizador (LEYSOP) e é colimada por uma lente plano convexa (CVI Laser, modelo PLCX-25.4-12.9-UV) até um espelho plano elíptico com dimensões 35,4 x 25 mm (Optiglass) que está rodado a 45° do eixo z, desviando o caminho do feixe em 90°, a luz refletida agora atravessa um filtro notch (Kaiser Optical Systems, modelo HSNPF-2432) que interfere destrutivamente no comprimento de onda do laser (espalhamento Rayleigh) garantindo assim só feixes de luz com comprimentos de ondas levemente alterados (espalhamento Raman), após passarem pelo filtro o feixe é colimado por uma lente de câmera (Nikon) de 75 mm de diâmetro e 85 mm de distância focal, está foca o feixe na porta do monocromador, e o sinal é captado por uma CCD (Wright Instruments, modelo P312) e analisado por um microcomputador que controla todo o sistema.

---

<sup>v</sup> Figura retirada da referência [9] e alterada.



**Figura 24** Layout óptico do GUROAS4. 1- laser, 2- abertura, 3- polarizador, 4- modulador eletro óptico, 5- lente, 6- espelho a  $45^\circ$ , 7- despolarizador, 8- porta amostra (cubeta de quartzo), 9- filtro notch, 10- fenda, 11- grade de transmissão, 12- obturador e 13- CCD.<sup>9</sup>

A medida do sinal ROA é realizada da seguinte maneira: incidi-se na amostra luz circularmente polarizada à direita e obtém-se a intensidade Raman, repete-se o processo, mas agora utilizando luz circularmente polarizada à esquerda. A diferença de intensidade entre as duas medidas é o sinal ROA.

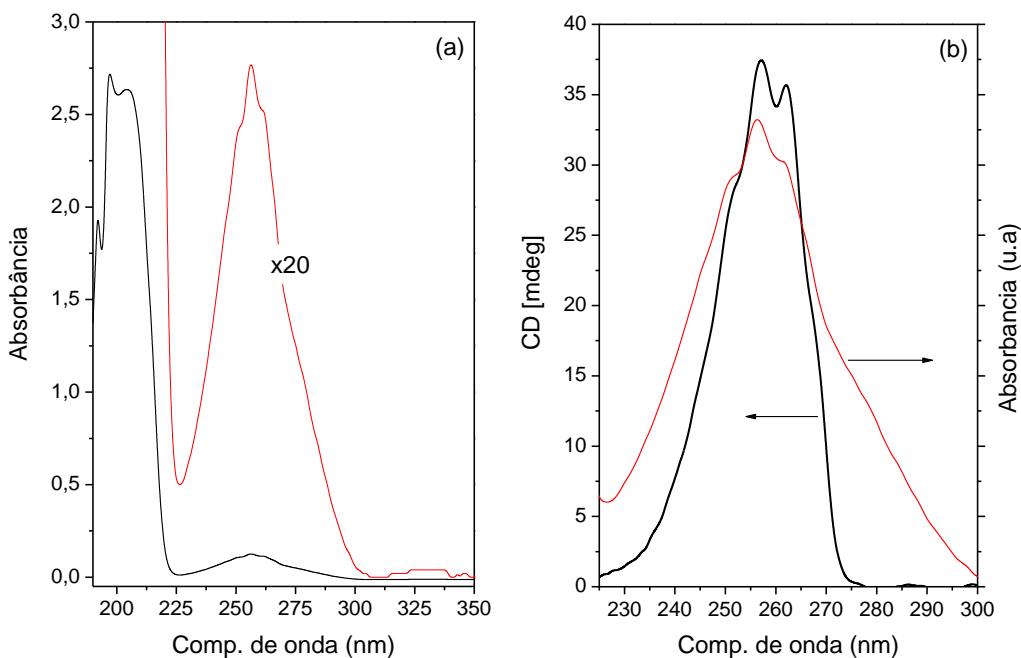
Atualmente a companhia de instrumentação BioTools produz um espectrômetro baseado no GUROAS e é vendido no mercado com o nome de  $\mu$ -ChiralRAMAN-2X<sup>TM</sup>.

## 4 RESULTADOS

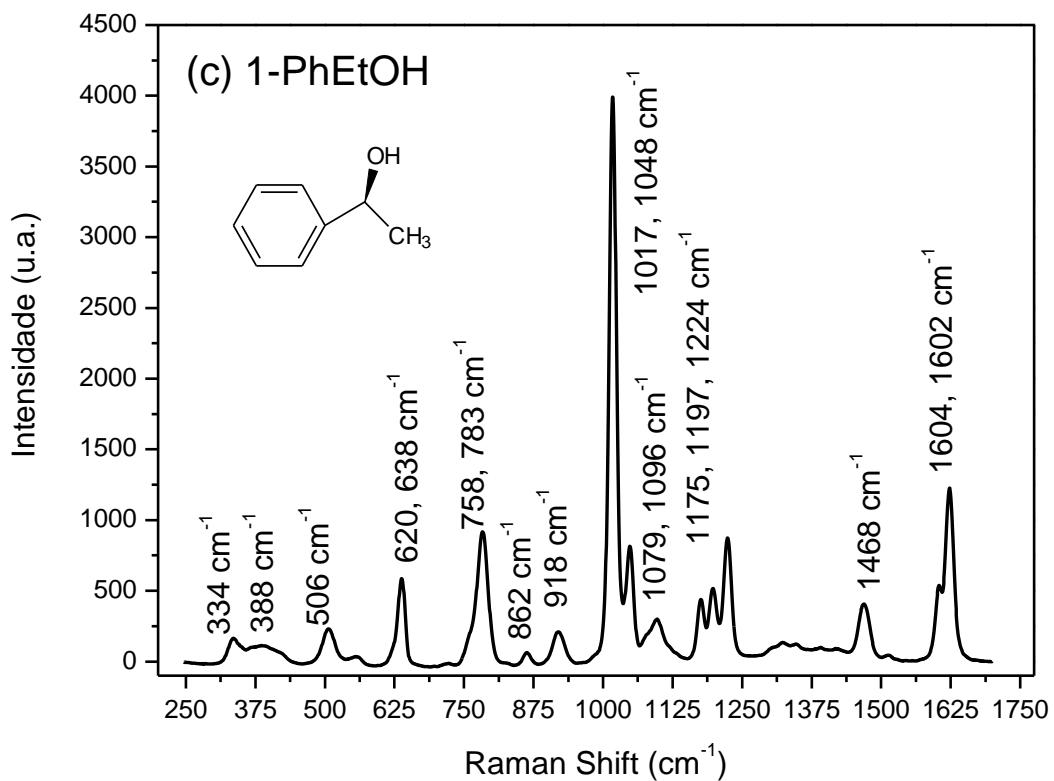
---

## 4.1 1-PHETOH: UV-VIS, DICROÍSMO CIRCULAR, RAMAN, RASE

A Figura 25 mostra os espectros de absorção óptica e dicroísmos circular do 1-PhEtOH. Verifica-se que na região do UV-Vis as bandas de absorção (Figura 25a) apresentam duas bandas em 200 nm e 250 nm características das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel de benzeno. Na Figura 25b mostramos o espectro de Dicroísmo Circular (CD) do 1-PhEtOH positivo ( $[CD] > 0$ ), demonstrando que a amostra adquirida é em sua maioria (99,99% - dados do fornecedor) de moléculas com simetria levogiro, tipo S e coerente com o espectro de absorção na região de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ~250nm. Para a região de menor comprimento de onda, ~190nm, a intensidade de absorção é muito grande que satura o sistema de medida de CD, veja a razão entre as intensidade das bandas de absorção na Figura 25a. A Figura 26 mostra o espectro Raman do 1-PhEtOH e a identificação dos picos apontados na Tabela 6.<sup>33</sup>



**Figura 25** Absorção óptica (a) e Dicroísmo Circular (b).

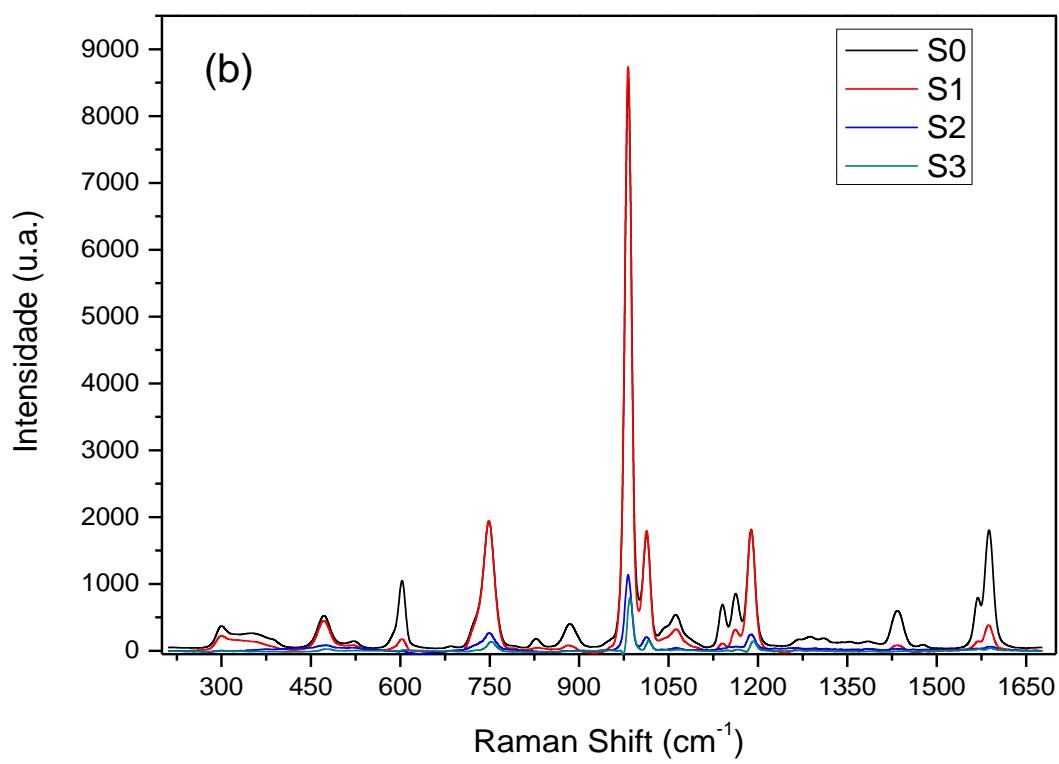
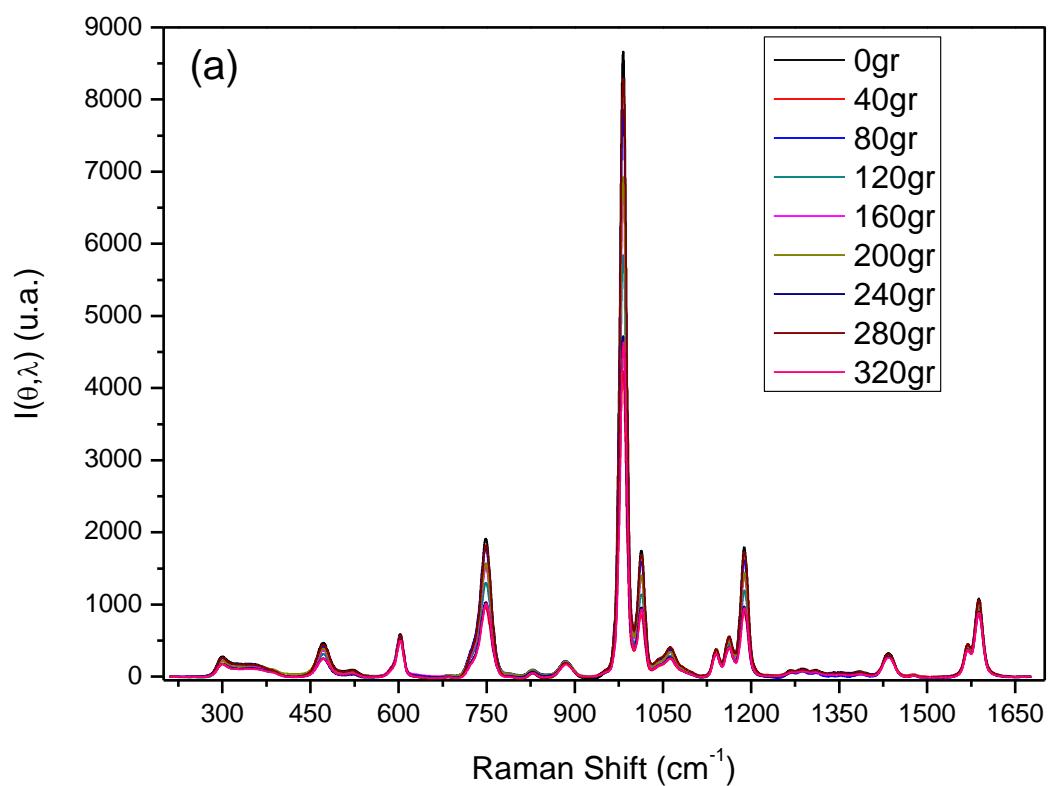


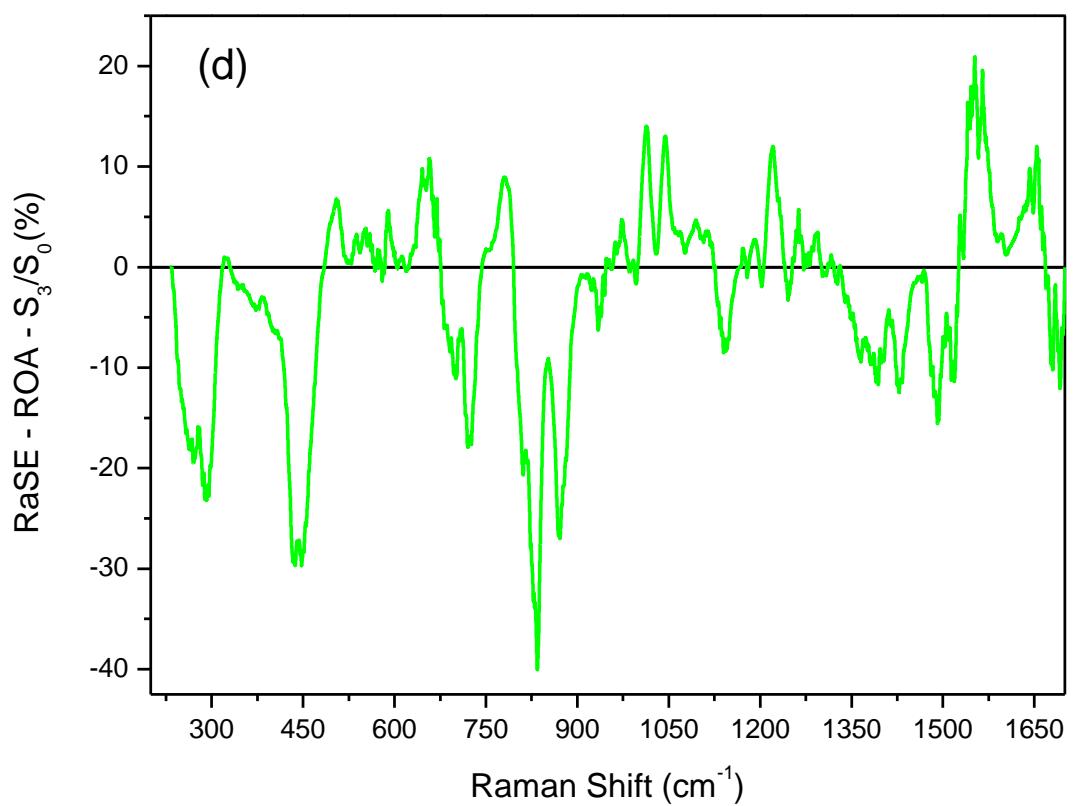
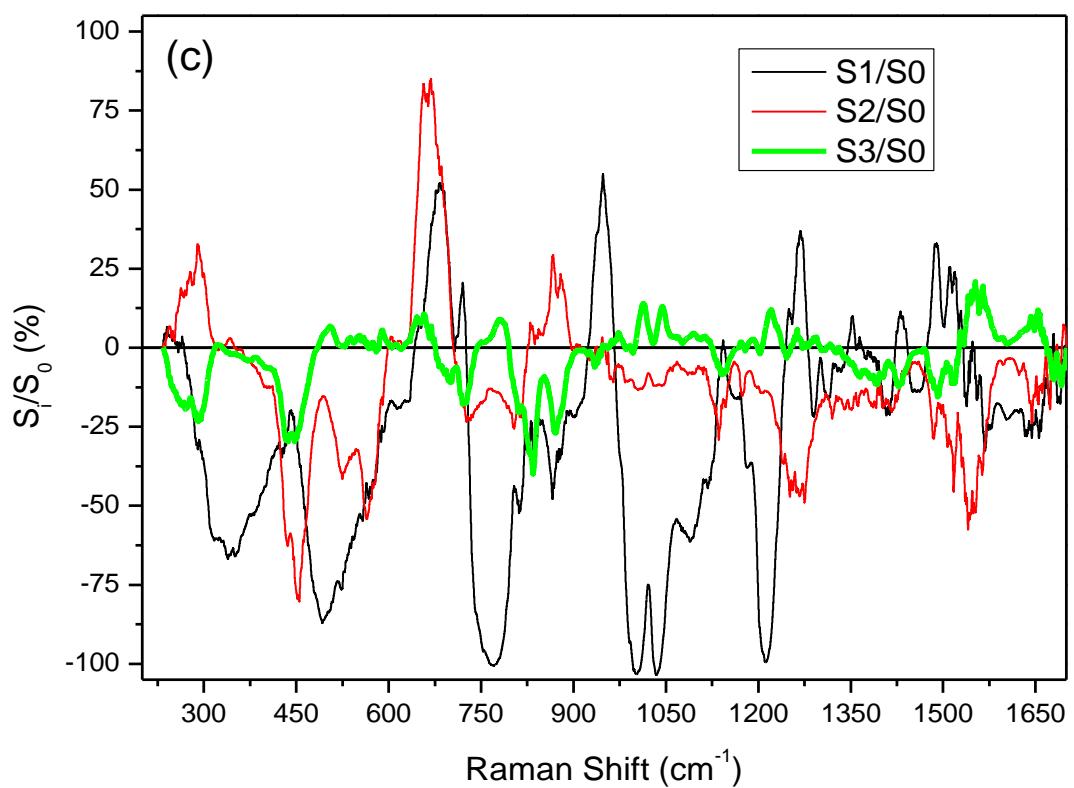
**Figura 26** Espectro Raman do 1-PhEtOH.

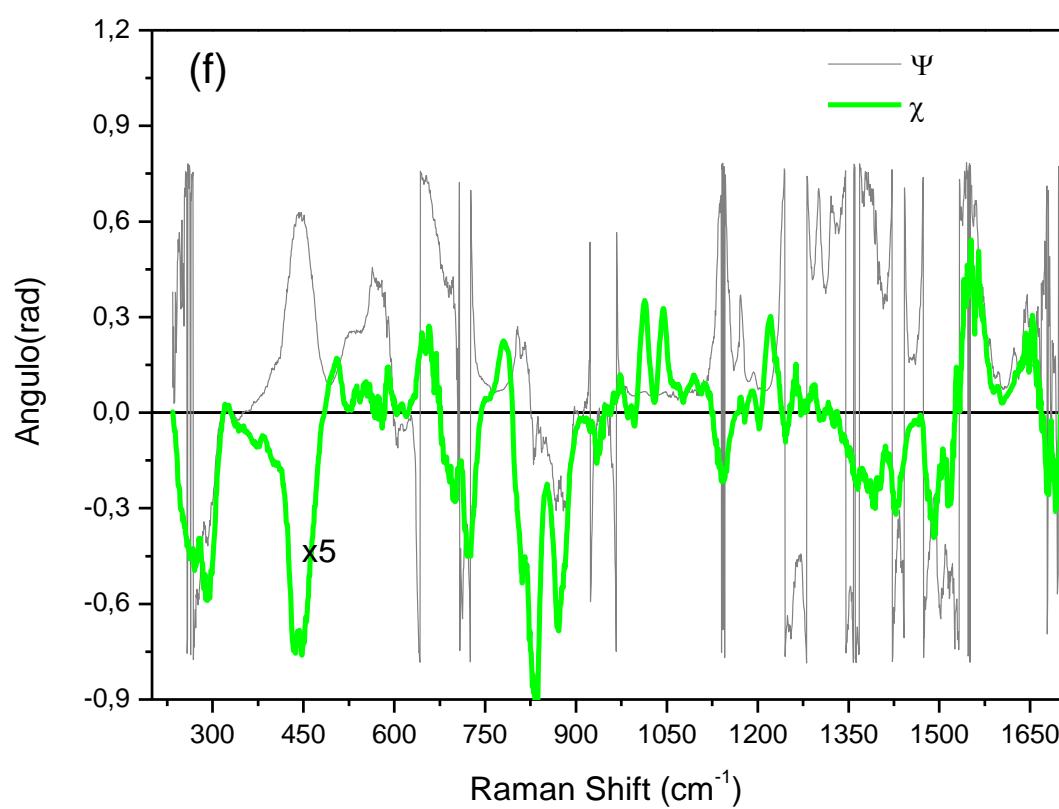
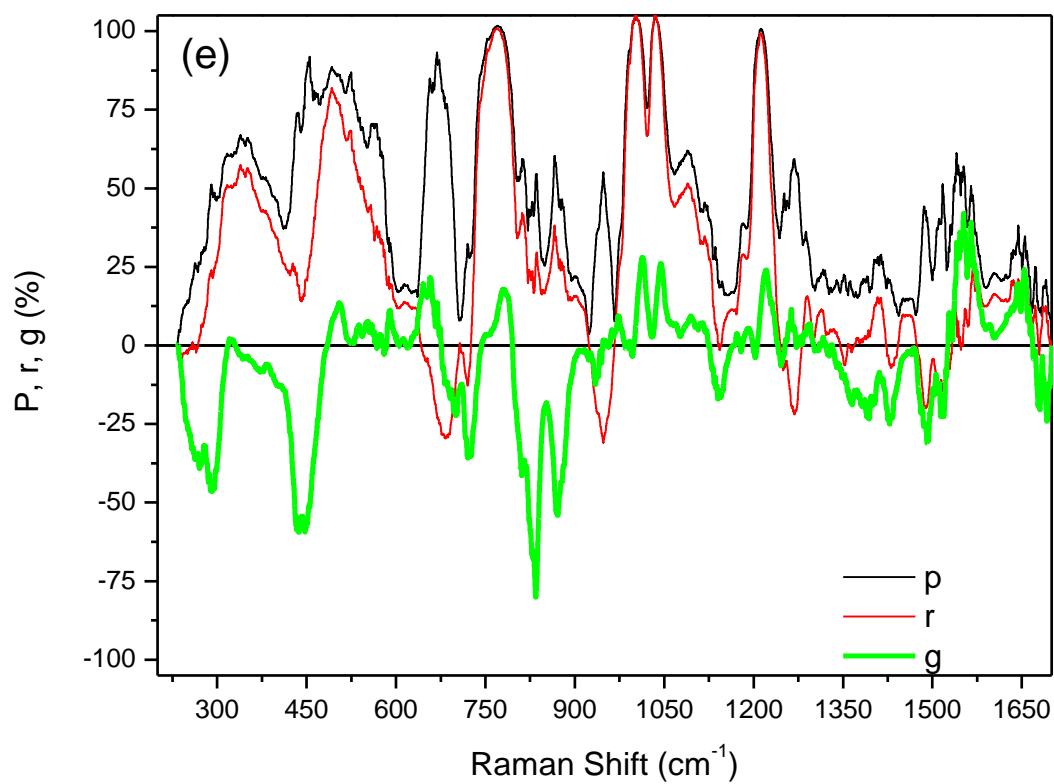
**Tabela 6** Modos vibracionais do 1-PhEtOH.

Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo Vibracional
334	
338	deformação no plano $\beta$ - $\phi$
506	
620	deformação no plano 1-4- $\phi$
638	
758	deformação CH
783	deformação assimétrica fora do plano 1-4- $\phi$
862	deformação simétrica no plano 1-2-4-5- $\phi$
918	deformação CH
1017	estiramento de $\phi$ -C=C
1048	deformação do $\text{CH}_3$
1079	estiramento C-O
1096	deformação CH
1175	
1197	estiramento $\phi$ -C
1224	deformação no plano $\phi$ -C-H
1468	deformação assimétrica (R-O)- $\text{CH}_3$
1602	
1604	estiramento $\phi$ -C-C

A Figura 27a mostra as nove medidas  $I(\theta, \lambda)$  [equação ( 88 ) -  $\theta_i = 0, 40, \dots, 320^\circ$ ] do sinal Raman do 1-PhEtOH. A Figura 27b e Figura 27c mostram os parâmetros de Stokes [eq. ( 90 ), ( 91 ), ( 92), e ( 93 )] não normalizados e normalizados pela intensidade total ( $S_0$ ) considerando uma linha de base  $S_0^{BL} \ll S_0^{ERS} \neq 0$  , respectivamente. O parâmetro  $S_1/S_0$  (Figura 27c) está relacionado com a intensidade de luz linearmente polarizada, no qual verificamos que ela está na mesma direção do feixe de laser incidente,  $S_1/S_0 < 0$ . Este parâmetro, que está diretamente relacionando com o fator de anisotropia do meio, pode ser utilizado para analisar a despolarização da luz incidente devido ao espalhamento de luz. Esta é uma medida indireta do espalhamento de luz Rayleigh. O parâmetro  $S_2/S_0$  e  $S_3/S_0$  apresentam uma dependência mais significativa em função do modo vibracional relacionando ao carbono quiral, ou seja, vibrações  $\phi$ -C<sub>q</sub>-, -C<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>, -C<sub>q</sub>-OH. Em particular, o parâmetro  $S_3/S_0$ , contém as informação do sinal ROA, destacado na Figura 27d, e apresenta as mesmas variações quando comparados com os resultados de Baron e colaboradores.<sup>31</sup> Seguindo a variação dos parâmetros de Stokes, o grau de polarização,  $P$  - equação ( 83 ), anisotropia,  $r$  - equação ( 97 ) e assimetria,  $g$  -equação ( 98 ), são apresentados na Figura 27e. Os ângulos  $\psi$ , orientação - equação ( 80 ), e  $\chi$ , *elipsidade* - equação. ( 81 ), são apresentados na Figura 27f. A *elipsidade* que contêm as informações do parâmetro  $S_3/S_0$  também pode ser utilizada para análise do sinal ROA.



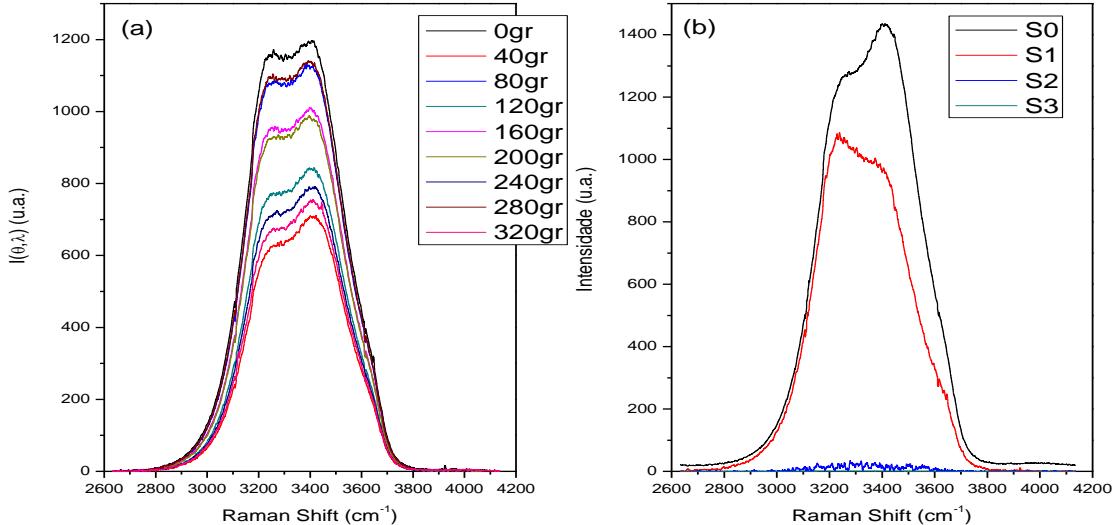


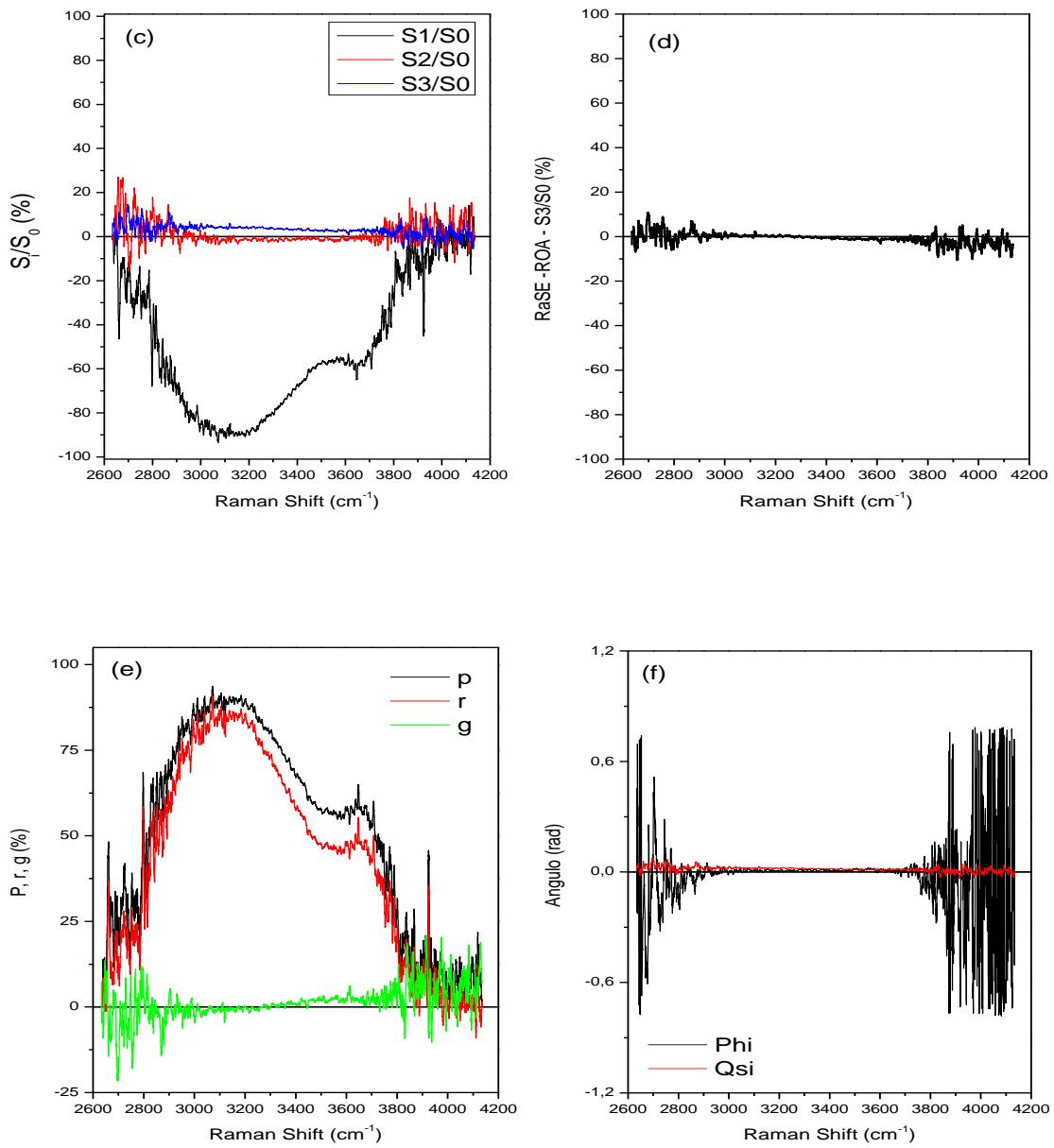


**Figura 27** Espectro Raman em função do ângulo (a), Parâmetros de Stokes (b), Parâmetros de Stokes normalizados (c), ROA (d), parâmetros P, r e g (e) e ângulos  $\psi$  e  $\chi$  (f) para o (S)-(-)-1-feniletanol

## 4.2 ÁGUA ULTRAPURA

Com o objetivo de verificar se os cálculos implementados da técnica RaSE para o 1-PhEtOH, fizemos as medidas de RaSE para água ultrapura. A Figura 28a mostra os espectros Raman em função do ângulo do defasador quarto de onda na região de 2600 a 4200  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas por volta de 3400  $\text{cm}^{-1}$  estão de acordo com os modos vibracionais do grupo OH, estiramento simétrico e antissimétrico. A Figura 28b mostra os parâmetros de Stokes e verifica-se a maior intensidade do parâmetro  $S_1$ . A intensidade total  $S_0$  está deslocada na vertical devido a soma de uma intensidade constante de linha de base. Figura 28c mostra os parâmetros de Stokes normalizados, note que a intensidade relativa maior é para o parâmetro  $S_1$  e praticamente nula para os parâmetros  $S_2$  e  $S_3$ . Este ultimo resultado é esperado uma vez que as moléculas de água não devem apresentar algum sinal de quiralidade, tal como em destaque nas Figura 28c para a medida RaSE. A Figura 28d mostra a variação dos parâmetros  $P$ ,  $r$  e  $g$  em função do deslocamento Raman. Observe que a despolarização da luz espalhada é maior para na região de 3700  $\text{cm}^{-1}$ , região de vibração do OH, uma vez que o sistema é totalmente aleatório. Acompanhando os resultados para os parâmetros  $S_2$  e  $S_3$  os ângulos  $\psi$  e  $\chi$ , respectivamente, não são alterados como pode ser verificado na Figura 28f.





**Figura 28** Espectro Raman em função do ângulo (a), Parâmetros de Stokes (b), Parâmetros de Stokes normalizados (c), ROA (d), parâmetros  $P$ ,  $r$  e  $g$  (e) e ângulos  $\psi$  e  $\chi$  (f) para água ultrapura.

## 5 CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foi apresentado uma nova metodologia de se medir atividade óptica Raman em moléculas quirais. Inicialmente, foi proposto um aparato experimental baseado na técnica de elipsometria de emissão (EE) já desenvolvida no GEM. Foi necessário realizar mudanças pontuais, tanto na disposição, quanto nos elementos ópticos já existentes para medias de EE.

O arranjo experimental ROA proposto, de certo modo, é simples de montar, mas há dificuldades para o alinhamento pois, o espectro ROA é muito sensível a erros de alinhamento o que provoca perda significativa de sinal. Foram realizadas medidas dos parâmetros de Stokes do álcool quiral 1-PhEtOH, onde em particular o sinal ROA está diretamente associado ao parâmetro  $S_3$  da espectroscopia Raman por elipsometria (RaSE-ROA). Ao compararmos este espectro ROA com os dados na literatura, observa-se que os espectros são similares, os principais picos coincidem, comprovando que a nova técnica fornece dados condizentes com a literatura. Foi realizada uma medida de dicroísmo circular que comprovou a quiralidade de simetria levogiro do material. Para sanar todas as dúvidas quanto a funcionalidade da técnica realizamos medidas de RaSE-ROA da água ultra pura e os resultados estão dentro do esperado, onde o material não apresentou atividade óptica Raman, pois a molécula de água não é quiral.

Atingimos assim o nosso objetivo que era o de implementar uma nova técnica capaz de mensurar atividade óptica Raman em moléculas quirais, utilizando uma nova metodologia baseada na teoria dos parâmetros de Stokes.

Com a técnica em funcionamento os objetivos em trabalhos futuros passam a ser o refinamento e a melhoria da razão sinal ruído, uma vez que possuímos algumas variáveis a serem exploradas, como o ângulo entre o feixe de incidência e o feixe de luz espalhado da amostra captado pelo detector. Estudos comprovam que dependendo deste ângulo a razão sinal ruído pode ser até quatro vezes maior.

A atividade óptica Raman acessa modos vibracionais que outras técnicas de caracterização óptica mais difundidas como a absorção no infravermelho e espectroscopia Raman não podem acessar. Acessando modos vibracionais ainda não conhecidos a níveis atômicos, ela se torna uma ferramenta poderosa para caracterização de moléculas quirais, essas de grande importância para a indústria farmacêutica. A maioria das moléculas do corpo humano são quirais, portanto um remédio tem que possuir uma estrutura bem definida de tal modo a ser absorvida pelo organismo. O grande desafio das indústrias farmacêuticas é que, em muitos casos, o enantiômero do princípio ativo são os responsáveis pelos efeitos colaterais. Portanto, com a

implementação do RaSE, a qual somos pioneiros no Brasil, colaboraremos de forma efetiva com o desenvolvimento de fármacos mais efetivos e com menor dano a saúde do paciente. Mas o RaSE não se limita só a este caso, os parâmetros  $S_1$  e  $S_2$  nos fornecem informações valiosas que terão suas aplicações estudadas no futuro.

## 6 BIBLIOGRAFIA

---

- (1) MENZIES, A. C. The Raman Effect. *Nature* **1930**, *125*, 205–207.
- (2) Perutz M.F. *Is Science Necessary?*; Oxford University Press: Oxford, 1989; p. 304.
- (3) Crick F.H.C. *What Mad Pursuit: A Personal View of Scientific Discovery*; Penguin Books: London, 1990.
- (4) Sala, O. *FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN E NO INFRAVERMELHO*; UNESP, Ed.; 2<sup>a</sup> ED.; São Paulo, 1996; p. 276.
- (5) Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*; Cambridge University Press, Ed.; 2nd ed.; October 2009: New York, 2009; p. 468.
- (6) Nafie, L. a. Infrared and Raman Vibrational Optical Activity: Theoretical and Experimental Aspects. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 357–386.
- (7) Barron, L. D.; Bogaard, M. P.; Buckingham, A. D. Raman Scattering of Circularly Polarized Light by Optically Active Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 603–605.
- (8) Collett, E. *Polarized light—Fundamentals and Applications*; Marcel Dekker Inc: New York, 1993; Vol. 20, p. 536.
- (9) Hecht, L.; Blanch, E. W.; Bell, A. F.; Day, L. a. Raman Optical Activity Instrument for Studies of Biopolymer Structure and Dynamics. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 815–825.
- (10) Solomons, T. G. G. *Química Orgânica*; 8th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Rio de Janeiro, 2004; p. 715.
- (11) IUPAC-IUB Comm. on Biochem. Nomencl. . IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2849–2867.
- (12) Kypr, J.; Kejnovská, I.; Renciuk, D.; Vorlícková, M. Circular Dichroism and Conformational Polymorphism of DNA. *Nucleic Acids Res.* **2009**, *37*, 1713–1725.
- (13) Corrêa, D. H. A.; Ramos, C. H. I. The Use of Circular Dichroism Spectroscopy to Study Protein Folding , Form and Function. *African J. Biochem. Redsearch* **2009**, *3*, 164–173.
- (14) Johnson, W. C. Circular Dichroism and Its Empirical Application to Biopolymers. *Methods Biochem. Anal.* **1985**, *31*, 61–163.
- (15) Edwards, H. G. M. Modern Raman Spectroscopy—A Practical Approach. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 835–835.
- (16) Lewis, I. R.; Edwards, H. *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*; 1st ed.; CRC Press: New York, 2001; p. 1072.
- (17) Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc., 2002; p. 3862.

- (18) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; 3rd ed.; WILEY, 2004; p. 366.
- (19) Goldstein, D. *Polarized Light*; 2nd ed.; Marcel Dekker Inc: New York, 2003; p. 644.
- (20) Therézio, E. M.; Piovesan, E.; Vega, M. L.; Silva, R. A.; Oliveira, O. N.; Marletta, A. Thickness and Annealing Temperature Effects on the Optical Properties and Surface Morphology of Layer-by-Layer Poly(p-Phenylene Vinylene)+dodecylbenzenesulfonate Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 206–213.
- (21) Alliprandini, P. F. Aplicação Da Técnica de Elipsometria de Emissão Para Caracterização de Materiais Luminescentes, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- (22) Dalkiranis, G. G. P. Estudo Das Mesofases Líquido-Cristalinas Através Da Técnica de Elipsometria de Emissão, Universidade Federal de Uberlândia, 2013, p. 92.
- (23) Barron, L. D.; Hecht, L.; Blanch, E. W.; Bell, a F. Solution Structure and Dynamics of Biomolecules from Raman Optical Activity. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2000**, *73*, 1–49.
- (24) Barron, L. D.; Buckingham, A. D. Rayleigh and Raman Optical Activity. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1975**, *26*, 381–396.
- (25) Placzek, G. *Handbuch Der Radiologie*; E. Markx.; Leipzig, 1934; p. 205.
- (26) Born, M. and Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*; Oxford: Clarendon Press: London, 1954.
- (27) Hecht, L.; Nafie, L. A. Linear Polarization Raman Optical Activity: A New Form of Natural Optical Activity. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 575–582.
- (28) Barron, L. D.; Escribano, J. R. Stokes—antiStokes Asymmetry in Natural Raman Optical Activity. *Chem. Phys.* **1985**, *98*, 437–446.
- (29) Nafie, L. A.; Freedman, T. B. Dual Circular Polarization Raman Optical Activity. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 260–266.
- (30) Hecht, L.; Nafie, L. A. Theory of Natural Raman Optical Activity. *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 441–469.
- (31) Kapitán, J.; Johannessen, C.; Bour, P.; Hecht, L.; Barron, L. D. Vibrational Raman Optical Activity of 1-Phenylethanol and 1-Phenylethylamine: Revisiting Old Friends. *Chirality* **2009**, *21 Suppl 1*, E4–12.
- (32) Hecht, L.; Barron, L. D. Recent Developments in Raman Optical Activity Instrumentation. *Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 35.
- (33) Macleod, N. A.; Butz, P.; Simons, J. P.; GrantPresent address: University Ch, G. H.; Baker, C. M.; Tranter, G. E. Structure, Electronic Circular Dichroism and Raman Optical Activity in the Gas Phase and in Solution: A Computational and Experimental Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1432.