

Pós-Prática

Espectroscopia Raman

Edmur C. Neto - 12558492
Rafael F. Gigante - 12610500

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

20/03/2024



IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

INTRODUÇÃO

- Predito teoricamente por A. Smekal em 1923, observado e interpretado corretamente por C. V. Raman em 1928;
- Experimento de Raman com filtros;

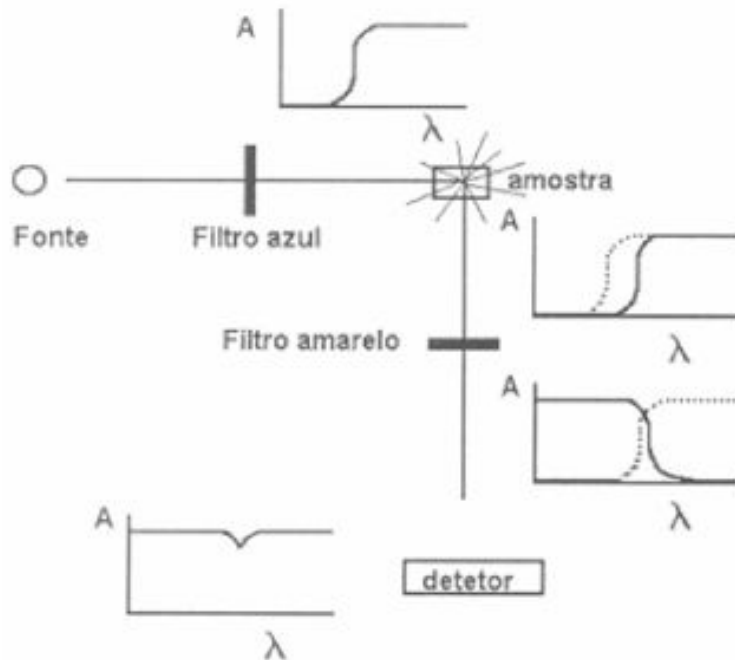


Figura 2. Experimento com filtros realizado por Raman



Figura 1. A. Smekal e C. V. Raman

INTRODUÇÃO

- Colisões entre Fótons e Matéria (Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes)
- Propriedade das Intensidades das Colisões

$$\nu_{\text{espectro}} = \nu_{\text{incidente}} + \nu_{\text{vibracional}}$$

$$\nu_{\text{espectro}} = \nu_{\text{incidente}} - \nu_{\text{vibracional}}$$

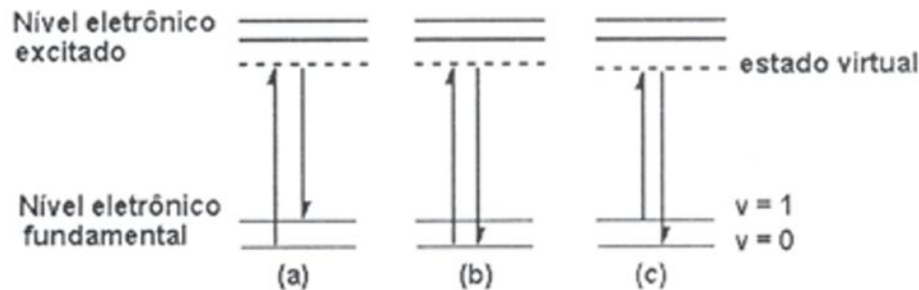


Figura 3. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)

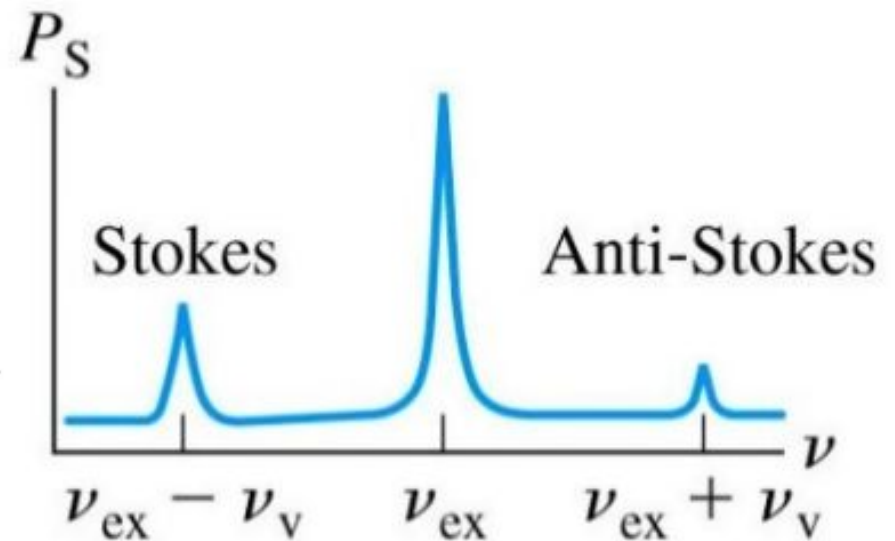


Figura 4. Representação gráfica das frequências Stokes e Anti-Stokes.

INTRODUÇÃO

➤ Regras de Seleção de Espectroscopia Raman:

- 1) A molécula deve ter um dipolo induzido se submetida a um campo elétrico;
- 2) A molécula deve ir para o próximo estado vibracional ao qual se encontra.

➤ Dedução semi-clássica:

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

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

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

$$\langle v_f | x | v_i \rangle \neq 0 \therefore v_f - v_i = \pm 1$$

INTRODUÇÃO

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)
$\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$	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 $\text{C} \equiv \text{C}$	Alcinos
1760 - 1665 cm^{-1}	Elongação $\text{C}=\text{O}$	Cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos
1680 - 1630 cm^{-1}	Elongação $\text{C} = \text{C}$	Alcenos
1600 - 1500 cm^{-1}	Elongação $\text{C} = \text{C}$ (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 nitrofilo

Tabela 1. Frequências conhecidas de vibrações de diversas ligações químicas e o tipo de substância correspondente.



APLICAÇÕES

➤ Espalhamento Rayleigh: coloração do céu

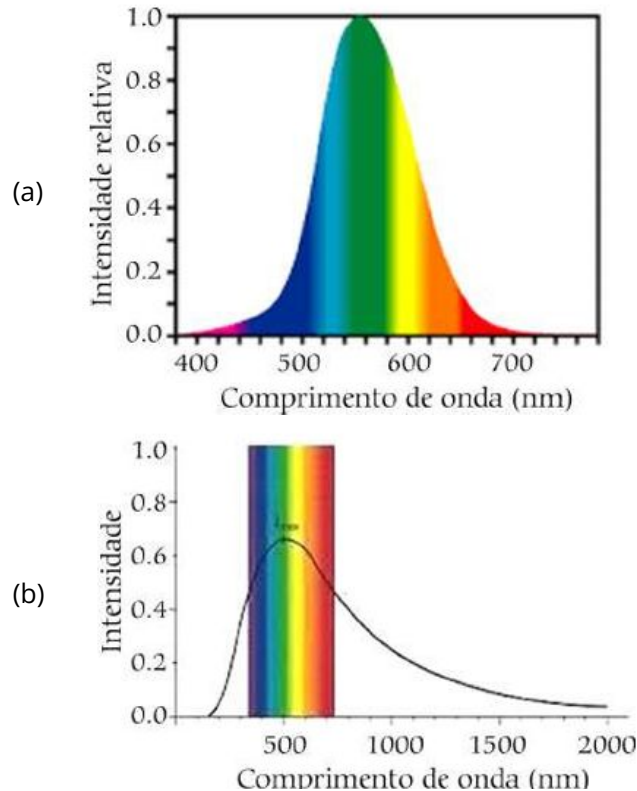


Figura 5. (a) Sensibilidade relativa do olho humano para diferentes comprimentos de onda. (b) Espectro da luz solar em função do comprimento de onda, com destaque para a região visível.

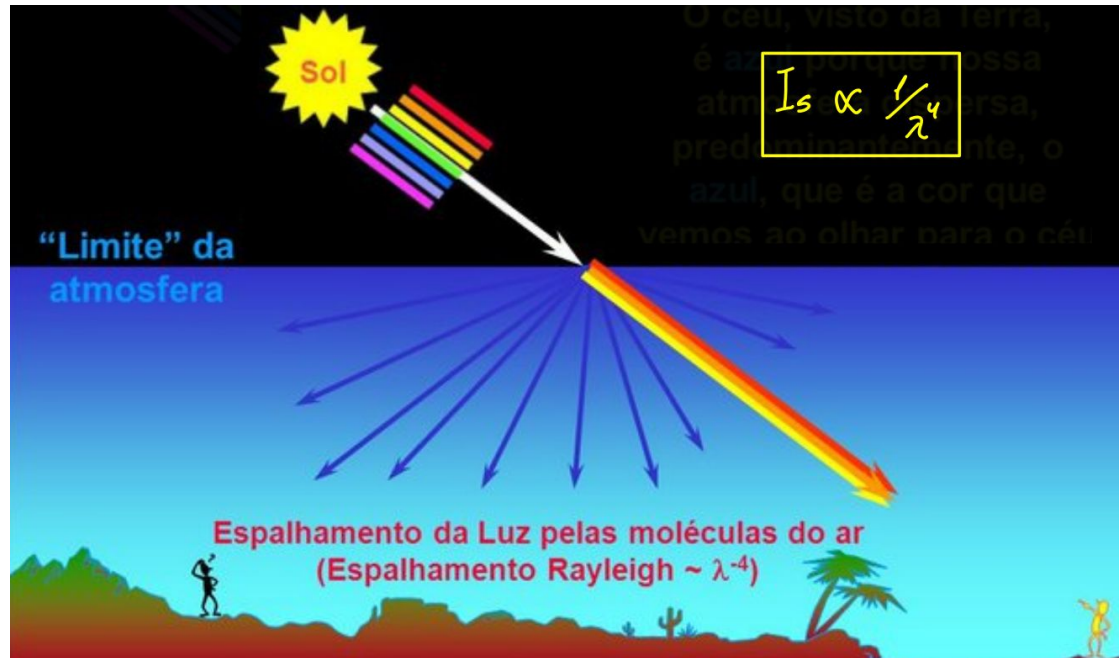


Figura 6. Um observador na Terra recebendo a luz que vem diretamente do sol e outro observador recebendo a luz que é espalhada pelas moléculas.

OBJETIVOS

- Familiarizar-se com os conceitos de espectroscopia vibracional das moléculas;
- Qualificar as melhores configurações do fluorímetro e disposições do ambiente;
- Identificar a composição das substâncias submetidas ao experimento de Espectroscopia Raman.

EXPERIMENTO

- Utilização de um Fluorímetro e uma lâmpada de xenônio como fonte de luz;
- Calibração do Fluorímetro com uma lâmpada de mercúrio;
- Otimização da resolução do fluorímetro através da variação dos parâmetros de diâmetro do slit e velocidade de varredura
- Preparo de amostras (solventes incolores);
- Leitura e carregamento dos dados com o software do fluorímetro;
- Análise dos dados utilizado um software gráfico.



EXPERIMENTO

➤ Outros fenômenos ópticos também devem ser considerados na realização do experimento:

1. Reflexão
2. Refração
3. Dispersão
4. Difração
5. Polarização
6. Absorção
7. Fluorescência

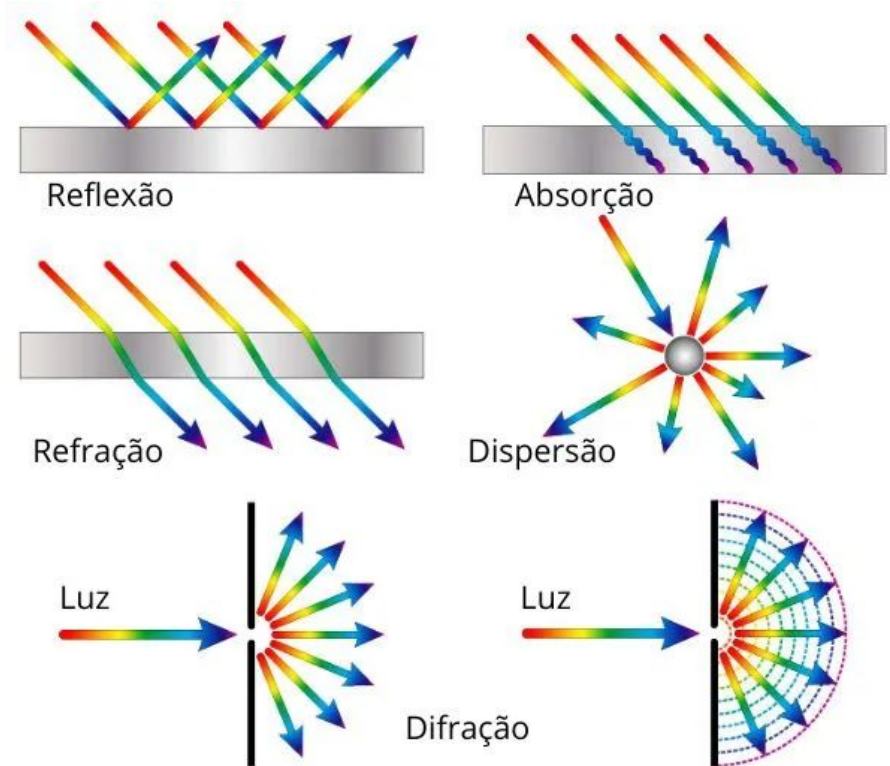


Figura 7. Exemplos de alguns dos fenômenos ópticos citados.

EXPERIMENTO

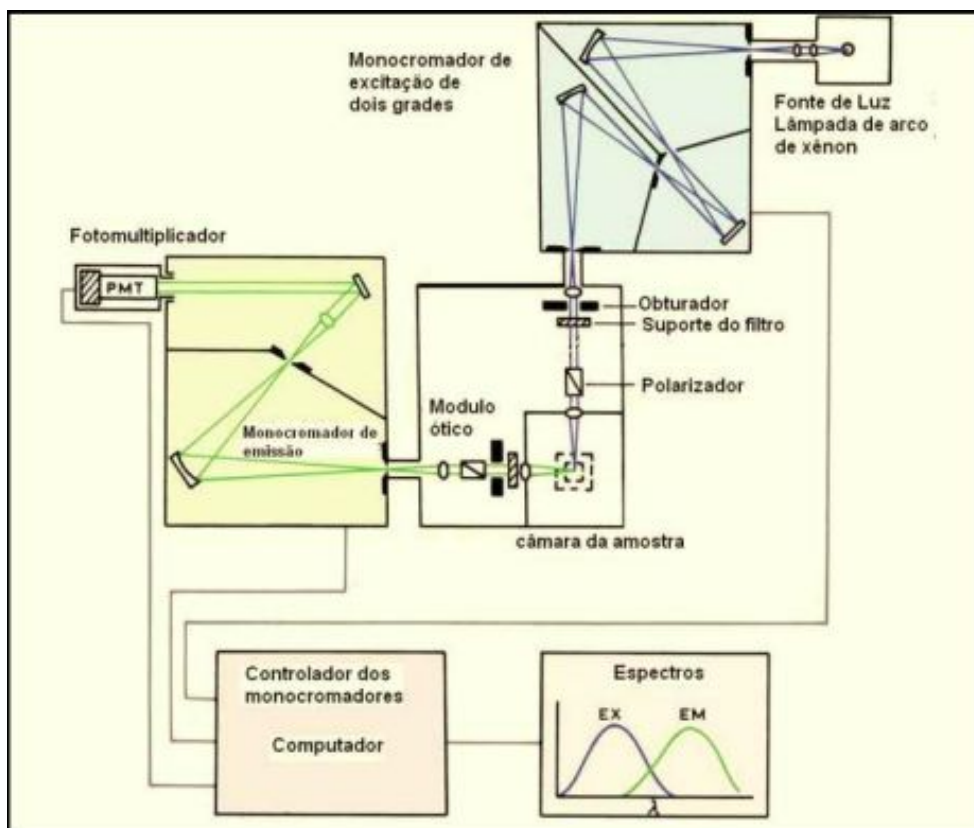


Figura 8. Representação esquemática de um fluorímetro comercial.



Figura 9. Fluorímetro LS-50B que será utilizado na prática.

EXPERIMENTO

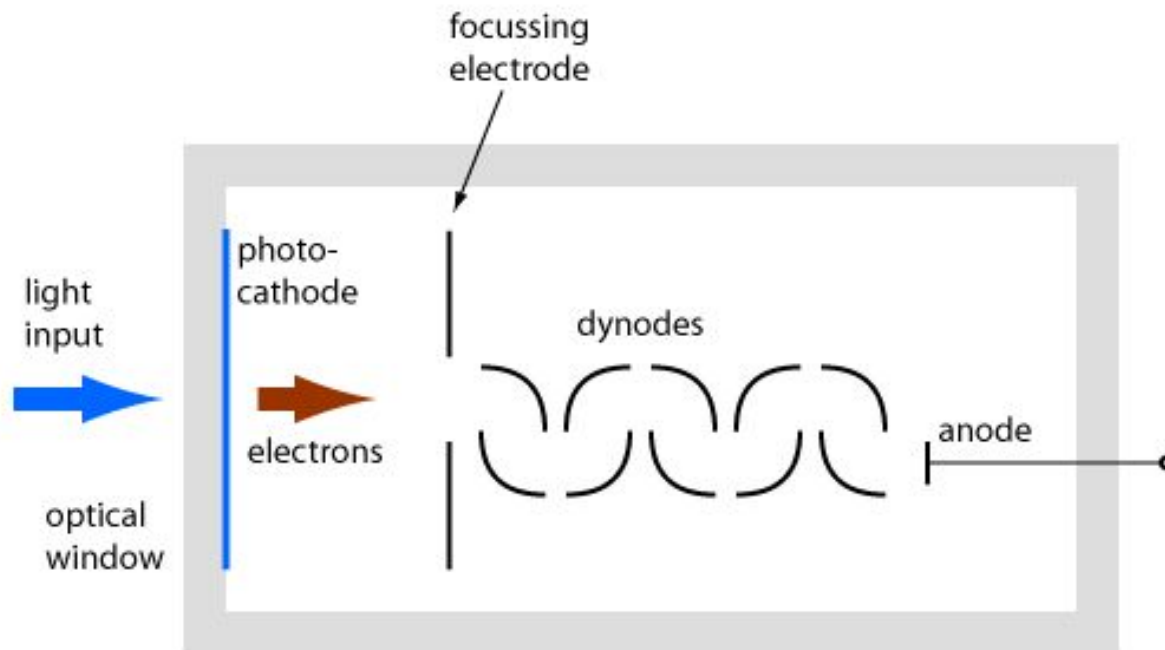


Figura 10. Representação esquemática de uma fotomultiplicadora.

EXPERIMENTO

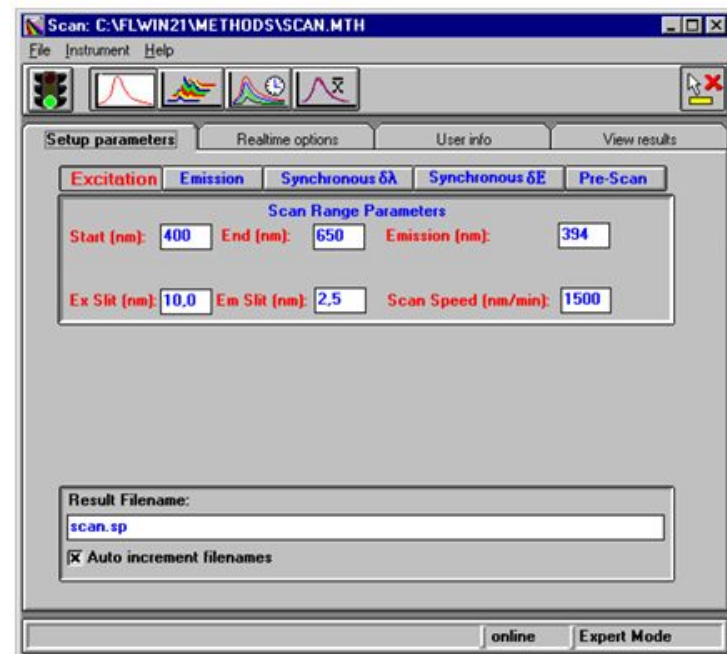
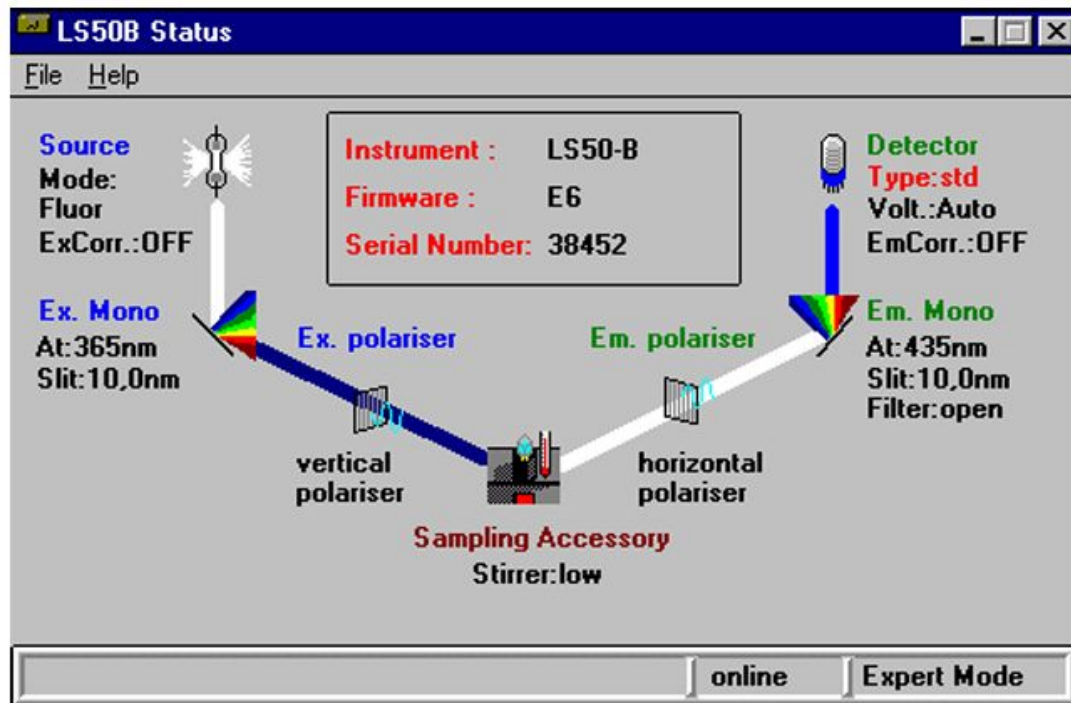


Figura 11. Capturas de tela do software que será utilizado na prática.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Calibração do fluorímetro com uma lâmpada de mercúrio:

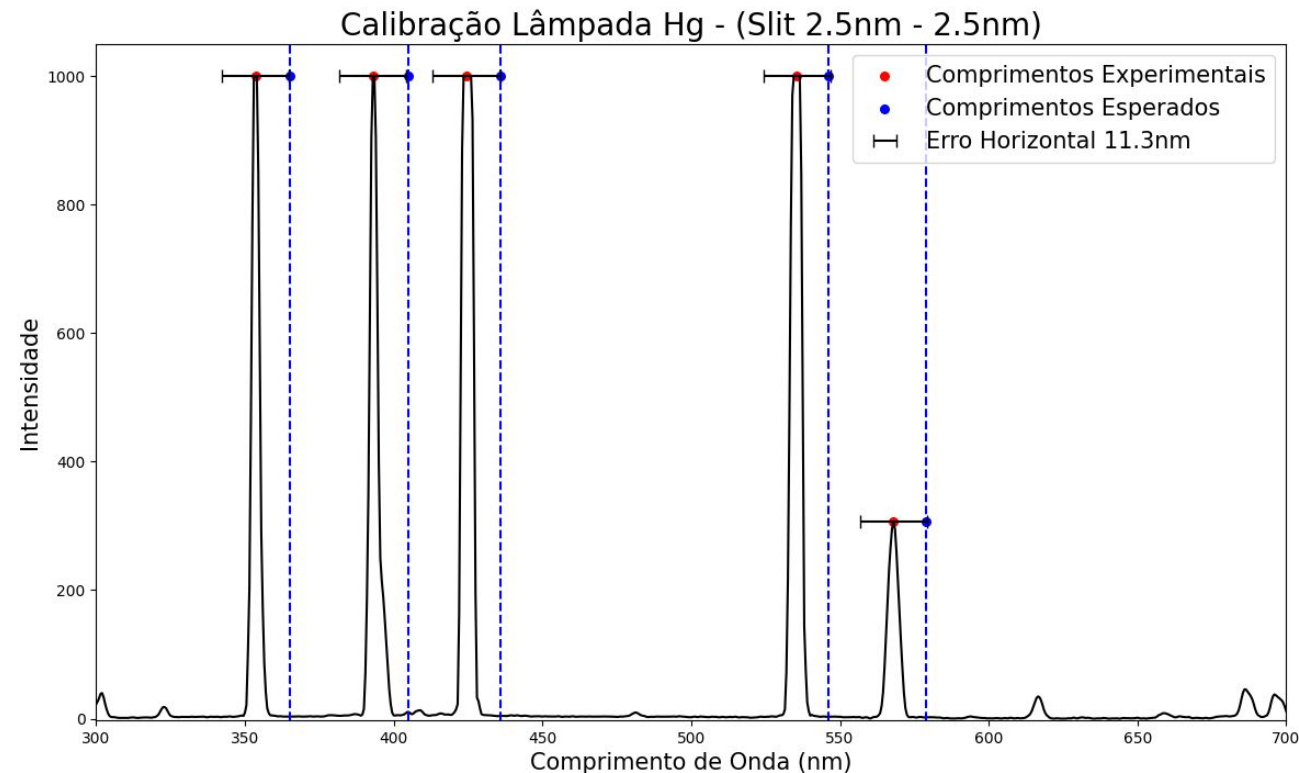
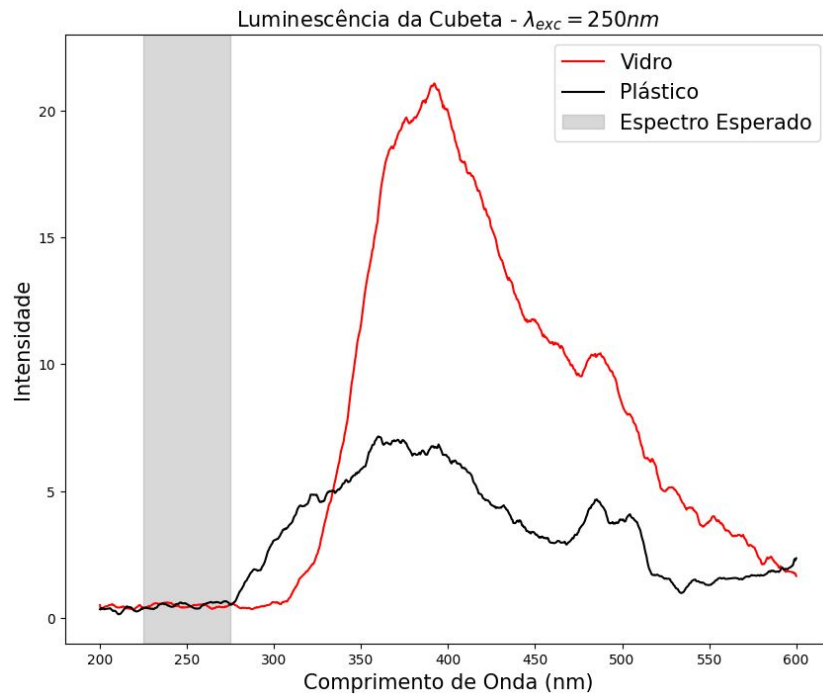


Figura 12. Gráfico da emissão da lâmpada de Hg.

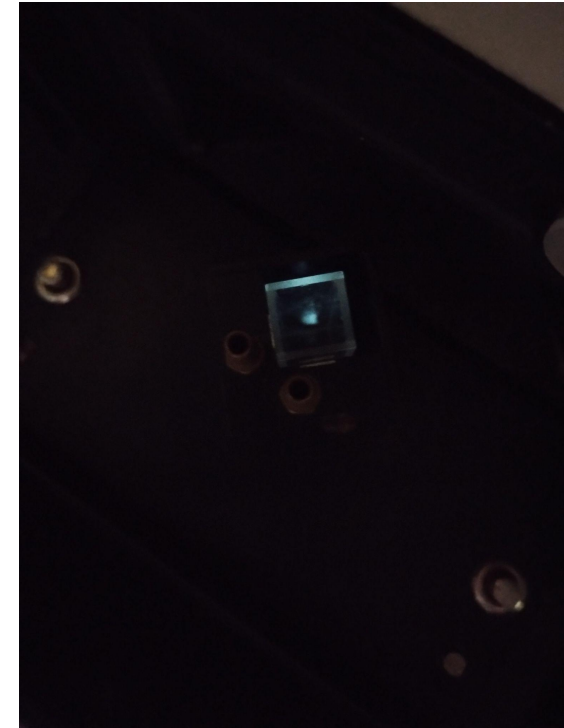
Ajuste: **11.3nm**

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Fluorescência da cubeta:



(a)



(b)

Figura 13. (a) Gráfico da emissão das cubetas de vidro e plástico.
(b) Imagem da cubeta emitindo luz visível.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Resolução do fluorímetro:

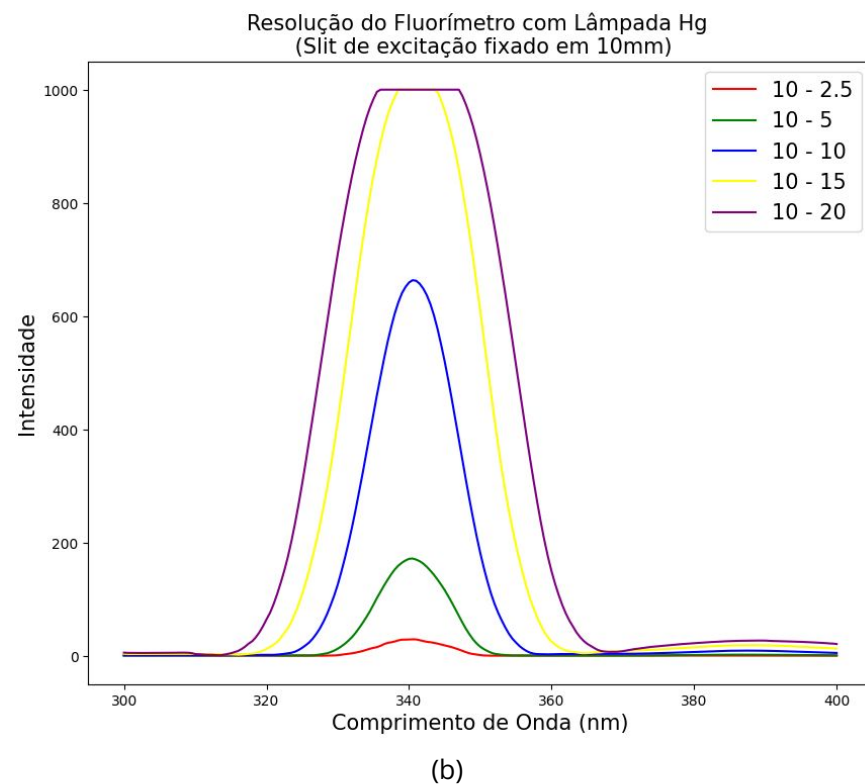
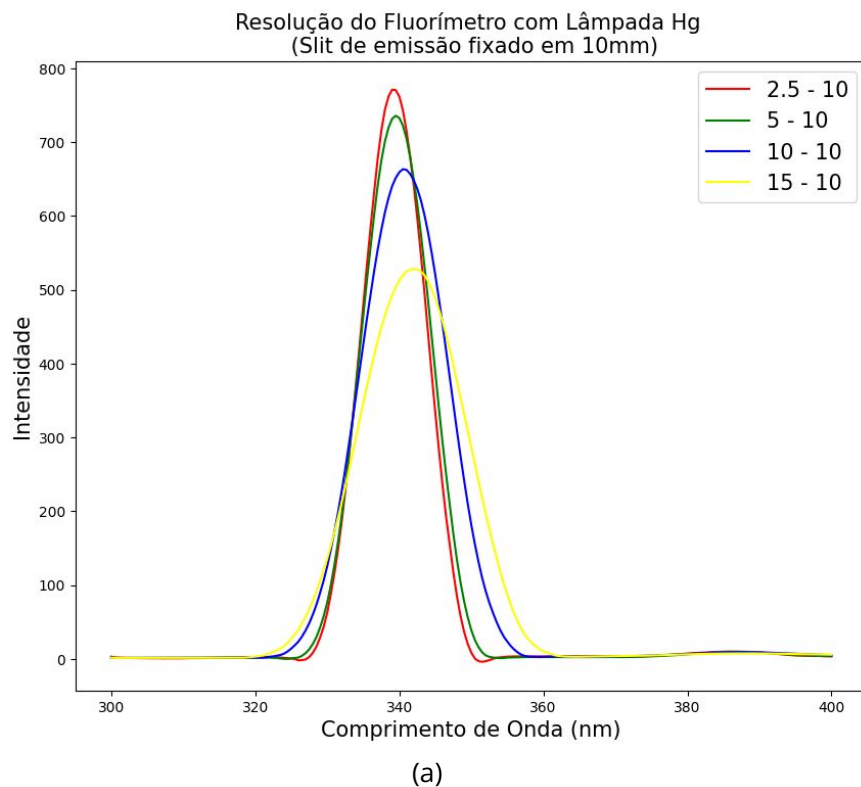
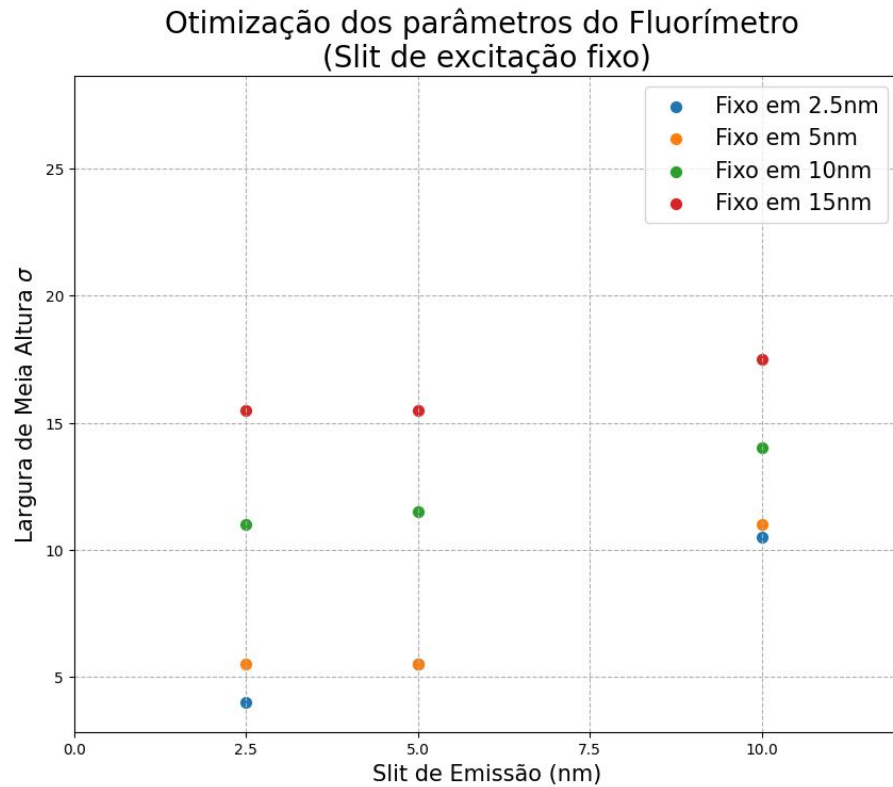
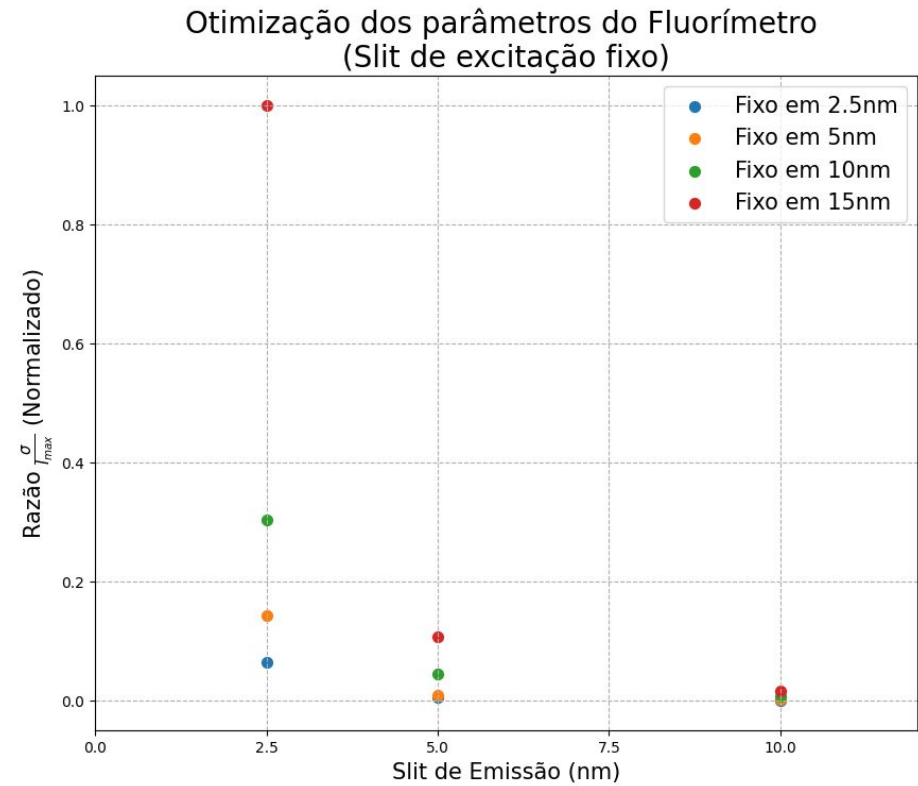


Figura 14. Gráficos da resolução do fluorímetro com (a) slit de emissão fixa em 10 nm e (b) slit de excitação fixa em 10nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES



(a)

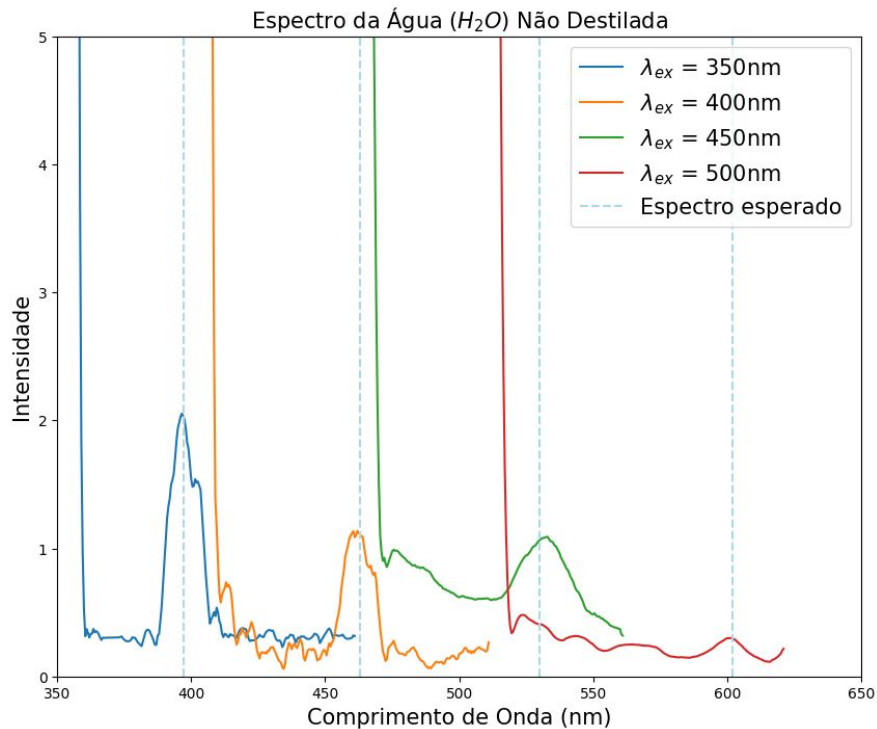


(b)

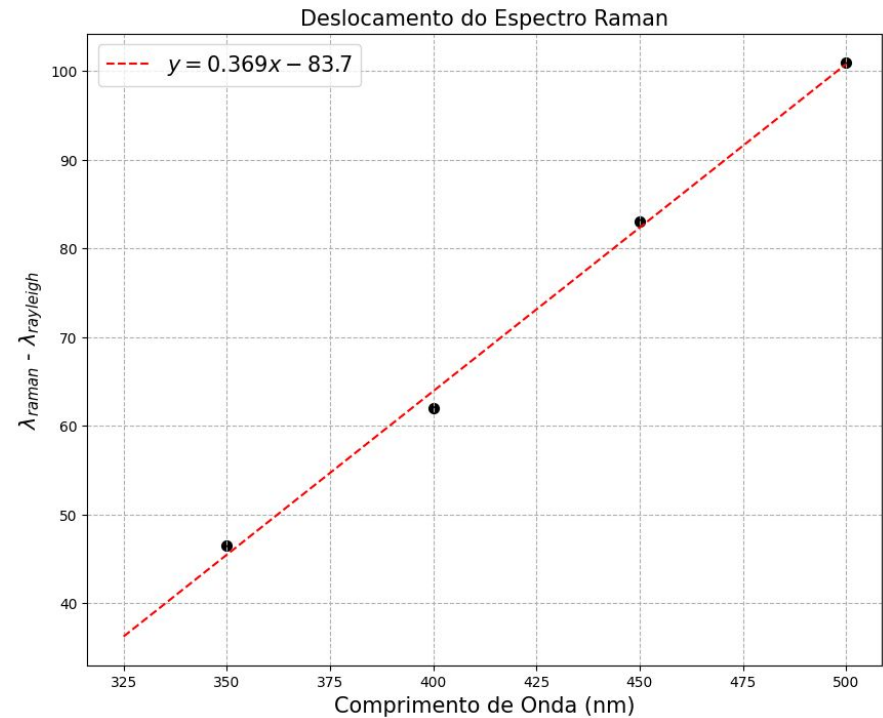
Figura 15. Gráficos de otimização dos parâmetros do fluorímetro com base na largura à meia altura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Espectro Raman da água da torneira:



(a)



(b)

Figura 16. (a) Espectro de emissão da água da torneira para diferentes excitações e (b) Diferença de comprimento de onda entre o espalhamento Raman e o espalhamento Rayleigh.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Espectro Raman da água da torneira:

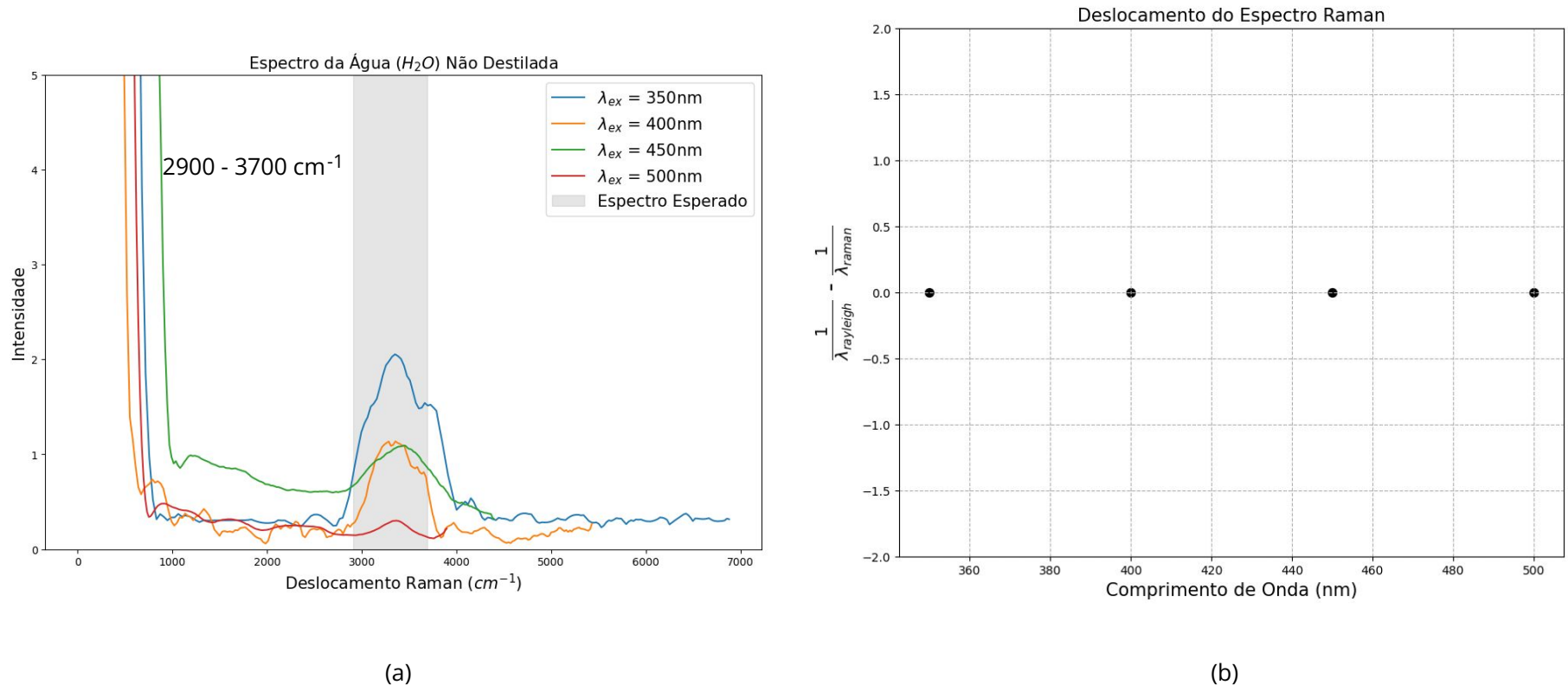
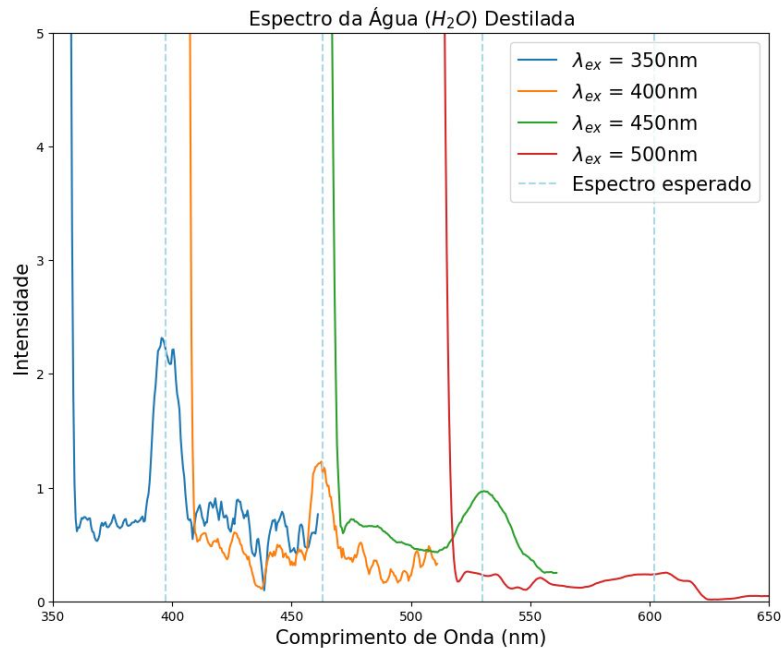


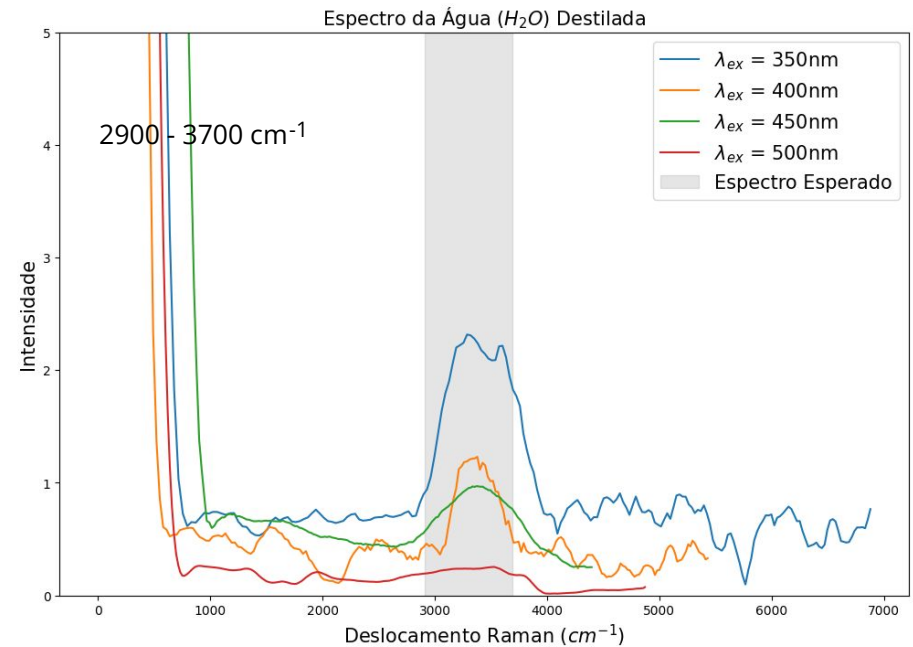
Figura 17. (a) Espectro Raman da água da torneira para diferentes excitações e (b) Diferença de número de onda entre o espalhamento Raman e o espalhamento Rayleigh.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Espectro Raman da água destilada:



(a)



(b)

Figura 18. (a) Espectro de emissão da água destilada para diferentes excitações e (b) Espectro Raman da água destilada para diferentes excitações.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Espectro Raman esperado para a água:

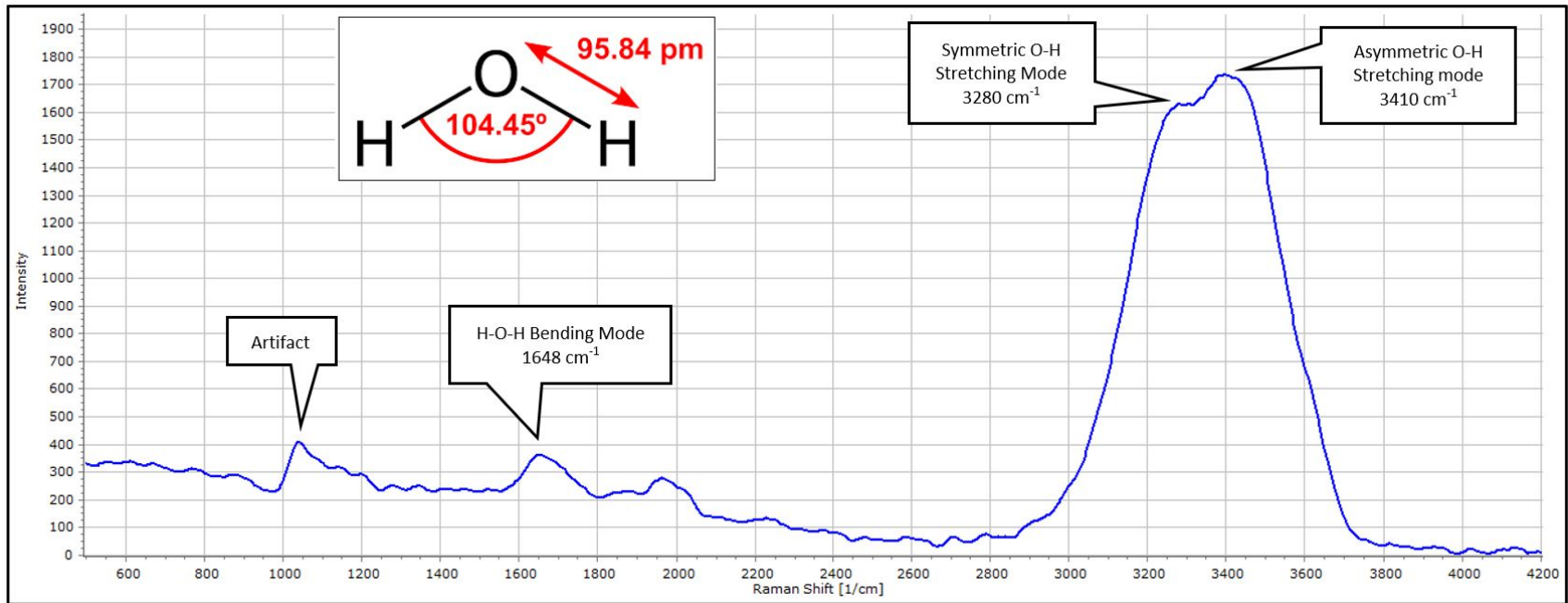
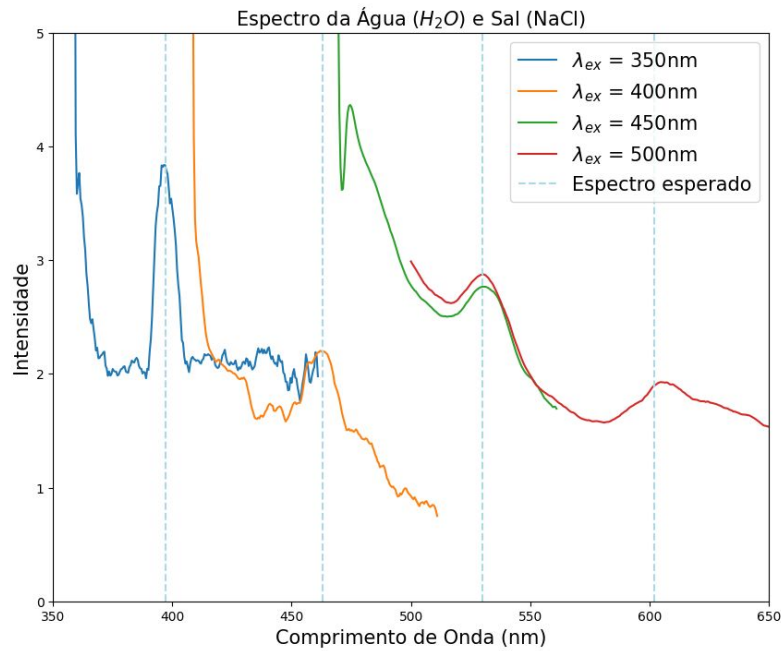


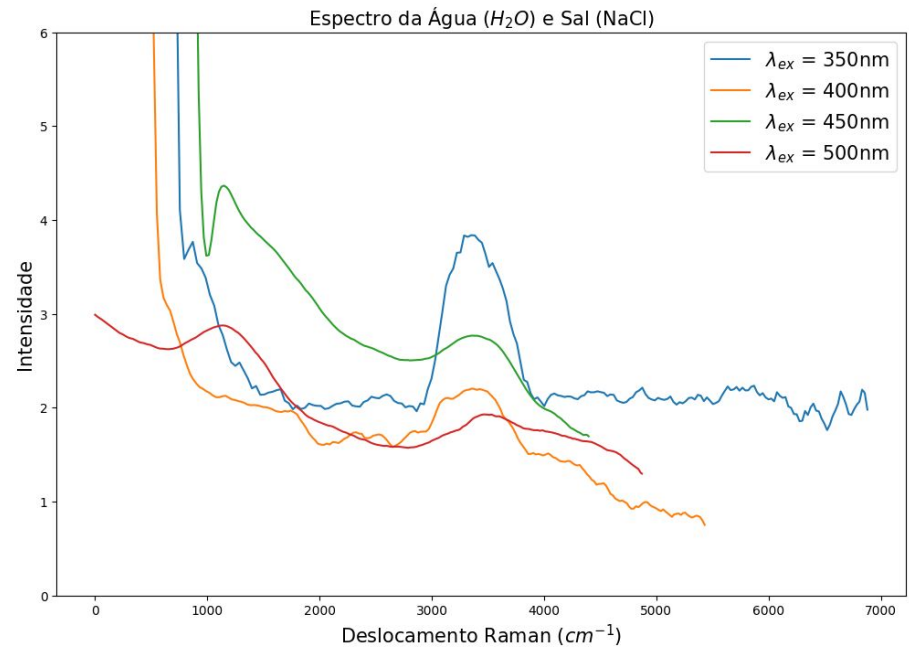
Figura 19. Espectro esperado da água (H₂O)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Espectro Raman da solução de água com sal:



(a)



(b)

Figura 20. (a) Espectro de emissão da solução de água com sal para diferentes excitações e (b) Espectro Raman da solução de água com sal para diferentes excitações.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Espectro Raman esperado para a solução de água com sal:

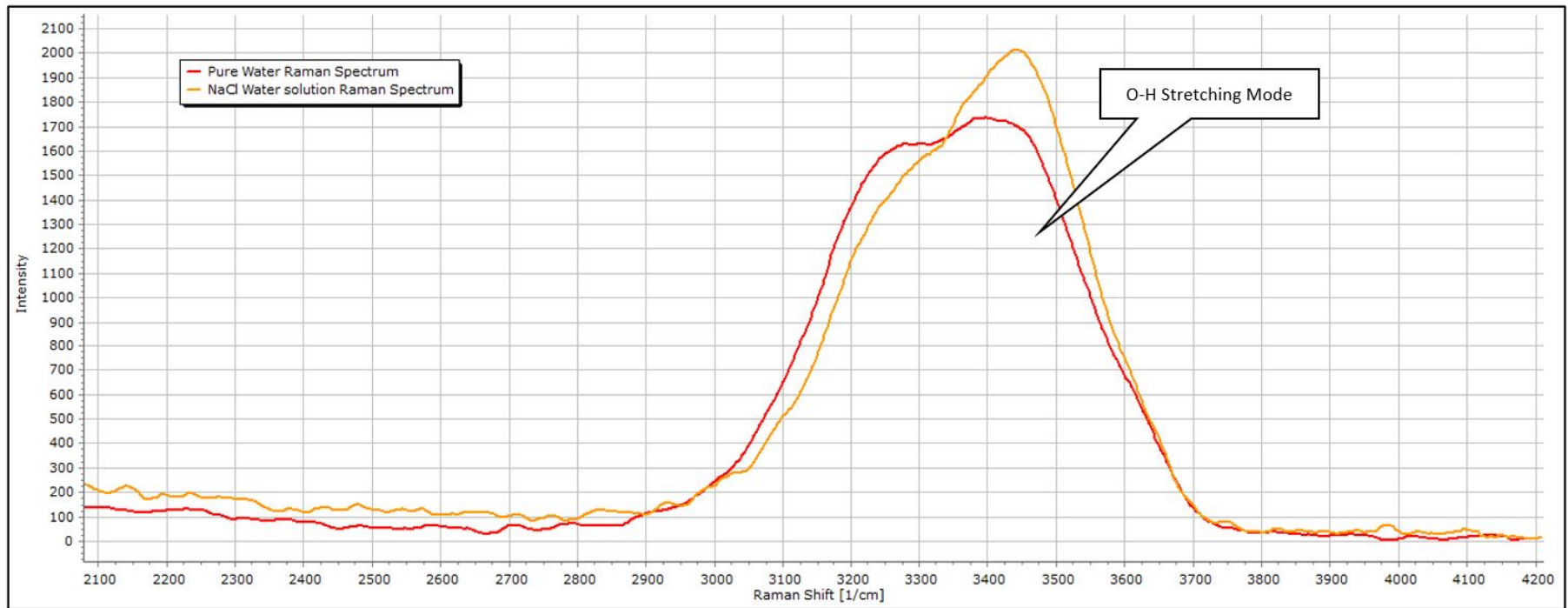


Figura 21: Espectro esperado para a solução de água (H_2O) e sal (NaCl)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Espectro Raman da solução de água com sal:

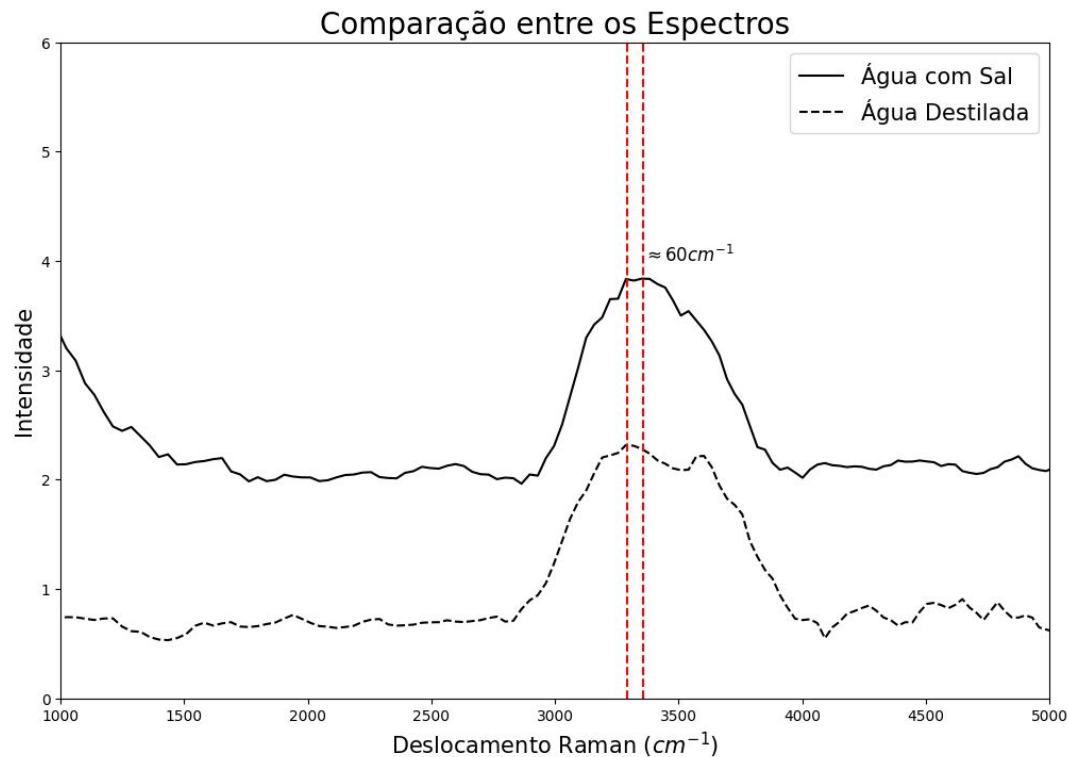
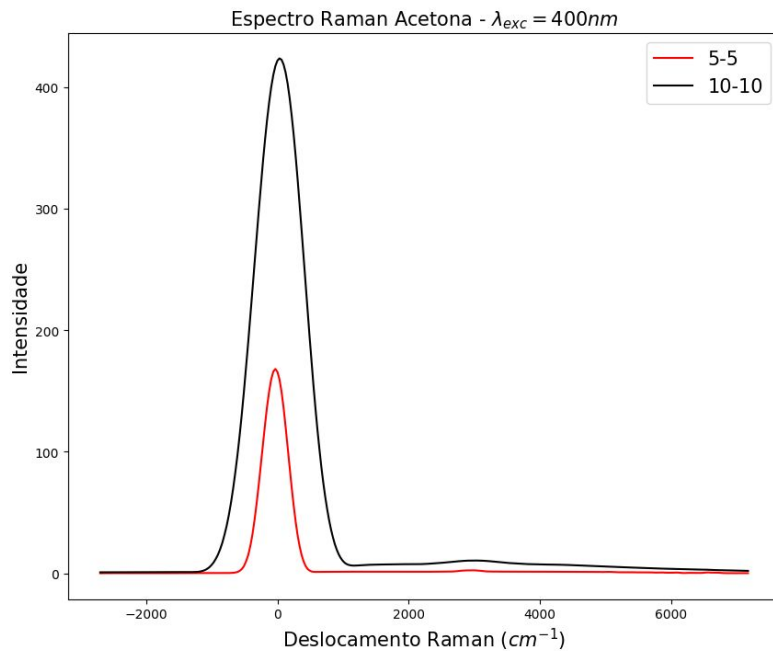


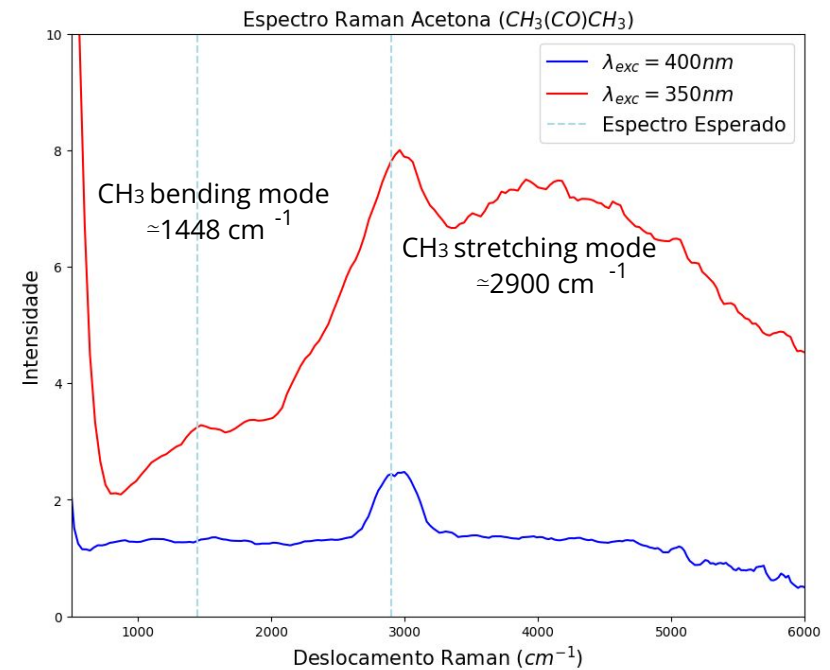
Figura 22. Comparação entre o espectro de água e a solução de água com sal.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

➤ Espectro Raman da Acetona:



(a)



(b)

Figura 23. (a) Espectro de emissão da acetona para diferentes excitações e (b) Espectro Raman da acetona para diferentes excitações.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Espectro Raman esperado para a Acetona:

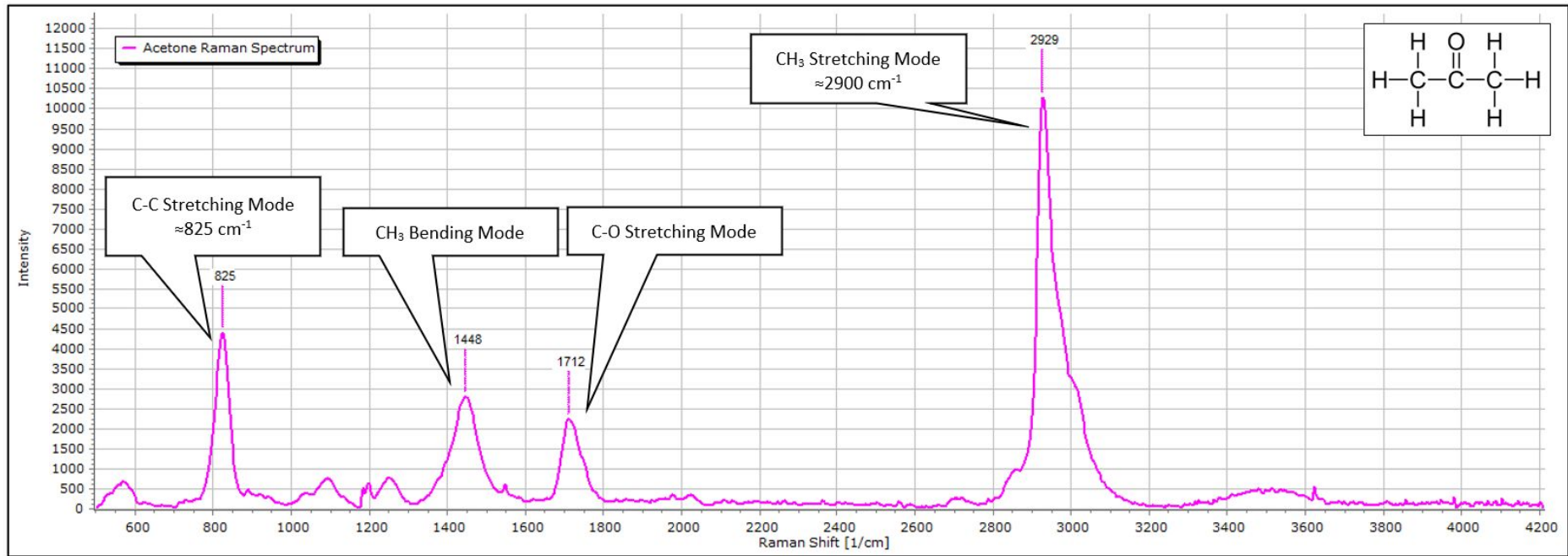


Figura 24. Espectro esperado para a acetona (C₃H₆O)

CONCLUSÕES

- A intensidade da luz espalhada inelasticamente pelo efeito Raman é muito baixa;
- A banda de luz gerada pela lâmpada de xenônio e selecionada pelo monocromador é muito larga, o que faz com que a localização dos picos se torne imprecisa;
- Mesmo assim, é possível detectar e obter uma boa estimativa de onde estão as elongações químicas, mas não de localizá-las precisamente;
- Fatores externos como resíduos no recipiente, ou a própria luminescência do material podem interferir no resultado. Outras origens de erros são sistemáticas, ligadas às limitações do fluorímetro.

REFERÊNCIAS

Lady Katherine Soto Gómez. "Desenvolvimento e aplicações da técnica espectroscopia Raman anti-Stokes coerente multiplex". [Online] Disponível em: [\[https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/49992/1/diserta%C3%A7%C3%A3o_lady%20katherine%20soto.pdf\]](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/49992/1/diserta%C3%A7%C3%A3o_lady%20katherine%20soto.pdf). Acesso em 28 de fevereiro de 2024.

"Espectroscopia Raman". [Online] Disponível em: [\[https://www.ifsc.usp.br/~lavfis/lavfiswp/wp-content/uploads/2023/04/Espectroscopia-Raman.pdf\]](https://www.ifsc.usp.br/~lavfis/lavfiswp/wp-content/uploads/2023/04/Espectroscopia-Raman.pdf) Acesso em: 28 de fevereiro de 2024.

"Water Molecule Vibrations with Raman Spectroscopy". [Online] Disponível em: <https://physicsopenlab.org/2022/01/08/water-molecule-vibrations-with-raman-spectroscopy/>. Acesso em 29 de fevereiro de 2024.

Emiliane Gerbasi Ricci. "APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS E ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA A AVALIAÇÃO DA MISTURA DE ETANOL-METANOL". [Online] Disponível em: [\[https://repositorio.unicid.edu.br/jspui/bitstream/123456789/815/1/Emiliane%20Gerbasi%20Ricci.pdf\]](https://repositorio.unicid.edu.br/jspui/bitstream/123456789/815/1/Emiliane%20Gerbasi%20Ricci.pdf) Acesso em 29 de fevereiro de 2024.

Prof. Dr. José Pedro Donoso. "SFI 5800 Espectroscopia Física Simetria e Teoria de Grupos". [Online] Disponível em: [\[https://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Simetria.pdf\]](https://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Simetria.pdf). Acesso em 29 de fevereiro de 2024.

Andreas W. Momber. "The 50th anniversary of the death of Adolf Gustav Smekal (1895–1959), a pioneer in materials physics". [Online] Disponível em: [\[https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-009-3996-4\]](https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-009-3996-4). Acesso em 29 de Fevereiro de 2024.