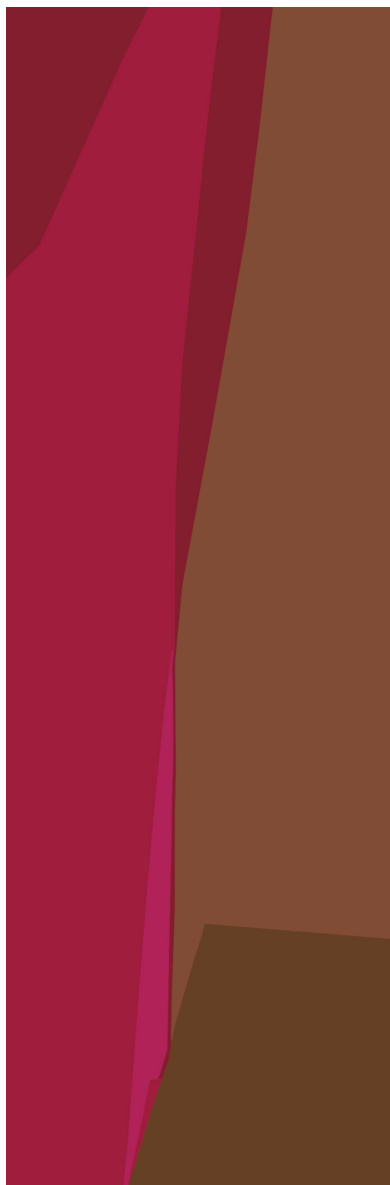


# FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE LÍQUIDOS

Mauro C. C. Ribeiro







# FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE LÍQUIDOS



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

*Reitor*  
*Vice-reitor*

Vahan Agopyan  
Antonio Carlos Hernandez



EDITORA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

*Diretor-presidente*

Carlos Roberto Ferreira Brandão

COMISSÃO EDITORIAL

*Presidente*  
*Vice-presidente*

Rubens Ricupero  
Valeria De Marco  
Carlos Alberto Ferreira Martins  
Clodoaldo Grotta Ragazzo  
Maria Angela Faggin Pereira Leite  
Ricardo Pinto da Rocha  
Tânia Tomé Martins de Castro  
Marta Maria Geraldtes Teixeira  
Primavera Borelli Garcia  
Sandra Reimão

*Suplentes*

*Editora-assistente*  
*Chefe Div. Editorial*

Carla Fernanda Fontana  
Cristiane Silvestrin

# FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE LÍQUIDOS

Mauro C. C. Ribeiro

Copyright © 2021 by Mauro C. C. Ribeiro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

---

Ribeiro, Mauro C. C.

Fundamentos da Espectroscopia Vibracional de Líquidos /  
Mauro C. C. Ribeiro. – 1. ed. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2021. – (Acadêmica; 109).

Bibliografia.

ISBN 978-65-5785-008-4

1. Espectroscopia. 2. Físico-química. 3. Química quântica.  
I. Título. II. Série.

20-48512

CDD-543.5

---

Índice para catálogo sistemático:

I. Espectroscopia: Química 543.5

Maria Alice Ferreira – Bibliotecária – CRB-8/7964

Direitos reservados à

Edusp – Editora da Universidade de São Paulo  
Rua da Praça do Relógio, 109-A, Cidade Universitária  
05508-050 – São Paulo – SP – Brasil  
Divisão Comercial: tel. (11) 3091-4008 / 3091-4150  
www.edusp.com.br – e-mail: edusp@usp.br

Printed in Brazil 2021

Foi feito o depósito legal

*Este livro é dedicado ao professor Oswaldo Sala.*





## SUMÁRIO

Apresentação.....	13
1. Conceitos Introdutórios .....	17
1.1 Vibrações Harmônicas em Molécula Isolada .....	17
1.2 Oscilador Harmônico Amortecido .....	20
1.3 Rotação de Molécula Isolada e na Fase Líquida .....	24
2. Desvio de Frequência Vibracional .....	29
2.1 Momentos de um Contorno de Banda.....	29
2.2 Anarmonicidade em Molécula Isolada.....	32
2.3 Desvio de Frequência Vibracional do Oscilador Anarmônico.....	33
2.4 Teoria Quântica do Desvio de Frequência Vibracional ..	39
2.5 Desvio de Frequência Vibracional de Molécula Poliatômica .....	43
3. Desvio de Frequência Vibracional e Propriedades Dielétricas do Líquido .....	47
3.1 Polarizabilidade e Índice de Refração .....	47

3.2	Índice de Refração e Constante Dielétrica .....	51
3.3	Desvio de Frequência Vibracional e Propriedades Dielétricas .....	54
3.4	Intensidade de Absorção no Infravermelho e Propriedades Dielétricas.....	58
4.	Forças Intermoleculares .....	67
4.1	Expansão em Multipolos .....	67
4.2	Teoria de Perturbação e Forças Intermoleculares .....	70
4.3	Desvio de Frequência Vibracional e Interações Não Específicas.....	73
4.4	Desvio de Frequência Vibracional e Interações Específicas.....	79
4.5	Ligação de Hidrogênio .....	85
5.	Estrutura de Líquidos .....	95
5.1	Fundamentos de Mecânica Estatística Clássica.....	96
5.2	Funções de Distribuição e Estrutura de Líquidos.....	99
5.3	Desvio de Frequência Vibracional e Estrutura de Líquidos .....	103
5.4	Simulação Computacional de Líquidos.....	112
6.	Formalismo do Tempo da Espectroscopia .....	123
6.1	Regra de Ouro de Fermi .....	124
6.2	Formalismo do Tempo.....	129
6.3	Função de Correlação no Tempo.....	132
6.4	Cálculo de Funções de Correlação no Tempo por Simulação de Dinâmica Molecular .....	141
6.5	Funções de Correlação no Tempo e Espectroscopia Vibracional.....	143
7.	Relaxação Reorientacional e Vibracional.....	149
7.1	Relaxação Reorientacional .....	150
7.2	Relaxação da Fase Vibracional .....	155
7.3	Representações em Mecânica Quântica .....	170
7.4	Limitações da Análise de Forma de Banda e Espectroscopia Vibracional com Resolução Temporal ...	179

8. Efeitos Induzidos por Interações Moleculares .....	191
9. Efeito de Não Coincidência Raman .....	205
10. Considerações Finais: Modos Normais de Vibração em Líquidos .....	215
Referências Bibliográficas .....	223
Sobre o Autor .....	253



## APRESENTAÇÃO

Técnicas de espectroscopia vibracional, seja espectroscopia de absorção no infravermelho, seja espectroscopia Raman, aliadas à espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e métodos de química quântica computacional, estão entre as metodologias fundamentais e mais rotineiras para caracterização de estruturas moleculares. O estudante ou pesquisador tem à sua disposição vasta literatura sobre espectroscopia vibracional. Esta inclui conceitos básicos em livros-texto de físico-química (Atkins e De Paula, 2014; McQuarrie e Simon, 1997; Berry, Rice e Ross, 2000; Ball, 2005), aprofundamento da teoria em livros de espectroscopia molecular (Levine, 1975; McHale, 1999; Hollas, 2004; Long, 2002; Nakamoto, 2009; Herzberg, 1950), detalhes sobre o método clássico de análise de coordenadas normais (Herzberg, 1945; Wilson Jr., Decius e Cross, 1955; Sala, 2008) e métodos quânticos para cálculos da estrutura eletrônica e frequências vibracionais (Simons, 2003; Vianna, Canuto e Fazzio, 2004; Jensen, 2007; Baker, 2012; Kitamura *et al.*, 2015).

Parte considerável dessa literatura, contudo, expressa tanto as energias rotacional, vibracional e eletrônica como as correções resultantes de acoplamentos entre esses graus de liberdade, sob a suposi-

ção de que o sistema seja uma molécula isolada. Em outras palavras, o estudante prontamente assimila a estrutura conceitual da espectroscopia molecular apropriada para o gás ideal de moléculas poliatômicas. Por outro lado, muitas vezes os experimentos de espectroscopia vibracional são realizados com sistemas em fases condensadas, tratando-se de sólido, líquido ou solução. No caso de sólidos, o estudante de espectroscopia vibracional naturalmente transita para a literatura de física do estado sólido para a descrição dos modos de rede (Sherwood, 1972; Born e Huang, 1954; Ashcroft e Mermin, 2011), pois tem o cristal perfeito como o sistema ideal. No caso de líquidos puros, misturas líquidas ou espécies em solução, e se a própria natureza das forças intermoleculares não é o assunto em questão, atribui-se às interações eventuais diferenças entre as frequências vibracionais calculadas para a molécula isolada e os valores experimentais efetivamente obtidos.

No entanto, uma das aplicações mais importantes da espectroscopia vibracional é justamente revelar a natureza das forças intermoleculares e os arranjos locais das moléculas em líquidos ou soluções por meio dos efeitos observados no espectro. Nesse sentido, aquele que está usando a espectroscopia vibracional para obter alguma inferência sobre interações moleculares se debruça sobre grande número de artigos científicos, mas pode sentir dificuldade em estabelecer conexões, similaridades e diferenças entre as várias abordagens sobre o efeito da fase líquida no espectro vibracional. O usuário da espectroscopia vibracional é, então, remetido a outra ampla gama de livros sobre forças intermoleculares (Margenau e Kestner, 1971; Stone, 2013; Israelachvili, 2011), teorias de líquidos (Hansen e McDonald, 2013; Egelstaff, 1994; Gray e Gubbins, 1984; Balucani e Zoppi, 1994; March e Tosi, 1991; Boon e Yip, 1980), simulação computacional de líquidos (Allen e Tildesley, 1987; Frenkel e Smit, 2002; Haile, 1992; Morgon e Coutinho, 2007; Rino e Costa, 2013; Rapaport, 2007) e espectroscopia de fases condensadas (Bratos e Pick, 1980; Rothschild, 1984; Berne e Pecora, 2000; Wang, 1985; Kelley, 2013). Nesses livros o estudante é levado a uma estrutura teórica que pode estar muito além daquela à qual estava acostumado na espectroscopia vibracional da molécula isolada, incluindo a matemática relativamente mais avançada e os conceitos de mecânica estatística de não equilíbrio (McQuarrie,

2000; Dattagupta, 1987; Evans e Morriss, 2008; Bagchi, 2012) e dinâmica em mecânica quântica (Sakurai e Napolitano, 2011; Merzbacher, 1998; Schatz e Ratner, 2002).

Há, portanto, uma lacuna entre livros-texto sobre os fundamentos de espectroscopia vibracional, válidos para a molécula isolada, e livros avançados sobre a teoria geral apropriada para a espectroscopia vibracional de líquidos. A presente obra é uma contribuição para construir uma ponte entre esses extremos. Seu objetivo é facilitar o caminho de quem está familiarizado com os conceitos geralmente apresentados em cursos de graduação sobre química quântica e espectroscopia, mas precisa avançar no sentido de um aprofundamento na fundamentação dos efeitos que a fase líquida acarreta ao espectro vibracional de determinada molécula considerada como sonda das interações moleculares.

Nos últimos anos, várias técnicas de espectroscopia vibracional não linear têm possibilitado a compreensão detalhada da dinâmica molecular de líquidos. Livros fundamentais sobre teoria e prática de espectroscopia vibracional com resolução temporal estão disponíveis (Mukamel, 1995; Demtroder, 2008; Fayer, 2001 e 2013). Vale destacar que técnicas de espectroscopia vibracional não linear estão fora do escopo desta obra. Elas são mencionadas apenas para explicar como espectroscopias não lineares superam limitações da investigação da dinâmica de líquidos por espectroscopia vibracional linear convencional. Espera-se que este livro seja também um facilitador para o leitor avançar no formalismo do tempo indispensável às técnicas de espectroscopia não linear. De fato, a espectroscopia vibracional é apresentada do ponto de vista do formalismo do tempo, o qual é necessário também para a espectroscopia vibracional linear, pois propicia a relação entre a forma da banda e a dinâmica do líquido. Assim, esta obra é direcionada a estudantes, pesquisadores ou usuários de espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia Raman com os equipamentos convencionais que hoje são de uso rotineiro nos laboratórios.

Os dois fatos experimentais mais evidentes da diferença entre os espectros vibracionais de uma espécie nas fases líquida e gasosa são: o desvio de frequência vibracional e a mudança na largura de banda. O exame desses efeitos envolve vários capítulos do livro: o desvio de



frequência vibracional é abordado do primeiro ao quinto capítulo e as formas de bandas, nos capítulos 6 e 7. A discussão evolui de modo contínuo e sequencial ao longo livro, que assim deve ser lido, pois a leitura de um capítulo isoladamente demandará equações discutidas em capítulos anteriores. Por exemplo, a leitura dos capítulos 8 ao 10 exige conceitos e/ou equações distribuídos praticamente por toda a obra. Interpretações dos efeitos do solvente sobre o espectro vibracional abarcam teorias diversas, representando o líquido como um meio dielétrico, considerando explicitamente as interações entre soluto e solvente, aplicando resultados analíticos da mecânica estatística para modelos do estado líquido ou utilizando simulações computacionais por métodos como Monte Carlo ou dinâmica molecular. De fato, cada um desses tópicos é, por si só, tema de livros consagrados na respectiva área. Nesta obra, as teorias são apresentadas com detalhes suficientes para oferecer ao leitor uma perspectiva das potencialidades e limitações das diferentes abordagens. O livro tem, portanto, um caráter tutorial, para guiar o leitor em seu percurso pela vasta literatura disponível, com a qual poderá aprofundar-se no formalismo matemático conforme seu interesse em espectroscopia vibracional de líquidos.

Por fim, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos aos colegas professores, estudantes de pós-graduação e de graduação, pós-doutores e funcionários com os quais compartilho o Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (LEM/IQ-USP) e ao professor Valdir Bindilatti (Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Ifusp), pela leitura cuidadosa e revisão do texto. Agradeço também o apoio à minha carreira científica com bolsas que recebi da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), em particular a partir do doutorado (1992/04975-8), incluindo pós-doutorado (1995/02517-0) e estágios no exterior (2007/51399-0, 2012/06529-0), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de produtividade científica. Aproveito, enfim, para agradecer o suporte financeiro que a Fapesp e o CNPq têm dado ao LEM/IQ-USP ao longo das últimas décadas, em particular os equipamentos disponíveis no laboratório, com os quais foram obtidos os espectros e resultados de simulação de dinâmica molecular mostrados nas figuras deste livro.

# JÁ DISPONÍVEL

LIVRARIA VIRTUAL

[www.edusp.com.br/loja](http://www.edusp.com.br/loja)

LIVRARIAS

[www.edusp.com.br/livrarias](http://www.edusp.com.br/livrarias)

INFORMAÇÕES

Divulgação Edusp

[divulga@usp.br](mailto:divulga@usp.br)

