



FSE

Laboratórios de Ensino de Física

FSE

Espectroscopia Raman

1. Introdução

A proposta deste experimento é familiarizar-se com os conceitos de espectroscopia rotacional e vibracional de moléculas. Durante a prática devem ser abordados conceitos relacionados a interação de fótons com diferentes solventes, as populações de moléculas em diferentes níveis vibracionais de energia e o que isso acarreta no fóton espalhado, ainda, é importante o entendimento do funcionamento do fluorímetro. É de extrema importância se saber que os grupos moleculares que conhecemos possuem frequências de vibrações já calculadas e tabeladas de forma que a aplicação da técnica de espectroscopia Raman possibilita com precisão determinar a composição dos materiais estudados.

2. História

A espectroscopia molecular vibracional, dada pelo espalhamento da luz incidente foi desenvolvida por um físico indiano chamado Chandrasekhara Venkata Raman (Fig. 1). O experimento foi realizado de tal forma que a incidência de luz solar focalizada em uma substância purificada produzia o espalhamento de fótons menos energéticos ao fótons incidentes. Para essa análise, entre a amostra e o feixe focalizado de luz solar era colocado um filtro azul, ou seja, apenas a radiação azulada (de mais alta energia da região do visível) era transmitida e incidia na amostra. Raman adicionou um filtro amarelo logo após o filtro azul e antes da amostra (em série com o azul) de tal forma que toda a radiação eletromagnética incidente foi bloqueada. Após isso, Raman esperava que se colocasse o filtro amarelo após a amostra a radiação ainda deveria ser bloqueada, pois tratava-se de um líquido transparente que passara por diversas purificações. Porém quando o filtro era colocado após a amostra, ele observou a presença de faixas azuladas-esverdeadas transmitidas através do filtro amarelo.



Figura 1. Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970)

Desta forma, poderiam existir duas possibilidades: na primeira o líquido continha impurezas que fluoresciam quando a luz incidia sobre a amostra ou na segunda, estava ocorrendo de alguma maneira um espalhamento inelástico da luz que incidia na amostra, e, conseqüentemente, sintonizando parte da luz incidente em comprimentos de onda maiores (menos energéticos). O experimento foi feito em mais de 80 líquidos diferentes e devidamente purificados, o que comprovou o espalhamento inelástico da luz, chamado hoje de Efeito Raman.

3. Introdução Teórica

O conceito de Espectroscopia Raman vibracional é baseado no espalhamento inelástico da radiação incidente sobre a amostra que se deseja estudar. Quando um fóton de frequência ν incide em uma amostra líquida devidamente purificada, existem três possibilidades. Na primeira, o fóton incidente pode ser espalhado elasticamente pela molécula e conseqüentemente preservar a mesma energia do fóton, este fenômeno é conhecido como Espalhamento Rayleigh (Fig. 2(a)). A segunda, o fóton incidente pode ser espalhado pelo material de forma inelástico, sendo possível ser de duas maneiras, espalhamento Stokes e Anti-Stokes (Fig. 2(b) e 2(c) respectivamente). Em outras palavras, o fóton espalhado pode ser menos ou mais energético do que o fóton incidente.

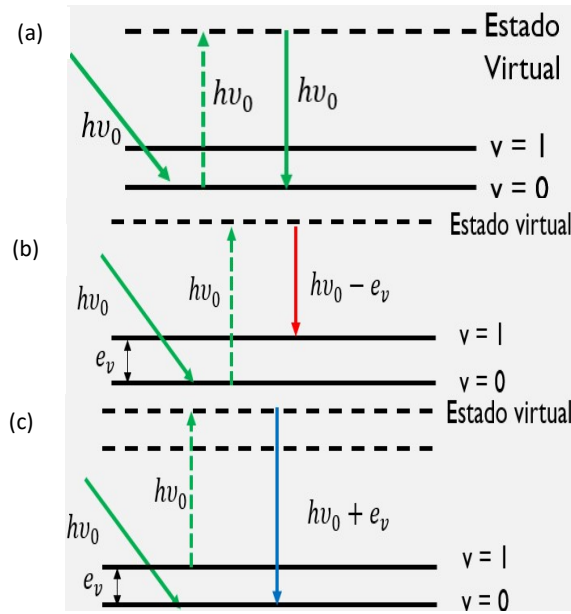


Figura 2. (a) Espalhamento Rayleigh. (b) Espalhamento Stokes. (c) Espalhamento Anti-Stokes.

As frequências espalhadas são dadas pelas seguintes expressões:

$$\tilde{\nu}_{espectro} = \tilde{\nu}_{incidente} + \tilde{\nu}_{vibracional} \quad : \text{Anti - Stokes} \quad (1)$$

$$\tilde{\nu}_{espectro} = \tilde{\nu}_{incidente} - \tilde{\nu}_{vibracional} \quad : \text{Stokes} \quad (2)$$

Ainda, no efeito Raman, existe uma característica na intensidade do espalhamento, ou seja, as linhas Anti-Stokes tendem a apresentar uma intensidade de pico inferior a Stokes, ilustrado na Fig. 3. Isso se dá devido ao fato da população de moléculas nos níveis vibracionais mais energéticos ser menor em relação aos níveis menos energéticos, que representam as linhas Stokes.

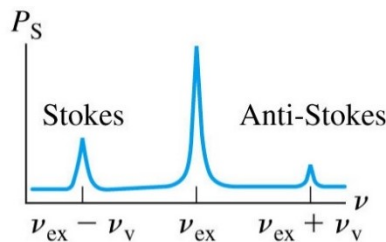


Figura 3. Gráfico representativo para as frequências Stokes e Anti-Stokes. A frequência central está relacionada ao espalhamento elástico (Rayleigh).

Você pode se questionar: Toda vibração molecular será ativa (irá aparecer no espectro espalhado) no Raman? A resposta é não! Quando estamos lidando com qualquer tipo de transição, seja ela eletrônica, rotacional, vibrônica ou vibracional, existem as Regras de Seleção. Essas regras basicamente nos dirão quais são as transições possíveis a partir de um nível de energia inicial. No caso da Espectroscopia Raman, a Regra de Seleção mais geral é que quando aplicado um campo à molécula, esta deve possuir um momento de dipolo induzido, ou seja, a molécula deve apresentar variação na sua polarizabilidade quando um campo elétrico interage com a mesma. As expressões (3) e (4) mostram como se dá o momento de dipolo elétrico induzido entre as transições possíveis por um campo elétrico \mathbf{E} qualquer:

$$\overrightarrow{\mu}_{f,i} = \langle v_f | \alpha(x) | v_i \rangle \mathbf{E} \quad (3)$$

$$\overrightarrow{\mu}_{f,i} = \left[\alpha(0) \langle v_f | v_i \rangle + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \langle v_f | x | v_i \rangle + \dots \right] \mathbf{E} \quad (4)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \neq 0 \text{ pois } \langle v_f | v_i \rangle = 0 \text{ para } f \neq i \quad (5)$$

$$\langle v_f | x | v_i \rangle \neq 0 \therefore v_f - v_i = \pm 1 \quad (6)$$

A regra de seleção geral, dá-se então pela expressão (5) em que a derivada da hiperpolarizabilidade (α) deve ser diferente de zero uma vez que o produto escalar da diferença de frequência inicial e final é nulo. A Regra de seleção mais específica (expressão 6) diz respeito ao fato da molécula ir para o próximo estado vibracional ao qual se encontra. Em geral essas vibrações moleculares possuem valores conhecidos e característicos, e com isso pode-se determinar a composição de uma substância qualquer observando o espectro Raman e relacionando o mesmo com as principais ligações químicas que compõem a substância. A tabela 1 ilustra alguns exemplos das frequências Raman para diferentes ligações químicas, e em que substâncias essas composições são encontradas geralmente.

Tabela 1. Frequências características para diferentes ligações químicas.

3500 - 3300 cm ⁻¹	Elongação N-H	Aminas primárias e secundárias
3500 - 3200 cm ⁻¹	Elongação O-H	Álcoois (banda forte e larga)
3300 - 2500 cm ⁻¹	Elongação O-H	Ácidos (banda larga sobreposta com a banda de elongação C-H)
≈ 3300 cm ⁻¹	Elongação C-H	Alcinos
3100 - 3000 cm ⁻¹	Elongação C-H	Alcenos e aromáticos
3000 - 2850 cm ⁻¹	Elongação C-H	Alcanos
2840 - 2690 cm ⁻¹	Elongação C - H	Aldeídos
2250 - 2100 cm ⁻¹	Elongação C ≡ C	Alcinos
1760 - 1665 cm ⁻¹	Elongação C=O	Cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos
1680 - 1630 cm ⁻¹	Elongação C = C	Alcenos
1600 - 1500 cm ⁻¹	Elongação C = C (anel)	Aromáticos
1300 - 970 cm ⁻¹	Elongação C - O	Álcoois, ésteres e ácidos
1250 - 1000 cm ⁻¹	Elongação C - N	Aminas
1600 - 1300 cm ⁻¹	Elongação N - O	Compostos nitroilo

4. Procedimentos Experimentais

Para as medidas de Espectroscopia Raman podem ser utilizados diversos tipos de equipamentos, micro Raman, um laser pointer e/ou fluorímetro, desde que se tenha uma fonte de luz para excitação, a diferença entre os equipamentos é a precisão com que se detecta os dados como será visto mais adiante. Nessa prática será utilizado um fluorímetro (Fig.4) comercial. Têm-se uma fonte de luz e logo após um colimador. O feixe colidado de luz é direcionado para uma grade de difração, a qual fará a seleção do comprimento de onda de excitação, entre 200-900 nm. Logo após, o comprimento de onda incide perpendicularmente sobre a amostra. O espectro de emissão é analisado por outra grade e é coletado e amplificado por uma fotomultiplicadora.

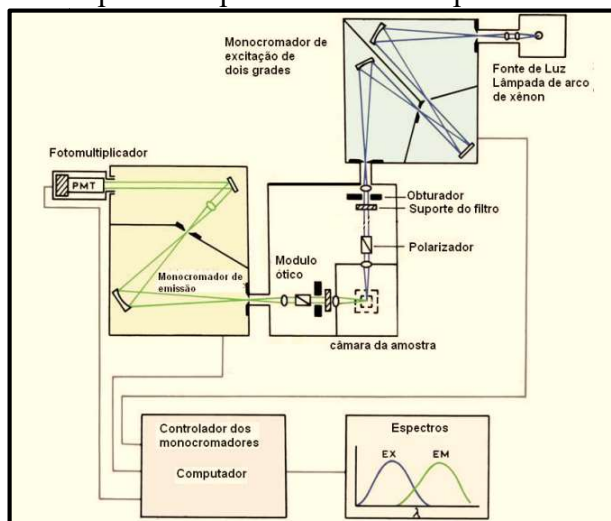


Figura 4. Diagrama esquemático de um fluorímetro comercial

No Fluorímetro você deve calibrar diferentes parâmetros para obter uma melhor resolução da sua medida. Para isso parâmetros como a velocidade da varredura do espectro, o diâmetro do slit (abertura onde passa a luz de excitação e emissão) devem ser ajustados e a sensibilidade da fotomultiplicadora deve também ser levada em consideração. Faça diversos testes para otimizar os parâmetros durante as medidas.

As amostras a serem medidas serão diferentes solventes incolores, pois, devido a sensibilidade da fotomultiplicadora, deve-se evitar compostos que podem emitir luz ou estruturas muito complexas. A excitação deve ser feita entre 300-400 nm e os dados coletados serão de intensidade em função do comprimento de onda em nanômetros. Varie os diâmetros do “slit”, tanto o de emissão quanto o de excitação, para que se obtenha a melhor resolução dos dados obtidos, os valores de slit vão de 2nm a 20nm, para isso mantenha fixa a voltagem da fotomultiplicadora em 775V. A velocidade de varredura também pode ser modificada, faça medidas em diferentes velocidades! Ainda, o espectro de emissão deve ser deslocado do valor da excitação de forma apropriada a fim de obter os resultados em cm^{-1} como se encontra na literatura. A análise dos dados pode ser feita pelo software de sua preferência (ex. Origin, Python, Matlab, etc.).

*O manual do fluorímetro está disponível e impresso e descreve de forma didática o funcionamento do mesmo.

5. Resultados

Como resultado têm-se os gráficos das figuras 5, 6 e 7, que ilustram a Espectroscopia Raman em dois fluorímetros comerciais distintos. O *Fluorímetro 1*

pertence a um laboratório de pesquisa do IFSC, e o *Fluorímetro 2* será o da prática a ser realizada. As medidas foram feitas em dois diferentes fluorímetros para que pudesse ser observado a semelhança entre os resultados. Ainda foi escolhido como comprimento de onda de excitação em 350nm e/ou 400 nm de tal maneira que pudesse ser mostrado que o comprimento de onda de excitação não interfere no valor final do espectro. Para o caso da acetona (Fig. 5(a)), têm-se um pico de emissão em torno de 3000 cm^{-1} que engloba a elongação C-H ($2840 - 2690\text{ cm}^{-1}$), não podem ser observadas a elongação das cetonas que ficam antes do comprimento de onda de excitação. Ainda ao comparar o espectro Raman de um fluorímetro com um micro Raman (Fig. 5(b)) pode-se observar melhor as elongações de todas as ligações que a acetona forma, por que?

Uma das possíveis explicações desse alargamento da linha Raman está no fato de que a lâmpada do fluorímetro possui uma faixa espectral muito mais larga do que a do laser que excita uma amostra com um comprimento específico. A combinação entre a banda larga de emissão da lâmpada e a grade do fluorímetro não é suficiente para tornar o comprimento de onda incidente na amostra monocromático. Isso ocasiona o alargamento da banda de emissão Raman, fazendo com que seja possível uma estimativa de onde estão as elongações químicas mas não observá-las com grande precisão!

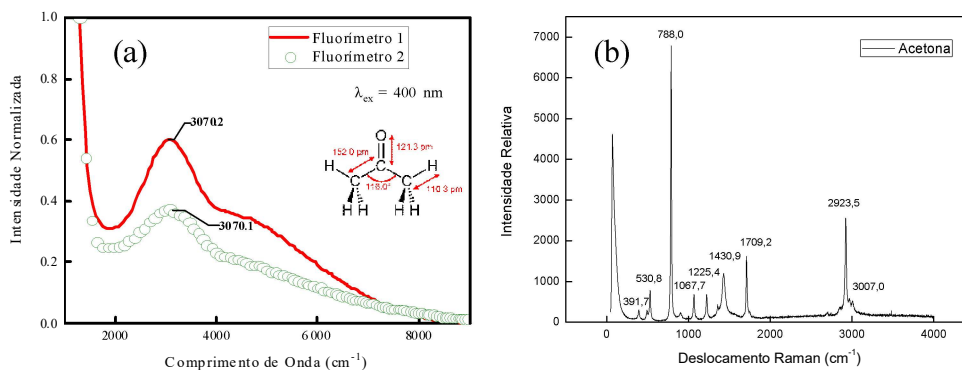


Figura 5. (a) Espectros Raman da acetona obtidos para dois fluorímetros comerciais com comprimento de excitação em 400 nm. No interior do gráfico a respectiva fórmula molecular da acetona. (b) Espectro Raman da acetona obtidos por um equipamento microraman com excitação em 532.8 nm.

A fig. 5(b) ilustra como poderiam ser vistos as elongações das ligações da acetona no caso de um microraman, em que uma fonte de luz monocromática é usada. Para a água (Fig. 6), as elongações também estão englobadas no mesmo pico próximo de 3000 cm^{-1} .

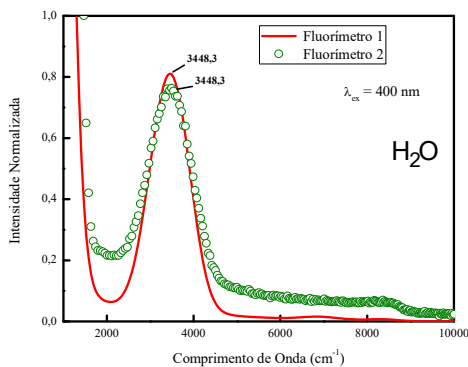


Figura 6. Espectros Raman da água obtidos para dois fluorímetros comerciais com comprimento de excitação em 400 nm.

Por fim, ainda que não seja possível distinguir as elongações, o fluorímetro tem a sensibilidade de detectar a existência desses níveis vibracionais, bem como levantar

hipóteses sobre a pureza de um solvente. Fica como sugestão pensar em outras formas e montagens experimentais que podem ser feitas para detectar os níveis vibracionais, e qualquer ideia é sempre bem-vinda!!

Nesse experimento de Espectroscopia Raman, os alunos podem desenvolver diversos testes com as amostras, por exemplo, no caso da água, os alunos podem testar a adição de sal na mesma (em pequenas quantidades) e observar se o espectro é alterado. Podem fazer misturas fracionadas de água e etanol, e etc.

6. Referências

- [1] DUSTIN W. SHIPP, FARIS SINJAB and D IOAN NOTINGHER. 2017. Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences. *Advances in Optics and Photonics*. 9 de 6 de 2017.
- [2] Peter Atkins, Julio de Paula. 2017. *Fundamentos de Físico Química* . 6ªed : LTC, 2017.
- [3] Robert Resnik, Robert Eisberg. 1979. *Física Quântica*. s.l. : ELSEVIER, 1979.