



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rodrigo de Melo Monteiro

MONTAGEM DE APARATO EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Sandrini

Maringá, Outubro/2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rodrigo de Melo Monteiro

MONTAGEM DE APARATO EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Sandrini

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Maringá, Outubro/2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela coragem e sabedoria para superar cada obstáculo ao longo desta jornada e também pela oportunidade concedida em adquirir novos conhecimentos.

Aos meus pais Vera e Edivino e ao meu irmão Renan por todo apoio, amor, carinho, incentivo e dedicação concedidos nas minhas escolhas.

Aos professores do ensino fundamental e médio, pela formação educacional e pessoal.

Aos professores da graduação em Física, por todo o conhecimento que foi transmitido ao longo destes anos, em especial (em ordem alfabética): Breno, Bruno, Cleber, Jurandir, Medina e Nelson.

Aos amigos da graduação (em ordem alfabética): André, Ariane, Arthur, Camila, Gabriela, João Marcos, Marcos, Mariana, Milena, Pedro e Vinícius, por toda a ajuda nos estudos, momentos de descontração, e principalmente pela amizade e companheirismo, que foram de extrema importância para a conclusão do curso.

Aos meus grandes amigos (em ordem alfabética): Andressa, Aline, Hugo, Luana, Pollyanna, Thaís, pela parceria e cumplicidade ao longo desses anos.

Aos amigos que fiz em Maringá (em ordem alfabética): José Eduardo, Tiago e Vivian, pelos conselhos, ajuda e parceria.

À Exateria, que através da música me proporcionaram grandes momentos.

Ao Colégio CCIM, por todo o apoio nestes anos, em especial as coordenadoras Neiva e Simone.

À todos os meus alunos e ex-alunos por me proporcionarem a gratidão e honra em exercer o dom de ensinar os conhecimentos da ciência como também na troca de aprendizado sobre a vida.

Agradeço também a Keila do laboratório, pela ajuda nesta caminhada.

E quero agradecer em especial o meu orientador Marcelo Sandrini pelos diversos conselhos, pelas orientações na pesquisa, inspiração profissional e por todo o conhecimento que me foi repassado neste período.

À FINEP, CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

“O conhecimento científico é uma ciência que permite-nos ampliar a semântica e o aprendizado que temos em relação ao mundo em que somos compostos”.

(Ketely Temper Almela)

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito Raman, através de uma revisão bibliográfica e da montagem de um aparato experimental em comparação a um equipamento comercial. A espectroscopia Raman, é uma técnica que estuda a interação da luz e matéria, através do espalhamento da luz, onde o fenômeno é observado pelo espalhamento inelástico da luz que permite identificar a natureza molecular de um composto. A utilização de equipamentos comerciais traz em muitas ocasiões para o analista a dificuldade em compreender os princípios físicos da técnica utilizada, por se deparar com um equipamento fechado limitando o seu controle, e assim um aparato experimental traz uma autonomia para o mesmo proporcionando um melhor entendimento nos resultados obtidos. Por meio da análise de amostras de água e acetona, obtiveram-se espectros Raman destas substâncias pelo equipamento comercial e do aparato experimental e por comparação verificou que a montagem realizada apresentou-se positiva na obtenção da estrutura das moléculas destes materiais.

Palavras-chave: Espalhamento Raman, aparato experimental, água e acetona.

ABSTRACT

In this essay the Raman effect was studied, through a bibliographical review and the assembly of an experimental set-up in comparison to a commercial equipment. Raman spectroscopy is a technique that studies the interaction of light and matter through the scattering of light where the phenomenon is observed by the inelastic scattering of light that allows the identification of the molecular nature of a compound. The use of commercial equipment often brings to the analyst the difficulty in understanding the physical principles of the technique used, because he comes across a closed equipment limiting his control, and thus an experimental set-up brings an autonomy for the same one providing a better understanding of the results obtained. By means of the analysis of samples of water and acetone, Raman spectra of these substances were obtained by the commercial equipment and the experimental set-up and by comparison verified that the assembly which was made has been positive in obtaining the structure of the molecules of these materials.

Keywords: Raman Scattering, experimental set-up, water and acetone.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1 ESTADO DA ARTE	9
2.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	11
2.2.1 VIBRAÇÃO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS	11
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	14
2.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	18
2.3 INSTRUMENTAÇÃO	26
2.4 APLICAÇÕES	27
3. METODOLOGIA	27
3.1 EQUIPAMENTO COMERCIAL	27
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DA MOLÉCULA DE ÁGUA	30
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DA MOLÉCULA DE ACETONA	36
5. CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

Dentro da comunidade científica sempre houve grande interesse a respeito do conhecimento da composição química e estrutural da matéria. Assim, o aprimoramento e o desenvolvimento de novos métodos de análise, que permitem obter informações a respeito da estrutura molecular, das ligações químicas e dos níveis de energia de diferentes materiais, tornaram-se cada vez mais o objetivo de estudos científicos [1].

Entre os diversos métodos de análise podemos citar a espectroscopia óptica, cujas técnicas baseiam-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essas técnicas experimentais em espectroscopia oferecem grandes vantagens e notáveis contribuições na física, química e biologia, como por exemplo, baixa necessidade de pré-preparo das amostras, procedimentos não invasivos ou destrutivos, rápidos procedimentos para análises, entre outros [2, 3].

A melhora na eficiência e o barateamento dos componentes eletrônicos e ópticos, decorrente dos avanços tecnológicos das últimas décadas, possibilitaram que as técnicas espectroscópicas fossem amplamente usadas para a caracterização de diversos tipos de materiais. Devido à versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, destacam-se três diferentes tipos de análises espectroscópicas, sendo elas: espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis e Infravermelho), que se baseia no efeito de absorção da radiação pela matéria, a espectroscopia de luminescência, baseada na reemissão da radiação e, por fim, a espectroscopia Raman que se baseia no efeito de espalhamento da radiação pela matéria [4].

Devido às vantagens e o desenvolvimento citados, atualmente essas técnicas tem sido amplamente aplicadas para caracterização e controle de qualidade em produtos e materiais, disponibilizados ao mercado consumidor, dentro do setor produtivo. Além do setor produtivo, verifica-se que as técnicas presentes na espectroscopia óptica, desempenham um papel muito importante, quando nos deparamos com proposições de novos problemas físicos, como também na compreensão de fenômenos que antigamente eram apenas estudados teoricamente. Conseqüentemente, observa-se um crescimento no setor de desenvolvimento de equipamentos comerciais específicos para esses tipos de análise.

Porém, a utilização de equipamentos comerciais proporciona em diversas situações certa dificuldade em compreender os princípios físicos que fundamentam a utilização de determinada técnica, como também os resultados obtidos. Isto ocorre pelo fato do pesquisador ou analista, se depararem muitas vezes com equipamentos do tipo “caixa preta”, impossibilitando assim o amplo conhecimento e controle do equipamento. Outra dificuldade esta relacionada ao fato de muitas vezes estes apresentarem limitações em suas medidas, impossibilitando suas aplicações quando voltadas a estudos mais direcionados e/ou específicos. Somado a estas dificuldades tem-se também, o alto custo envolvido para a aquisição e manutenção desse tipo de equipamento, por se tratarem de equipamentos de alta tecnologia e especificidades.

Em relação às dificuldades deparadas, é comum que muitos centros de pesquisa optem por montar seus próprios aparatos experimentais, em contraposição à aquisição de equipamentos comerciais. Muitas vezes esse procedimento mostra-se economicamente mais viável e como vantagem também proporciona maior autonomia no desenvolvimento e conhecimento dos fundamentos das técnicas aplicadas, favorecendo um melhor entendimento nos resultados obtidos, formando profissionais mais capacitados.

O objetivo do presente trabalho é realizar um estudo sobre a teoria de espectroscopia vibracional e a aplicação da técnica de Espectroscopia Raman para a caracterização de materiais. O estudo será realizado através de uma revisão bibliográfica acerca da fundamentação teórica e da instrumentação para a espectroscopia vibracional. Além disso, o presente trabalho tem como o objetivo a montagem e implementação de um aparato experimental para espectroscopia Raman nos laboratórios do Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas (GEOPT) do departamento de Física da UEM com a realização de testes a partir de caracterização de materiais padrões. Os resultados obtidos com essa montagem experimental foram comparados com os resultados obtidos a partir de um equipamento comercial e os disponíveis na literatura.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estado da Arte

A espectroscopia Raman, trata-se de uma técnica em que um feixe de radiação eletromagnética é incidido sobre um material de estudo e em seguida é analisado o feixe espalhado pelo mesmo. Devido à interação dessa radiação com as moléculas que compõem o material, esse espalhamento pode ocorrer de dois modos diferentes. No primeiro, a maior parte do feixe espalhado possui a mesma energia do feixe incidente, chamado espalhamento Rayleigh. Já no segundo, o feixe espalhado possui energia diferente do incidente, chamado de espalhamento Raman. Essa alteração na energia está associada à absorção por parte das moléculas do material, esse tipo de espalhamento ocorre apenas com uma pequena parte da radiação, menos de 1%, porém essa variação de energia permite a identificação da natureza molecular do composto investigado, pois cada molécula apresenta um espectro particular e o espectro resultante funciona como sua impressão digital [5, 6].

Em 1923, Smekal previu teoricamente o efeito Raman, e posteriormente em 1928, pela primeira vez, o fenômeno foi observado experimentalmente, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman [7].

O experimento era simples, a luz solar era focalizada através de uma série de lentes, em um recipiente contendo um líquido transparente purificado e um vapor de líquidos, sendo que, entre eles havia um filtro que deixava passar somente radiação de maior energia. Após a amostra era colocado outro filtro, que permitia passar os feixes de luz com energia menor do que a incidente. A observação visual da amostra era feita em uma direção perpendicular à direção de iluminação, onde foi possível observar um traço luminoso correspondente ao espalhamento da radiação. Raman testou e observou cerca de 80 líquidos diferentes, e em todos os casos, foi possível observar um traço fluorescente residual remanescente. Com isso, duas hipóteses foram consideradas, na primeira esse traço fluorescente tratava-se da emissão de impurezas contidas nos líquidos, e para a segunda hipótese, ao atravessar a amostra, uma parcela da luz espalhada tinha sua frequência deslocada para o comprimento de ondas maiores, quando comparada com a luz incidente. Raman

mesmo purificando exaustivamente os compostos estudados, continuava a observar o traço de luz na amostra, como a intensidade desse fenômeno era muito baixa, foram utilizados filmes fotográficos, para obter a radiação, por longos tempos de exposição dos filmes fotográficos chegando até 180 horas, para se obter um espectro, pois a razão entre as intensidades do espalhamento Rayleigh e do Raman é da ordem de 10^5 . Devido o espalhamento ter uma intensidade relativamente baixa e ser polarizado, descartou-se assim a primeira hipótese. Dessa forma, um novo tipo de fenômeno foi descoberto, e batizado de efeito Raman, o que rendeu a Raman o prêmio Nobel em 1930 pelas descobertas sobre a difração da luz por moléculas [8] [9].

A figura 2.1 apresenta um esquema da experiência utilizada por Raman.



Figura 2.1: Esquema da ideia do experimento realizado por Raman, adaptado de [47] da [10].

No esquema a luz violeta representa a radiação de maior energia e a luz azul representa a luz espalhada de menor energia.

Em 1934, Placzek publica sua obra sobre a teoria do efeito Raman. Neste período os trabalhos experimentais se limitavam na obtenção e comparação de espectros, e, em alguns casos, à atribuição das frequências aos modos vibracionais. Na década de 40, a espectroscopia Raman, era utilizada pelos químicos para obter informações sobre a simetria molecular e as ligações químicas. Até 1950, para a obtenção dos espectros Raman, utilizava-se uma técnica convencional que consistia

na utilização de uma fonte de mercúrio ($\lambda=435,8$ nm) como excitação e para a detecção eram utilizados espectrógrafos com prismas como elemento dispersor, com detecção fotográfica. Nesta época uma limitação desta técnica ocorria no estudo de substâncias coloridas, que pudessem absorver intensamente essa radiação ou fotossensíveis. Outras fontes foram testadas e a utilização de radiações em 587,6, 667,8 e 706,5 nm, selecionadas com uso de filtros primários, permitiu o estudo de substâncias coloridas e fotossensíveis. Paralelamente, foram introduzidas redes de difração nos espectrômetros Raman, o que permitiu uma melhor resolução espectral e com o uso de filtros secundários, reduzir a intensidade da radiação Rayleigh, para a observação de baixas frequências. Em 1962, inicia-se a utilização de *lasers* como fonte de excitação para espectroscopia Raman com Porto & Wood, que utilizaram *laser* pulsado de rubi, e em 1963, com Kogelnik & Porto sendo os primeiros a obter espectros Raman utilizando *laser* contínuo de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm. No fim da década de 1960, com o desenvolvimento dos lasers de Ar^+ e de Kr^+ , abriram-se novas possibilidades para a espectroscopia Raman, como por exemplo, o estudo do efeito Raman ressonante, efeito Raman inverso, entre outros. Além disso, nas últimas décadas, o desenvolvimento computacional trouxe grandes e valiosas contribuições à espectroscopia, na análise dos espectros vibracionais, e utilização direta nos instrumentos, nos cálculos, gerando rapidez e refinamento aos estudos de diversos tipos de moléculas [7].

2.2 Espectroscopia vibracional

2.2.1 Vibrações de moléculas diatômicas

Todo material ao ser irradiado com uma determinada energia, está suscetível a ocorrer alguns fenômenos, entre eles estão reflexão, transmissão, absorção, espalhamento ou fotoluminescência. E nas ocorrências destes fenômenos pode haver ou não uma variação entre a energia irradiada sobre o material e a energia detectada. A espectroscopia vibracional é um termo normalmente utilizado para denominar técnicas que permitem a detecção da variação ou não da energia,

quando esta é proveniente de uma alteração na vibração das moléculas do material analisado. Dentre estas técnicas temos a espectroscopia Raman [6].

A vibração de uma molécula se refere ao movimento dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula. E de acordo com a quantidade de átomos e de suas disposições espaciais, é possível então, determinar de quantas maneiras diferentes estes átomos podem vibrar, rotacionar ou transladar em relação a um eixo de coordenadas. A vibração de uma molécula é caracterizada por uma superposição de uma sequência de vibrações ao qual se denomina modos normais [10, 11].

Como o estudo se trata dos movimentos vibracionais, desta forma o conceito de graus de liberdade, que tem sua definição como sendo o número de variáveis exigidas para descrever o movimento de uma partícula, é importante para entendermos a respeito das quantidades de vibrações possíveis em uma molécula.

Cada átomo possui três graus de liberdade, movimentos nas direções x, y e z, e seu movimento é somente translacional, e suas posições são descritas em termos das variações para cada coordenada como $\Delta x, \Delta y$ e Δz e assim seu grau de liberdade é 3. No caso de uma molécula com N átomos haverá 3N graus de liberdade, e devido ao movimento de fases de todos os átomos nas direções x, y e z, podemos descartar os três graus de liberdade translacional, referente ao deslocamento do centro de massa da molécula, devido o movimento agora não ser puramente translacional, os movimentos neste caso podem ser convertidos em movimentos vibracionais e rotacionais. Outros três graus de liberdade correspondente aos movimentos rotacionais, referente ao giro, rigidamente, em torno de um dos seus três eixos que passam pelo centro de massa da molécula, podem ser eliminados para moléculas não lineares. Desta forma os graus de liberdade dos movimentos vibracionais de uma molécula são dados por $3N - 6$ modos vibracionais fundamentais. No caso de moléculas lineares, temos $3N - 5$ graus vibracionais, cuja ligação química esta definida sobre um eixo do sistema de coordenadas, fornecendo assim somente 2 graus de liberdade rotacional, pois não ocorre rotação no eixo da molécula, deixando-a inalterada. [7, 10, 11].

A figura 2.2 abaixo representa um esquema de coordenadas para descrever os N átomos diferentes em uma molécula, fornecendo seus graus de liberdade.

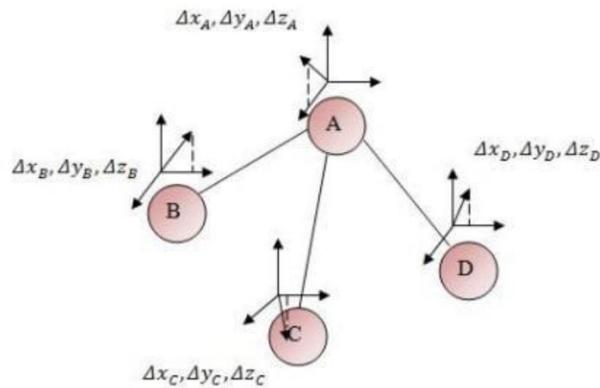


Figura 2.2: Esquema de coordenadas para descrever os N átomos diferentes. Cada átomo com 3 coordenadas, fornecendo assim 12 graus de liberdade. [10].

A vibração molecular na qual alguns ou todos os átomos vibram em conjunto nas mesmas frequências de maneira definida, é denominado de modo normal. Neste caso, os átomos são ortogonais uns aos outros, e então os átomos da molécula podem vibrar sem que ocorra qualquer tipo de alteração em nenhum dos modos vibracionais pertencentes aos demais átomos. Como cada modo tem uma frequência de vibração específica, mesmo que alguns modos apresentam a mesma frequência, ou seja, degenerados, ainda assim, são modos distintos [10, 12].

A energia de ligação interatômica é quem determina a força necessária para esticar ou comprimir uma ligação, e a frequência das vibrações depende desta energia. Os modos normais possuem certa simetria associadas a eles, como também podem ser caracterizados por um tipo diferente de movimento, e desta forma são utilizados pra descrever os diferentes movimentos vibratórios nas moléculas [10, 13].

A classificação das vibrações moleculares é dividida em duas deformações, sendo uma delas a deformação axial ou estiramento, que consiste na variação contínua da distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, podendo ser simétrico ou assimétrico. E a deformação angular, que consiste na variação contínua do ângulo entre duas ligações, podendo ser simétrico no plano (tesoura), simétrico e fora do plano (sacudida), assimétrico e no plano (balanço) e assimétrico e fora do plano (torção) [14].

A figura 2.3 apresenta os modos normais de vibração para moléculas poliatômicas [15].

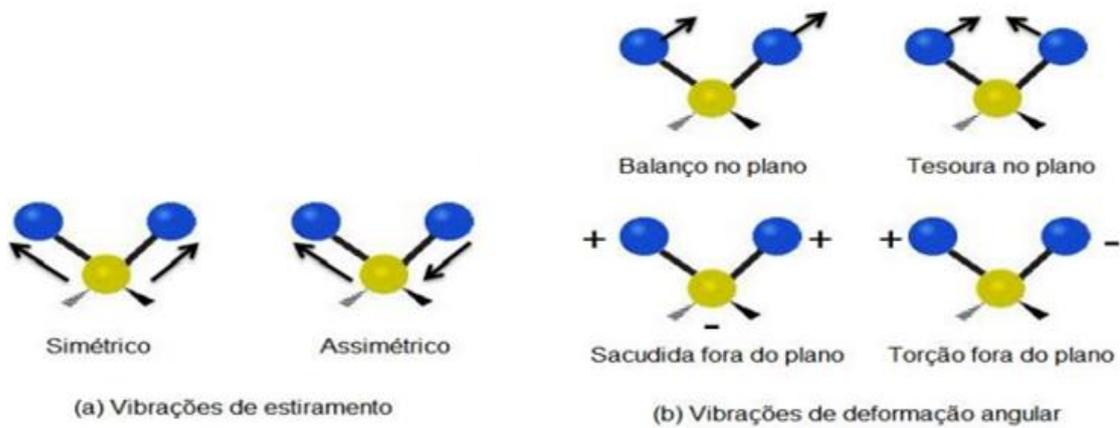


Figura 2.3: Modos normais de vibração para moléculas poliatômicas. O sinal positivo indica movimento na direção do leitor e o sinal negativo indica sentido contrário. Adaptados das referências [14, 15].

2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A região de interesse para este trabalho concentra-se entre 10^2 e 10^4 cm^{-1} , denominada de infravermelho (IV). Região esta que ocorre transições vibracionais oriundas de vibrações dos núcleos que constituem a molécula. E o registro geralmente ocorre pela medida da transmitância de luz através da amostra estudada [6, 16, 17].

A figura 2.4, apresenta a região do espectro infravermelho referente à radiação infravermelho, situada entre as regiões do visível e microondas.

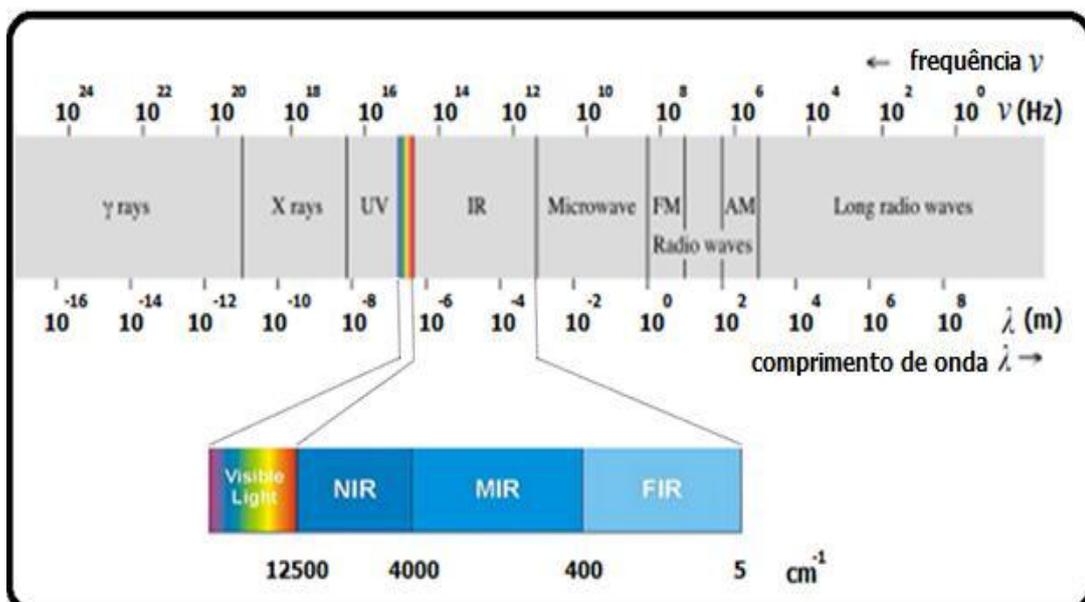


Figura 2.4: Espectro eletromagnético, radiação do infravermelho [6].

Utilizando como exemplo o caso de uma molécula diatômica simples, torna-se possível calcular a frequência de vibração, utilizando o modelo do oscilador harmônico clássico, na qual é composto por uma massa m e uma parede de massa infinita, e as duas partículas ligadas por uma mola comum.

A figura 2.5 esquematiza o modelo do oscilador harmônico, uma partícula de massa m_1 ligada a uma parede de massa infinita e as partículas de massa m_1 e m_2 ligadas por uma mola comum.

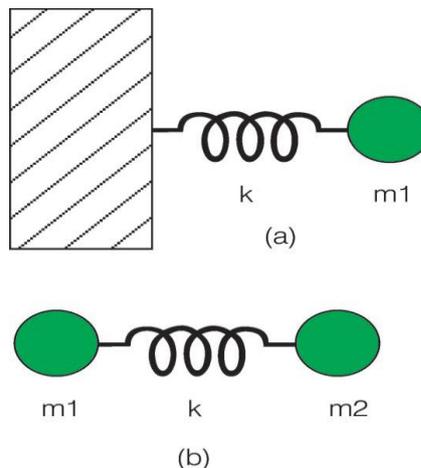


Figura 2.5: Modelo do oscilador harmônico: (a) partícula de massa m_1 ligada a uma parede de massa infinita, e (b) duas partículas de massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola comum [2].

Na figura 2.5(a), podemos observar uma vibração periódica através do eixo que contém a mola, provocando uma distensão na mola, variando a distância entre a partícula e a parede. Devido a massa da parede ser infinita, temos apenas a partícula em movimento. A cada variação Δx para a partícula a mola atua com uma força restauradora, para trazer a partícula a sua posição inicial. Estes movimentos são explicados pela segunda lei de Newton e a lei de Hooke. Assim, podemos escrever a equação de movimento da mola, juntando as duas equações das leis citadas acima:

$$F = -k\Delta x = ma \quad (1)$$

Durante o movimento da partícula, as forças atuarão em um ciclo, sendo uma em sentido contrário ao movimento inicial da partícula e outra no sentido da parede,

aumentando e diminuindo a distância entre a partícula e a parede. Esse conjunto de movimentos da partícula é o que conhecido como oscilador harmônico.

Por ser um movimento periódico, pode-se associar a Δx uma função periódica com uma solução:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2)$$

Sendo, x_0 a amplitude máxima do movimento, a função cosseno a periodicidade do movimento (2π), ν a frequência, t dependência temporal, e ϕ uma constante de fase, sem depender das condições iniciais [2].

Substituindo (2) em (1) temos:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3)$$

Onde ν é a frequência de oscilação da partícula m , ligada a uma parede de massa infinita, por uma mola de constante de força elástica k [2].

Na figura 2.5(b), podemos associar a mola a uma ligação química entre as duas partículas, para este caso termos dois deslocamentos, Δx_1 e Δx_2 , e desta forma as leis de movimentam ficam:

$$m_1 a_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (4)$$

$$m_2 a_2 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (5)$$

Supondo soluções similares a equação (2), e substituindo em (4) e (5) teremos:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Sendo μ a massa reduzida da molécula [2]:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \quad (7)$$

Na espectroscopia vibracional, é comum caracterizar as transições vibracionais em unidades do número de onda (cm^{-1}) como também em comprimento de onda λ (nm). A relação entre ambos é dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (8)$$

Onde $\bar{\nu}$ é o número de onda e c a velocidade da luz [6], substituindo (8) em (6) temos:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

Pelo tratamento quântico, a variação do momento de dipolo na molécula, durante a sua vibração é importante para que um modo de vibração seja detectado pelo espectro infravermelho. Os modos de vibração são característicos de grupos químicos, por apresentarem frequências distintas de absorção em números de ondas específicos, podendo assim identificar e caracterizar as estruturas de materiais [6].

Considerando a interação de uma molécula com um campo elétrico, a transferência de energia do campo para a molécula ocorre quando:

$$\Delta E = h\nu \quad (10)$$

Onde ΔE é a diferença entre dois estados quantizada, h é a constante de Planck e ν é a frequência [18].

Substituindo (8) em (10) temos:

$$\Delta E = hc\bar{\nu} \quad (11)$$

Considerando que $\Delta E = E_2 - E_1$, onde E_2 é a energia da molécula no estado excitado e E_1 a energia da molécula no estado fundamental, temos duas situações, a absorção de energia quando a molécula é excitada de E_1 para E_2 e a emissão de energia quando E_2 para E_1 [18].

A figura 2.6 apresenta a absorção e emissão de energia de uma molécula.

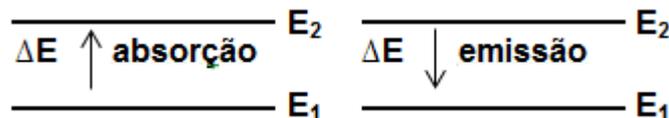


Figura 2.6: Absorção e emissão de energia de uma molécula adaptado [18].

2.2.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman decorre do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Como o resultado, a molécula passa de um estado vibracional para outro.

No espalhamento inelástico da luz ocorre a perturbação da nuvem eletrônica da molécula, provocada pelo componente do campo elétrico do fóton espalhado e pode ser compreendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia [3].

Quando o elétron é excitado pela incidência do fóton, este tende a ocupar um estado cuja energia é dada pela soma da energia que o elétron tinha antes da excitação e a advinda pelo fóton. Fundamentalmente por depender da energia do fóton incidente, o elétron então passa para outro estado de energia após a excitação, o qual não é necessariamente um estado de energia com possibilidade de ser ocupado no material. Desta maneira um estado intermediário o qual é chamado de estado virtual [4].

A figura 2.7 representa uma transição vibracional Raman.

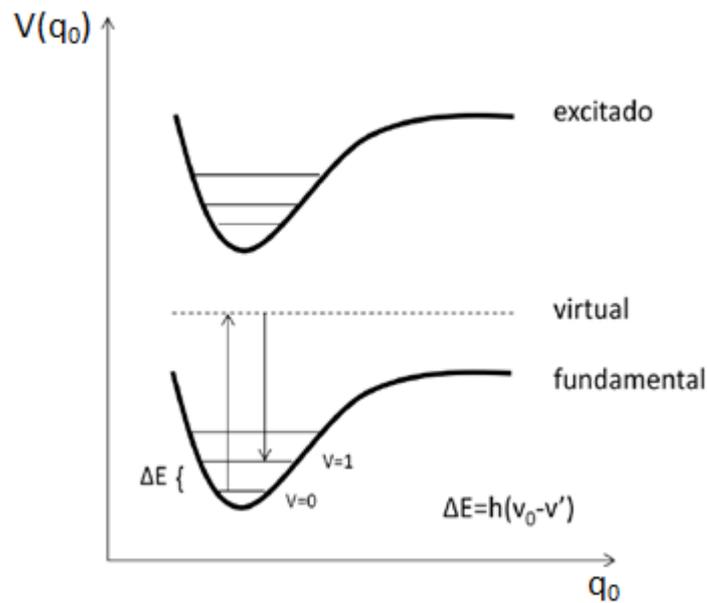


Figura 2.7: Transição vibracional (Raman), onde $V(q_0)$ é a energia e q_0 é o deslocamento da partícula. Adaptado da referência [17].

O espalhamento não deve ser considerado como um processo sequencial de absorção e emissão, pois se trataria no caso de uma fluorescência, então o fóton incidente ($h\nu$) e o espalhado ($h\nu'$) não podem ser considerados separadamente. Como a escala de tempo envolvida no espalhamento Raman é da ordem de femtosegundos ($10^{-15}s$), implicando que pela relação da incerteza $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, a energia do estado virtual (ou intermediário) não precisa satisfazer o princípio da conservação de energia. O estado virtual não corresponde a nenhum dos estados estacionários da molécula, pois na verdade o estado virtual é um autoestado do sistema molécula somado com a radiação [17].

No efeito Raman, para a atividade está deve-se considerar à variação do momento de dipolo induzido na molécula devido ao campo elétrico da radiação incidente. A molécula na presença de um campo elétrico proporciona um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos, fazendo com que os centros de cargas positivas e negativas não se coincidam mais, formando um dipolo induzido [17, 18].

Classicamente, considera-se que o vetor momento oscila com sobreposição de frequências e dado por:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (12)$$

Em que α corresponde à polarizabilidade eletrônica da molécula e E ao vetor campo elétrico [7].

A polarizabilidade α pode ser desenvolvida pela série de Taylor em função da coordenada q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad (13)$$

Em que $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é a taxa de variação de α em relação a uma mudança da posição de equilíbrio em q . Uma regra de seleção e específica da técnica Raman é a taxa de variação de α deve ser diferente de (zero). Os termos de ordem maiores serão desprezados por apresentarem pequenas variações da coordenada q [7, 18].

A interação de uma luz linearmente polarizada com uma molécula provoca a distorção da nuvem eletrônica que vai depender da quantidade e da habilidade dos elétrons em se polarizarem, no caso a polarizabilidade α . O efeito da nuvem eletrônica ocorre em todas as direções, mas a luz permite que o efeito seja polarizado em um único plano, e provoca uma mudança no momento de dipolo na molécula em cada uma das três direções (x, y, z). A polarizabilidade trata das propriedades das cargas em se rearranjarem quando submetidas à ação de um campo elétrico, e esta depende da facilidade na qual ocorre a redistribuição eletrônica da molécula sob um campo elétrico [18].

A figura 2.8 mostra a polarização de uma molécula diatômica quando submetida a um campo elétrico, ocorrendo à distorção da nuvem eletrônica, ocorrendo à atração dos núcleos carregados positivamente para o pólo negativo e os elétrons atraídos para o pólo positivo.

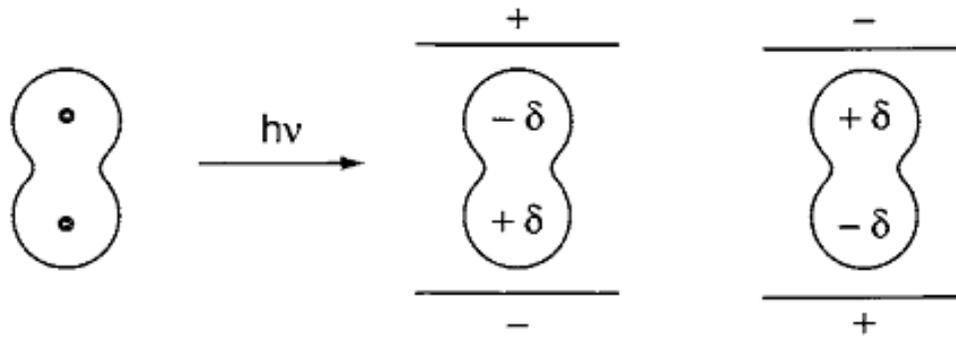


Figura 2.8: Polarização de uma molécula diatômica num campo elétrico [16].

Utilizando o tratamento clássico para estudar o efeito Raman, o campo elétrico pode ser descrito em um determinado tempo como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (14)$$

Em que E_0 é a amplitude e ν_0 é frequência da radiação incidente [7].

E considerando a molécula vibrando com frequência ν_n , logo o deslocamento nuclear q é escrito como:

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_n t) \quad (15)$$

Sendo q_0 a amplitude vibracional e ν_n é a frequência vibracional [18].

Substituindo (13), (14) e (15) em (12) podemos reescrever o momento de dipolo como sendo:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi (\nu_0 + \nu_n) t] + \{ \cos[2\pi (\nu_0 - \nu_n) t] \} \} \quad (16)$$

De acordo com a equação (16), o primeiro termo da equação corresponde ao espalhamento Rayleigh, no segundo termo aparecem dois tipos de radiações espalhadas, uma delas com frequência $\nu_0 + \nu_n$, correspondente ao espalhamento Raman anti-Stokes, e a frequência $\nu_0 - \nu_n$, correspondente ao espalhamento

Raman Stokes. Para que o segundo termo da equação possa contribuir para o espalhamento é necessário que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$, ou seja, deve ocorrer a variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio [7, 17].

Para o espalhamento Raman Stokes a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente, significa que neste processo de espalhamento ocorreu absorção de energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Para o espalhamento Raman anti-Stokes a frequência da radiação espalhada é maior que a frequência da radiação incidente, neste processo de espalhamento ocorreu emissão energia, que é retirada do meio espalhador e transformada no campo de radiação [4].

Figura 2.9, representação da incidência da luz ν_0 sobre uma amostra e o espalhamento inelástico da luz ν_R (efeito Raman).

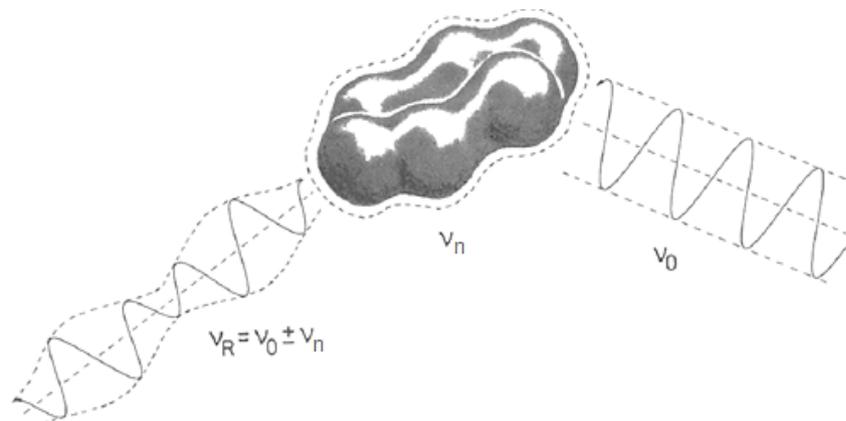


Figura 2.9: Representação da radiação espalhada pela vibração molecular [16].

Como vimos, no espalhamento Raman, quando a molécula é excitada pelo fóton incidente, e este provoca uma perturbação entre os níveis de energia, gera um estado intermediário de energia. Logo após ela decai a um nível vibracional excitado, com espalhamento de luz de menor energia, e assim a energia vibracional é dada pela diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado.

E classicamente, tanto o espalhamento Raman Stokes quanto o espalhamento anti-Stokes, deveriam ter a mesma intensidade, mas na prática observa-se que as linhas Stokes são mais intensas que as linhas anti-Stokes.

A Figura 2.10 apresenta as linhas de um espectro típico de espalhamento Raman [6].

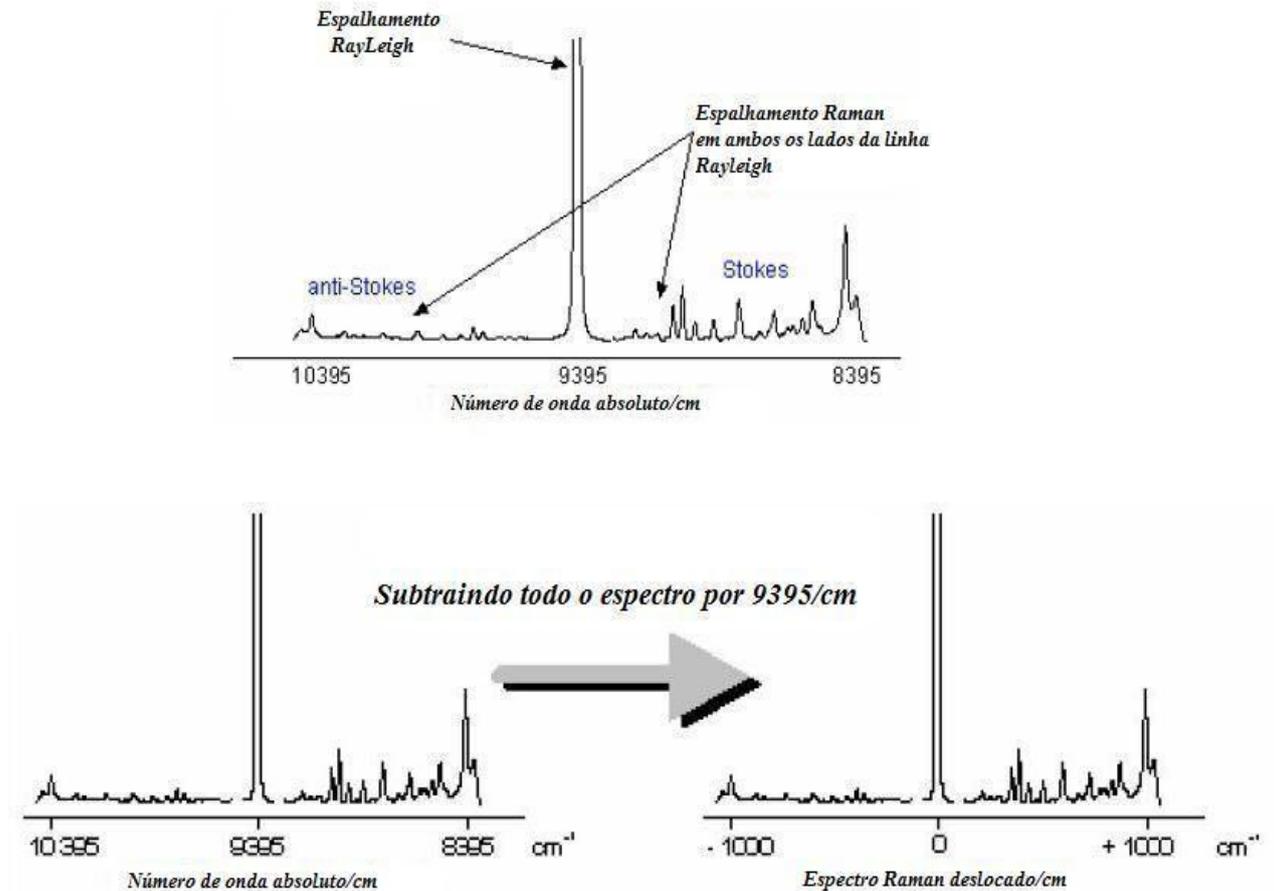


Figura 2.10: Linhas de um espectro de espalhamento Raman [6].

De acordo com a figura 2.10, os picos de espalhamento ocorrem sempre em pares, sendo a mesma contribuição em ambos os lados da linha Rayleigh, como as linhas anti-Stokes são consideravelmente menos intensas em relação às linhas Stokes, as análises de espectro Raman, costumam considerar somente as linhas Stokes.

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n , é necessário considerar as os componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, em que i e j são, x , y ou z . E para que haja atividade Raman o momento de transição $\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E}(\alpha_{ij})_{mn}$ deve ser diferente de zero [7, 19], e pode ser escrito em termos da polarizabilidade:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (17)$$

Realizando o desenvolvimento de Taylor, tem-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (18)$$

Onde

$$\begin{cases} i = x, y, z \\ j = x, y, z \end{cases} \quad (19)$$

A intensidade Raman depende da probabilidade de transição:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (20)$$

De acordo com a equação (20), a intensidade depende do quadrado do tensor da polarizabilidade e da quarta potência da frequência da radiação espalhada, e quanto maior o valor de I_0 , maior a intensidade da radiação espalhada. Onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e v é a frequência da radiação espalhada [7].

A figura 2.11 ilustra os mecanismos de espalhamento.

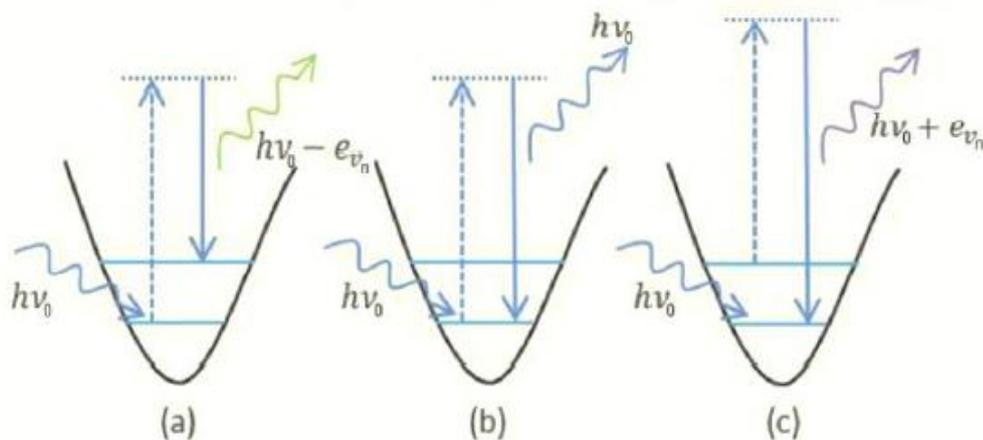


Figura 2.11: Mecanismo de espalhamento: (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman anti-Stokes [16].

No espalhamento Rayleigh figura 2.11(b), um fóton de energia $h\nu_0$ colide com a molécula no estado fundamental, passando para o estado intermediário, e após a interação do fóton com a molécula, ela retorna ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é então espalhado sem a modificação na sua frequência, conhecido como o espalhamento elástico da luz. No espalhamento Raman Stokes figura 2.11(a) a molécula encontra-se no estado fundamental e a colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, faz com que ela passe para um estado virtual, e volte em seguida para um estado vibracional excitado de energia e_{v_n} diferente do inicial e o fóton espalhado $h\nu_0 - e_{v_n}$ terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes a molécula já se encontra em um estado excitado e a colisão com o fóton de energia $h\nu_0$ faz com que ela decaia para o estado fundamental. A diferença de energia é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_{v_n}$ [7, 16, 17].

Para a mecânica quântica somente são permitidas ao oscilador harmônico, apenas as transições envolvendo $\Delta v = \pm 1$, o que permite explicar as bandas intensas para o Raman, o sinal de “+” vale para o Stokes e o sinal de “-“ para anti-Stokes [7, 18].

A razão entre o número de moléculas que se encontram no estado fundamental E_0 e no primeiro estado excitado E_1 , e descrita pela Lei de distribuição de Boltzman [18]:

$$\frac{E_1}{E_0} = e^{-\Delta E/kt} \quad (21)$$

A maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental quando em temperaturas medianas, o que deve se esperar que as bandas anti-Stokes tenham menor intensidade do que as bandas Stokes. Quanto maior a frequência vibracional maior será a diferença entre ambos.

Após determinado o tensor Raman, que é a derivada da polarizabilidade referente a uma oscilação específica, podemos determinar o modo de vibração da molécula. Se a intensidade de radiação espalhada for diferente de zero para uma dada combinação de polarizações da luz incidente e espalhada, temos então o modo de vibração Raman ativo, e este é acessível por espalhamento Raman. Caso

contrário, se a intensidade de radiação proveniente do processo de espalhamento que envolve algum determinado modo vibracional for nula, temos então o modo de vibração não ativo. Para as coordenadas do espectro Raman, temos para o eixo das abscissas o deslocamento Raman (cm^{-1}), que expressa a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, no eixo das ordenadas temos a intensidade espectral (u.a) que depende de parâmetros experimentais [4].

2.3 Instrumentação

Três componentes mínimos são necessários para se realizar medidas de espectroscopia Raman, sendo o primeiro, uma fonte de luz excitadora, e podemos citar como, por exemplo, os *lasers*, onde sua luz apresenta três características, a coerência, pois as ondas estão em fase no tempo e espaço, ser monocromática por possuir o mesmo comprimento de onda e ser colimada, as ondas tem a mesma direção, não divergentes, estreita e concentrada. De acordo com a emissão temporal da luz, um *laser* pode ser contínuo quando emitem radiação contínua, ou pode ser pulsado quando emitem radiação em pulsos regulares. O segundo componente seria um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada, como exemplo as lentes e o terceiro componente um fotodetector para selecionar os feixes de mesma frequência que o *laser*, por exemplo [4, 19].

A figura 2.12 trás um diagrama esquemático de um espectrômetro FT-Raman.

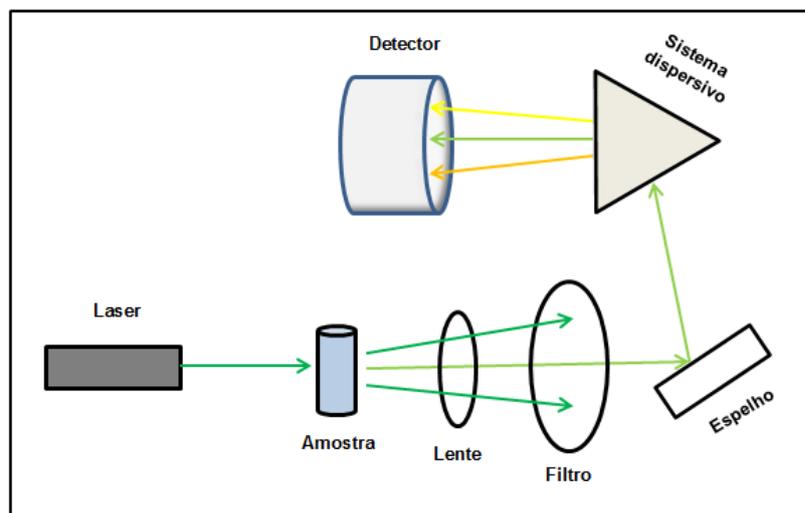


Figura 2.12: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman.

2.4 Aplicações

A espectroscopia Raman tem se mostrado uma técnica muito promissora, devida a sua alta capacidade de identificar compostos químicos, permitir realizar medidas diretamente sobre o material, eliminando a etapa de preparação do material, resultado rápido, não invasivo e não destrutivo.

Entre as diversas áreas de aplicação desta técnica, podemos citar como exemplos as suas aplicações na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. Em Documentoscopia, para investigação forense em cruzamento de traços, por propiciar a direta identificação e caracterização de tintas encontradas na superfície de papéis. Como também em análises de conservação e autenticação de obras de arte. Caracterização de materiais carbonosos, identificando seus tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. E na área da Química Analítica de Processos, devido aos espectros Raman serem simples e efetivo [5, 20 - 23].

3. METODOLOGIA

Neste trabalho foi elaborado um aparato experimental para espectroscopia Raman, e os espectros obtidos nesta montagem, foram comparados com espectros obtidos na literatura e também com espectros obtidos por um equipamento comercial.

Foram testadas e comparadas duas amostras padrões: água e a acetona, em estados líquidos.

3.1 Equipamento comercial

Para a realização da espectroscopia Raman em um equipamento comercial, foi utilizado o equipamento Micro Raman Confocal (Bruker, mod. Senterra). O qual é equipado com três *lasers*, possibilitando a excitação de uma amostra em três regiões distintas, sendo elas 532, 633 e 785 nm, o equipamento também é equipado com um microscópio contendo três objetivas (20X, 50X e 100X) e uma câmera CCD refrigerada, onde o sinal é coletado.

Para a obtenção dos espectros das duas amostras deste trabalho, foi realizado o seguinte procedimento. Em um vidro relógio, foi adicionada uma alíquota de cada uma das substâncias e em seguida submetida à configuração do equipamento. Excitação em 532 nm com 20 mW de potência, grade de difração de 1200 linhas/mm, lente objetiva de 20X, focalizando muito bem sobre a superfície de cada líquido, e uma fenda de 50x1000 μ m. Para cada espectro foram realizadas 10 médias com tempo de integração automático.

Os espectros foram obtidos em apenas um ponto de cada substância, a escolha do ponto da amostra foi através da análise (via microscópio) de uma região aparentemente sem interação com a superfície do vidro relógio, para que reduzisse ao máximo qualquer interação deste com o espectro detectado.

A figura 3.1 mostra o equipamento comercial utilizado.



Figura 3.1: Equipamento comercial.

3.2 Aparato experimental

O aparato experimental montado para o estudo da espectroscopia Raman está esquematizado na figura 3.2, sendo dividido em três partes fundamentais, fonte de excitação, dispersão cromática e detecção do sinal.

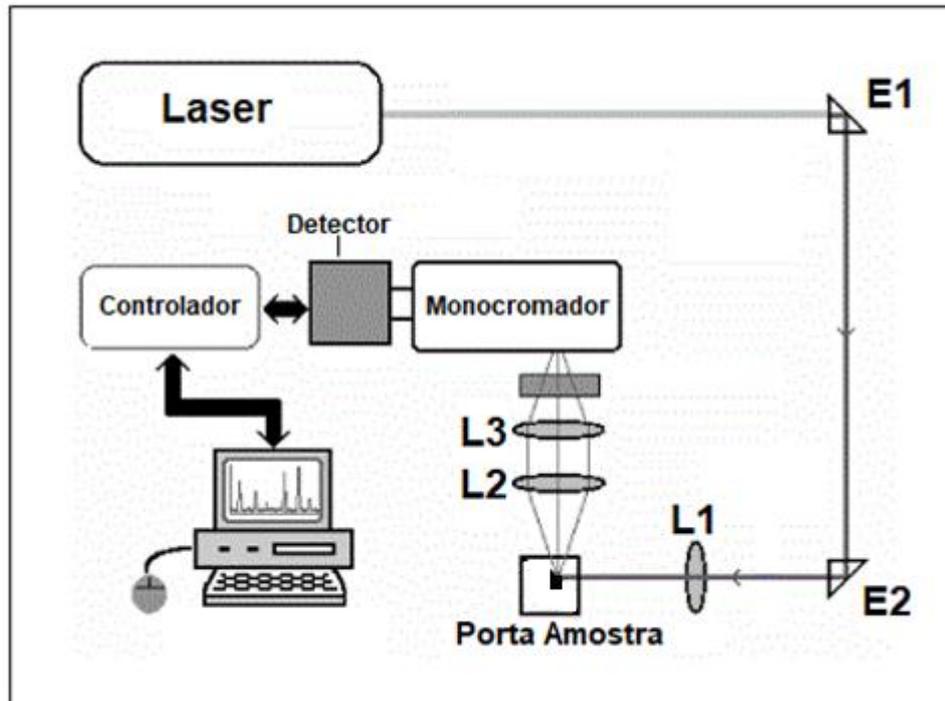


Figura 3.2: Representação da montagem experimental para espectroscopia Raman. Ilustrando o caminho óptico percorrido pelo laser até chegar à amostra, e em seguida o sinal coletado pela amostra até chegar microcomputador de análise e gerar o espectro das amostras. E1, E2 são os espelhos e L1, L2, L3 as lentes utilizadas.

Para a realização do experimento as amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo (Hellma), para que reduzisse ao máximo a interação da luz com a mesma.

Para o primeiro estágio das medidas, como fonte de excitação, foi utilizado um *laser* pulsado OPO (Opetek) com intervalo de operação entre 410 a 2200 nm e pulsos de aproximadamente 10 ns. Para o estudo foram escolhidos cinco comprimentos de ondas para excitação das amostras, sendo 435, 450, 475, 500 e 532 nm. Por meio de dois espelhos (Thorlabs), o *laser* é direcionado para uma lente (L1) de quartzo convergente (Thorlabs), com distância focal de 10 cm, que focaliza o feixe na amostra. Próximo à amostra encontra-se uma segunda lente (L2) de quartzo convergente (Thorlabs) com distância focal de 5 cm, com a função de colimar o sinal espalhado em feixes paralelos, que por sua vez incidem sobre a terceira lente (L3) de quartzo convergente (Thorlabs) com distância focal de 10 cm, que focaliza o máximo do sinal espalhado para dentro do monocromador (New Port, mod. 7780), responsável pela separação cromática do feixe espalhado, foi utilizado uma fenda de 1 mm na entrada e saída no monocromador. Um filtro da (Thorlab) foi utilizado para cortar o feixe de excitação. Por fim o sinal é coletado por uma fotomultiplicadora

estendida (New Port, mod. 77348 para detecção de 160 a 990 nm), conectada a um amplificador “lock-in” (Stanford Research System, mod. SR830), responsável por selecionar apenas o sinal de mesma frequência do laser de excitação e enviá-los a um microcomputador de análise. O espectro era lido com um passo de 0,25 nm, com o tempo do passo de 100 ms e um tempo de integração de 300 ms.

Para o segundo estágio com o intuito de melhorar o sinal/ruído, foi utilizado como fonte de excitação um *laser* de argônio Ar (Coherente, mod. 190), operando em 532 nm, onde foi possível um aumento do sinal e conseqüentemente a redução da fenda para 10 μm , e com isso uma melhor resolução espacial. O espectro era lido com um passo de 0,25 nm, com o tempo do passo de 100 ms e um tempo de integração de 10 μs .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Raman da molécula de água

A molécula de água é formada por uma disposição angular, composta por dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio, através de duas ligações covalentes. A ligação O – H gera um momento de dipolo na molécula, devido à concentração de cargas negativas ao redor do átomo de oxigênio e de cargas positivas ao redor do átomo de hidrogênio, devido à diferença de eletronegatividade, sendo a do átomo de oxigênio maior do que a do átomo de hidrogênio. Este momento de dipolo do tipo permanente faz com que o vetor dipolo aponte na direção do átomo de oxigênio em relação ao centro de massa dos átomos de hidrogênio.

A figura 4.1 ilustra a geometria angular da molécula de água e a direção do vetor dipolo (μ) da molécula de água no estado líquido.

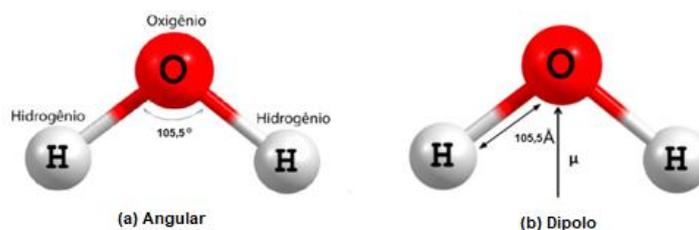


Figura 4.1: (a) geometria molecular formada pela ligação entre os átomos H – O – H da molécula de água. (b) direção do vetor dipolo da molécula de água. Adaptado [24].

A molécula de água possui 3 átomos, possuindo nove graus de liberdade e três modos normais de vibração. Dois modos estão relacionados aos movimentos dos átomos de hidrogênio em relação ao átomo de oxigênio, sendo os modos de estiramento simétrico e assimétrico, e o terceiro modo, em relação à deformação dos átomos de hidrogênio, sendo o modo de deformação angular.

A figura 4.2 ilustra os movimentos dos átomos da molécula de água, em seus modos normais de vibração.

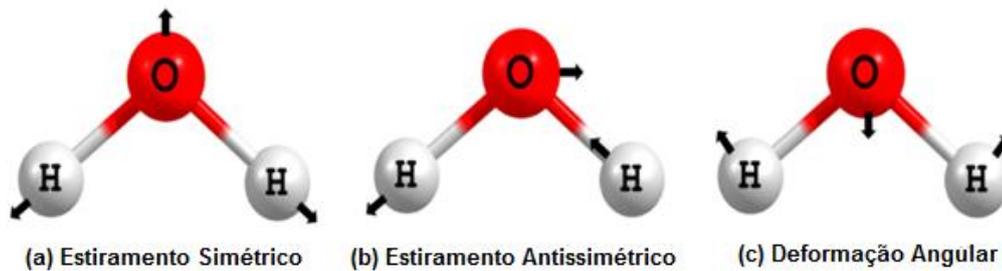


Figura 4.2: Modos normais de vibração da molécula água, com as setas indicando o movimento dos átomos. (a) Estiramento simétrico, (b) Estiramento assimétrico, (c) Deformação angular [24].

A figura 4.3 apresenta o espectro Raman padrão para água, onde destaca-se dois picos principais. O primeiro pico ocorre em torno $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$, e está associado ao modo de vibração de deformação angular da molécula. A banda larga, localizada entre 2700 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , ocorre devido a uma superposição dos três modos de vibrações normais da molécula da água. Na banda larga, temos o primeiro pico localizado em aproximadamente $\nu_2 = 3290 \text{ cm}^{-1}$, e surge advindo também do primeiro pico, referente à deformação angular da molécula. O segundo pico $\nu_1 = 3490 \text{ cm}^{-1}$, corresponde ao modo de estiramento simétrico da molécula de água. E o terceiro pico Raman, com frequência em torno de $\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$, é relacionado ao modo de vibração assimétrico dos átomos de hidrogênio [24].

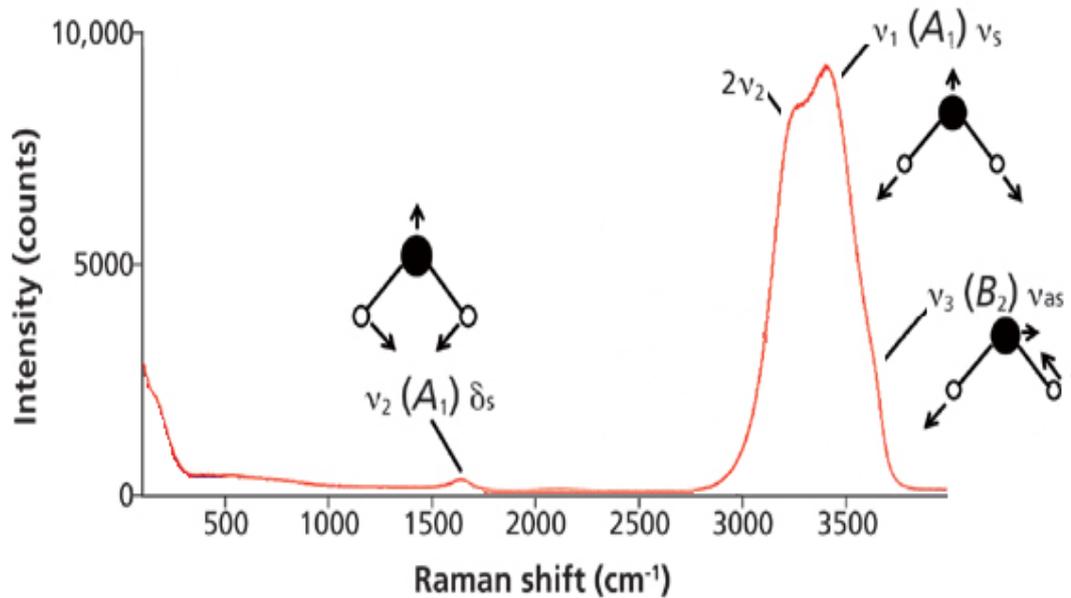


Figura 4.3: Espectro Raman da molécula de água mostrando as principais bandas de espalhamento. O espectro foi obtido de uma amostra de água destilada, incidindo 23 mW do laser pulsado com comprimento de onda de 633 nm. Devido à superposição dos modos Raman o pico em torno $\nu_3 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ não fica tão evidente. Figura adaptada de [24].

A figura 4.4 mostra o espectro Raman da molécula de água obtida pelo equipamento micro-Raman Bruker, incidindo *laser* com comprimento de onda de excitação em 532 nm.

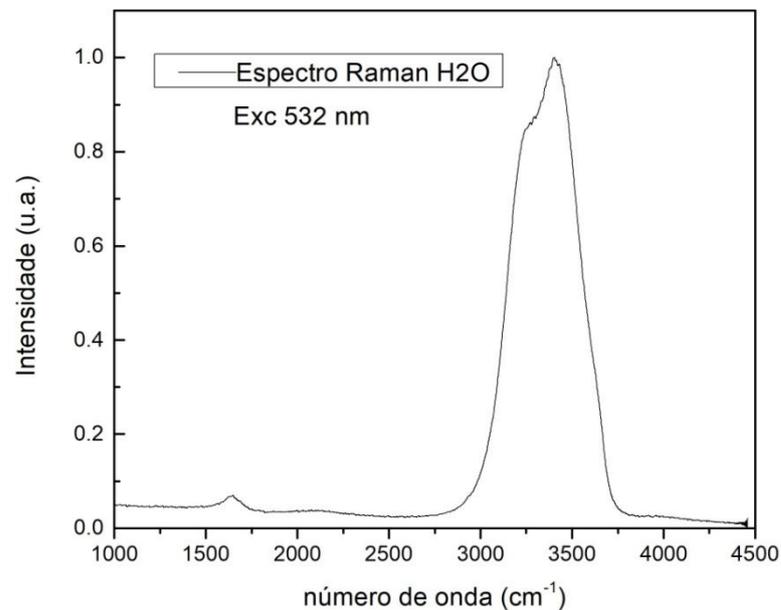


Figura 4.4: Espectro Raman da água obtido via equipamento comercial.

Podemos observar duas regiões principais de energia, assim como observado na literatura, sendo uma em 1638 cm^{-1} , devido às vibrações de deformação angular,

e outra na superposição dos três picos de vibração dos modos normais, onde se observa um pico em 3256 cm^{-1} , da deformação angular e outro em 3404 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico, assim como na literatura o terceiro pico referente à quebra de estiramento assimétrico também não fica tão evidente.

Já a figura 4.5 mostra o espectro Raman da molécula de água obtida pela montagem experimental desenvolvida no laboratório. Como excitação, foi utilizado o *laser* pulsado operando no comprimento de onda de 435 nm .

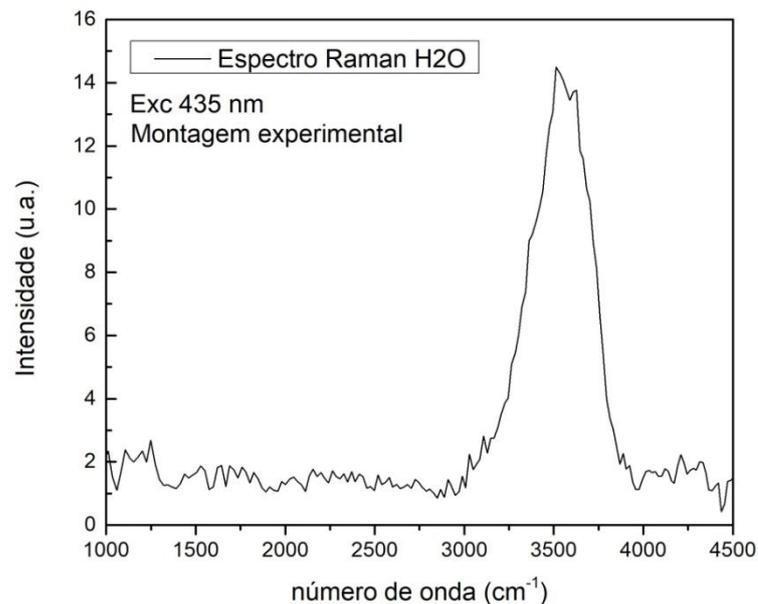


Figura 4.5: Espectro Raman da água obtido via montagem experimental.

O espectro acima apresenta uma banda larga de energia, começando aproximadamente em 3000 cm^{-1} e finalizando em 4000 cm^{-1} , devido ao ruído, não ficam definidos os picos de deformação angular e estiramento simétrico, mas o espectro obtido através da montagem realizada encontra-se com características semelhantes e muito próximas ao obtido na literatura [24], evidenciando um espectro Raman para a amostra da molécula de água analisada.

Não foi possível observar a outra banda de energia como visto na literatura em 1645 cm^{-1} , associado ao modo de vibração de deformação angular da molécula, devido ao ruído apresentado, que será discutido mais a frente.

A figura 4.6 mostra os espectros da molécula de água da amostra analisada, para 5 comprimentos de ondas diferentes de excitação, 435 nm , 450 nm , 475 nm , 500 nm e 532 nm , utilizando o aparato experimental.

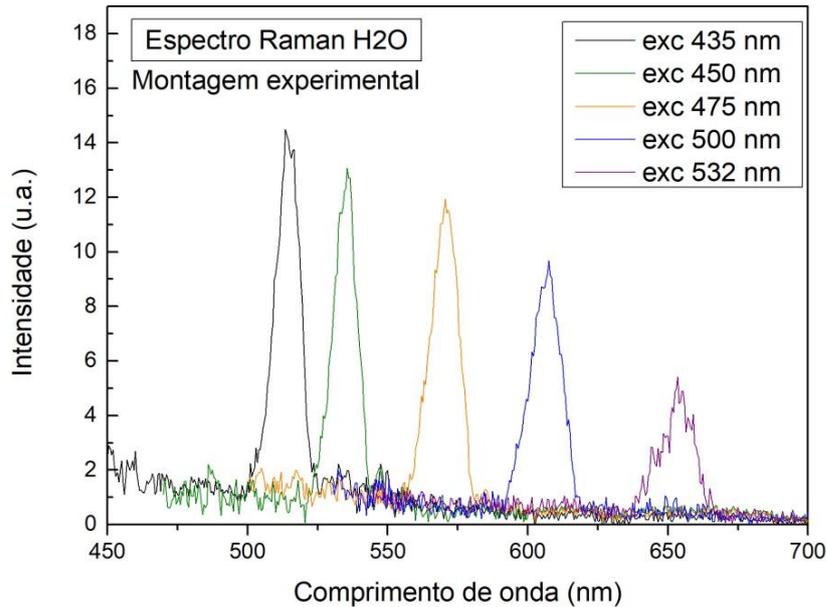


Figura 4.6: Espectro Raman da água, para os 5 comprimentos de ondas obtidos via montagem experimental.

Na figura 4.6, os espectros estão apresentados em função do comprimento de onda (nm). Podemos observar que as características são semelhantes, todos os espectros apresentam uma banda larga de energia associada à molécula de água. Porém, o destaque dessa figura é que a banda Raman apresenta um deslocamento para o vermelho em função do aumento do comprimento de onda de excitação. Esse comportamento era esperado, pois o Raman *shift* de uma molécula é característico do delta de energia virtual associado aos modos de vibração dessa molécula, e esse delta independe da energia de excitação. Dessa forma, ao deslocarmos a excitação para o vermelho, o delta se mantém constante, porém também se desloca junto com a excitação. Essa é uma característica de grande importância para a diferenciação de bandas no espectro provenientes do efeito Raman das bandas provenientes do efeito de fotoluminescência, por exemplo. No caso da luminescência as bandas de emissão são características de transições eletrônicas e essas só ocorrem quando a energia de excitação é ressonante a algum nível eletrônico específico do íon emissor. Outra característica que se destaca na figura 4.6 é que a intensidade do pico Raman diminui com o aumento do comprimento de onda de excitação, esse comportamento também era esperado e está de acordo com o descrito na equação (20).

A figura 4.7 apresenta a relação intensidade em função do número de onda.

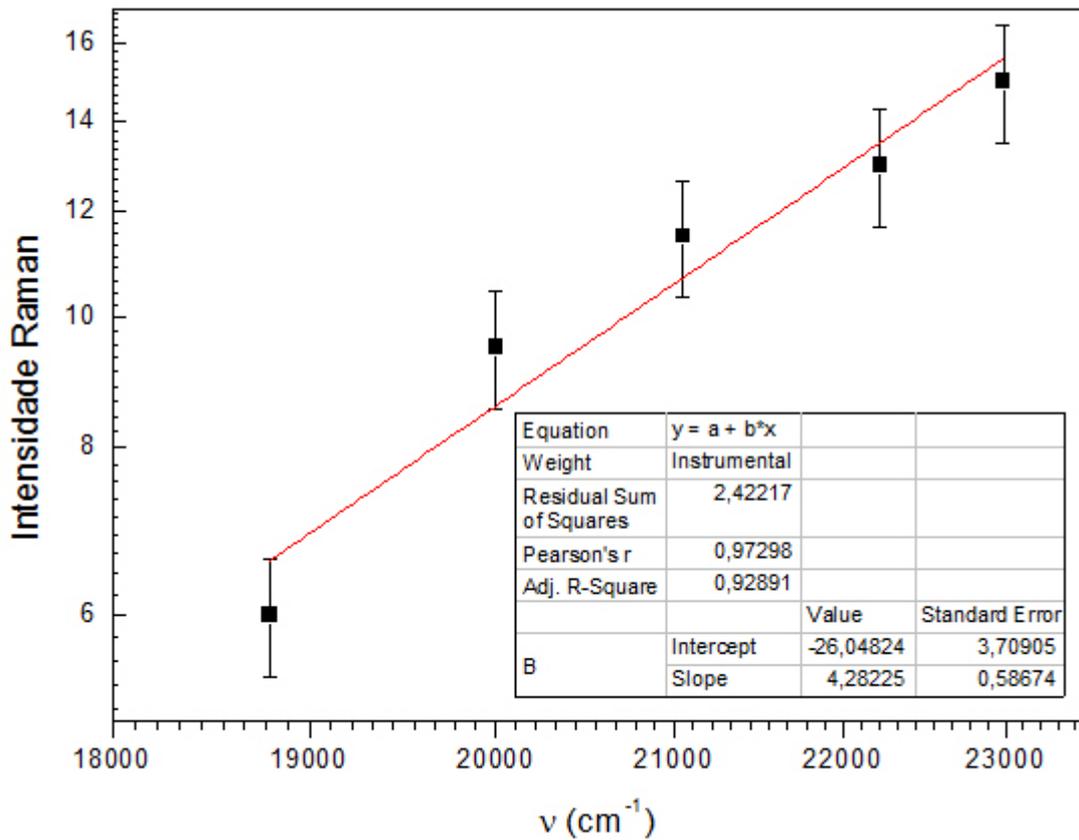


Figura 4.7: Gráfico da intensidade em função do número de onda.

A figura 4.7, mostra o gráfico do logaritmo da intensidade em função do logaritmo do número de onda, onde vemos que há um aumento da intensidade em relação ao aumento da frequência, ou seja, $I \propto \nu^4$. O valor do coeficiente de aproximadamente 4,28 está dentro da margem de erro de 10%.

Usando a relação:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{exc}} - \frac{1}{\lambda_{raman}} \quad (21)$$

Podemos converter o eixo das abscissas da figura 4.6 de comprimento de onda (nm) para Raman *shift* (cm^{-1}). O resultado está apresentado na figura 4.8.

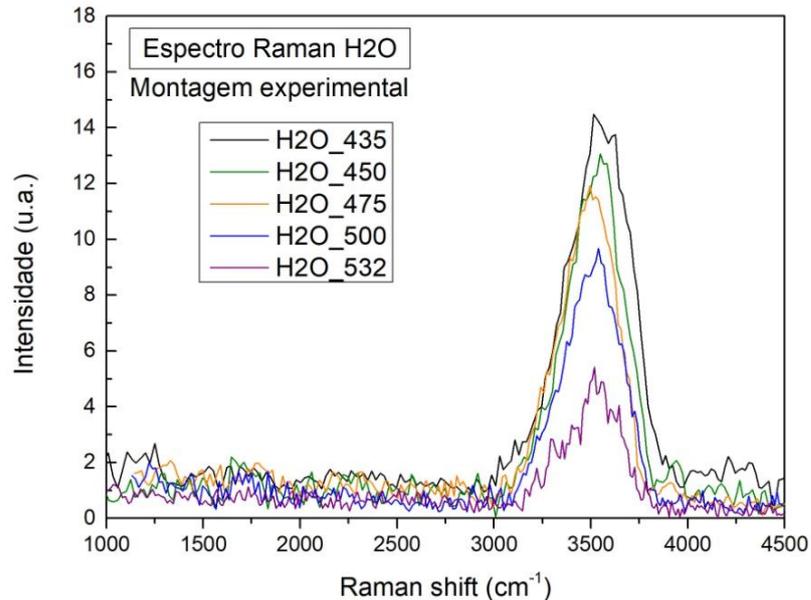


Figura 4.8: Raman *shift* da água para diferentes comprimentos de onda de excitação obtidos via montagem experimental.

Como mencionado anteriormente, vemos que o Raman *shift* (delta de energia) se mantém constante para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Podemos notar que o resultado obtido via montagem experimental apresenta um leve deslocamento para o vermelho quando comparado com os resultados da literatura e do equipamento comercial. Isso pode estar associado à questão de calibração da grade de difração do monocromador utilizada na montagem, porém para termos total certeza seria necessária a presença de outros picos no espectro para serem usados como referência para uma possível calibração. Essa calibração será apresentada mais a frente para o espectro da acetona. Apesar disso, os espectros Raman da água se mostram coerentes com os resultados encontrados na literatura e com o espectro obtido a partir do equipamento comercial. Estas semelhanças mostram que a montagem experimental possibilita obter um *range* de comprimentos de ondas de excitação maior, para uma mesma amostra, não limitando somente aos comprimentos de ondas fornecidos pelo equipamento comercial.

4.2. Espectroscopia Raman da molécula de acetona

O mesmo tipo de análise também foi realizado para uma amostra de acetona, que é uma molécula um pouco mais complexa comparada a da água. A molécula de

acetona é formada por nove átomos fazendo ligações covalentes na molécula. Sendo dois átomos de carbono fazendo cada um três ligações simples com três átomos de hidrogênio, e mais uma ligação simples cada um deles com outro átomo de carbono, e este por sua vez fazendo ligação dupla com um átomo de oxigênio.

A figura 4.9 ilustra a geometria molecular da molécula de acetona.

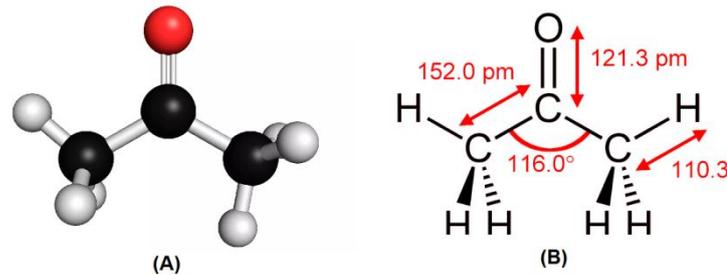


Figura 4.9: Geometria molecular da molécula de acetona. (A) Estrutura Molecular. (B) Angulação entre as ligações [25, 26].

Para uma molécula composta por diferentes átomos e à diferença de eletronegatividade entre eles, faz com que os átomos com maior eletronegatividade fiquem com cargas parciais negativas e os de menor eletronegatividade fiquem com cargas parciais positivas, o que permite a ocorrência de polarização entre as ligações, resultando na maneira como a molécula irá interagir. Para a molécula de acetona, o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o átomo de carbono, e para a ligação C = O exibirá um dipolo elétrico μ , nas quais os elétrons são atraídos pelo oxigênio. Este dipolo permanente faz com que a ligação C = O tenha uma carga parcial negativa (δ^-) no oxigênio e uma carga parcial positiva no carbono (δ^+), e o vetor dipolo aponta na direção do átomo de oxigênio por ser mais eletronegativo.

A molécula de acetona possui 10 átomos, possuindo 30 graus de liberdade e 24 modos normais de vibração, com duas partes simétricas, degenerados, com 12 picos esperados.

A figura 4.10 ilustra a representação do dipolo elétrico resultante na molécula de acetona.

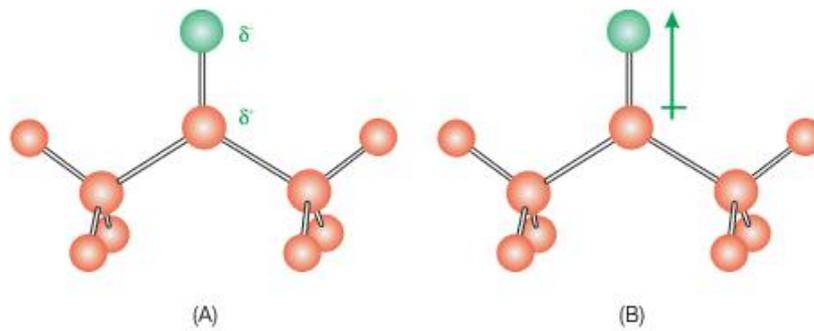


Figura 4.10: Momento de dipolo da molécula de acetona. (A) distribuição de cargas, (B) orientação do vetor dipolo [26].

A figura 4.11 apresenta os picos principais para o espalhamento Raman da molécula de acetona, em relação aos tipos de ligações na molécula, para as ligações de CH na maioria das moléculas dão picos intensos localizados na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} tornando a região de alta frequência, útil na caracterização de substâncias orgânicas, a figura identifica esta região para outras substâncias orgânicas. Para o espectro da acetona o pico mais intenso ocorreu em 2923 cm^{-1} devido às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas do grupo CH_3 . Para as vibrações de estiramento C - C, temos um pico forte para a acetona em 787 cm^{-1} . Para as vibrações de estiramento C = O identificado em compostos carbonílicos ocorre entre 1600 e 1800 cm^{-1} e para o espectro da acetona ocorreu em 1711 cm^{-1} [27].

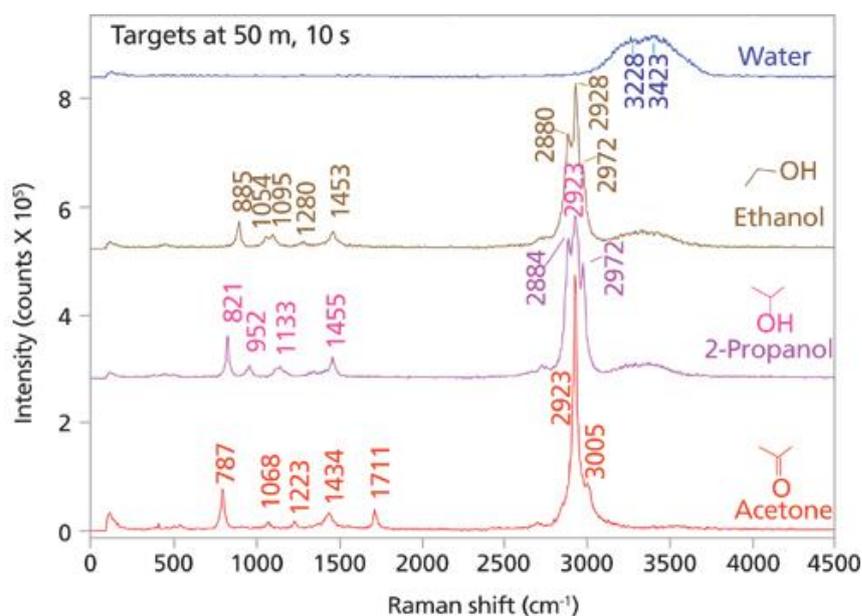


Figura 4.11: Espectro Raman da acetona e outras orgânicas com os picos de intensidades de acordo com o tipo de ligação [27].

A figura 4.12 mostra o espectro Raman da molécula de acetona obtida pelo equipamento micro-Raman com comprimento de onda de excitação em 532 nm.

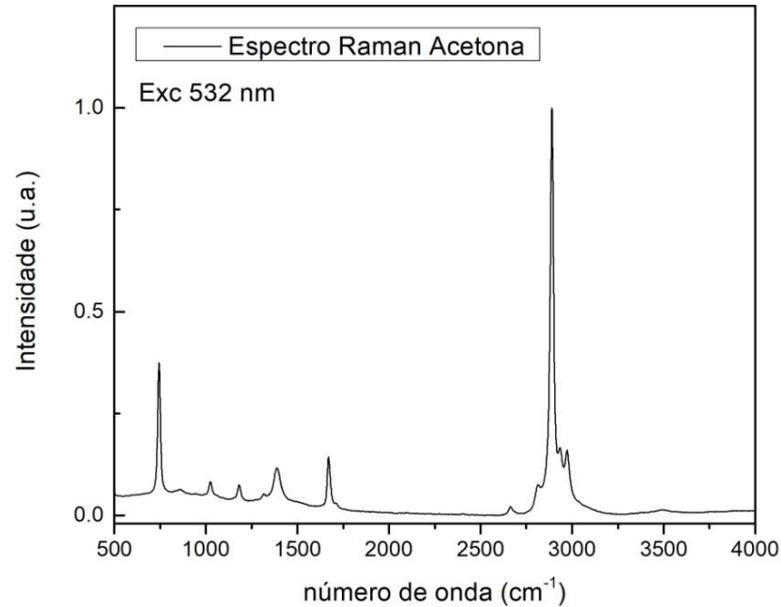


Figura 4.12: Espectro Raman da acetona obtido via equipamento comercial.

Para o espectro da acetona obtido pelo equipamento comercial, podemos observar as características semelhantes ao encontrado na literatura, possuindo um pico maior e pontiagudo em 2890 cm^{-1} , devido às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico referente às ligações de CH_3 , na região das ligações de C-H, outro pico é observado em 744 cm^{-1} , na região do estiramento C - C, como também um outro pico em 1681 cm^{-1} , correspondente a região de estiramento da ligação C = O. Outros três picos são observados na região entres os estiramentos das ligações C - C e C = O, em 1030 , 1187 e 1387 cm^{-1} , assim como observado na literatura.

A figura 4.13 mostra o espectro Raman da molécula de acetona obtida pelo aparato experimental, incidindo *laser* pulsado com comprimento de onda de excitação em 435 nm, convertido para número de onda.

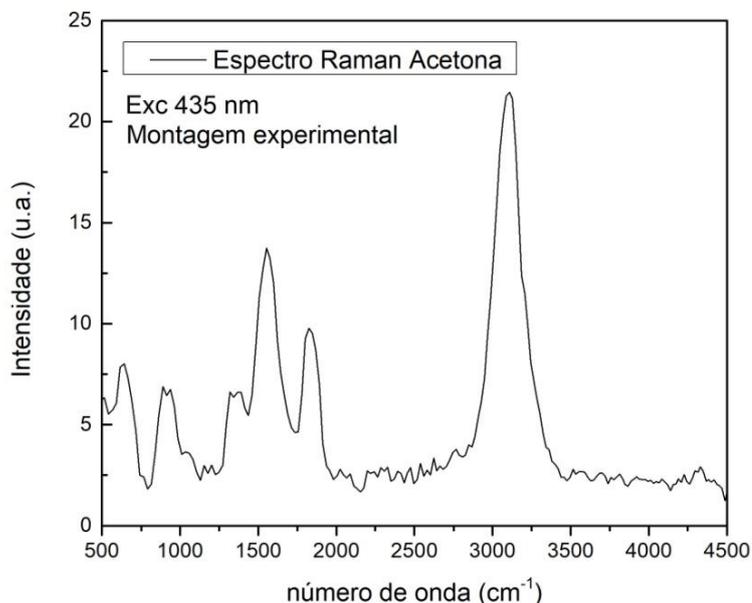


Figura 4.13: Espectro Raman da acetona obtido via aparato experimental.

Para o espectro da acetona obtido em nossa montagem experimental, observa-se, um pico maior e pontiagudo em 3046 cm^{-1} , com um pequeno desvio fora da faixa de vibrações de alongamento assimétrico e simétrico referente às ligações de CH_3 , na região das ligações de CH , como visto na literatura. Para o pico referente ao estiramento $\text{C} - \text{C}$ ocorreu em 916 cm^{-1} , e um pico em 1775 cm^{-1} , correspondente à região de estiramento da ligação $\text{C} = \text{O}$, conforme a região mencionada na literatura. Os picos na região entre os estiramentos das ligações $\text{C} - \text{C}$ e $\text{C} = \text{O}$, ocorreram em 872 , 1271 e 1491 cm^{-1} , próximos ao observado na literatura. [27]. O espectro obtido encontra-se muito semelhante ao da literatura e obtido via comercial, evidenciando um espectro da acetona, para a montagem experimental.

Assim como no caso da água, o espectro da acetona obtido via montagem experimental apresenta um leve deslocamento para o vermelho com relação aos dados da literatura e o obtido via equipamento comercial. Porém como todos os picos apresentam esse deslocamento, essa questão pode ser proveniente de questão de calibração da grade de difração do monocromador. Neste caso usamos a posição do pico de maior intensidade do espectro como referência para calibração. O resultado do espectro corrigido pela calibração está apresentado na figura 4.14. Vemos que após a correção, as posições de todos os picos coincidem com o resultado obtido via micro-Raman.

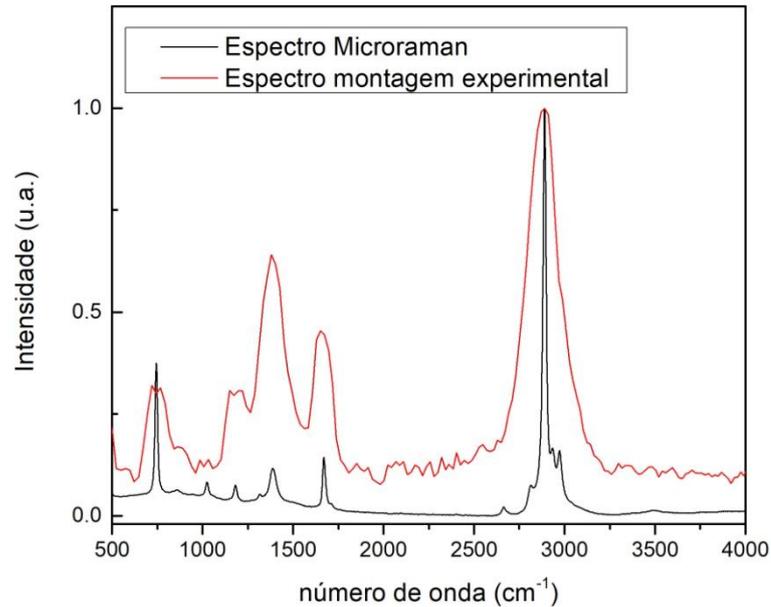


Figura 4.14: Espectro Raman da acetona obtido via aparato experimental corrigido comparado com o espectro obtido via equipamento comercial.

Assim como feito para água, a figura 4.15 apresenta os espectros Raman da acetona para diferentes excitações em função do comprimento de onda.

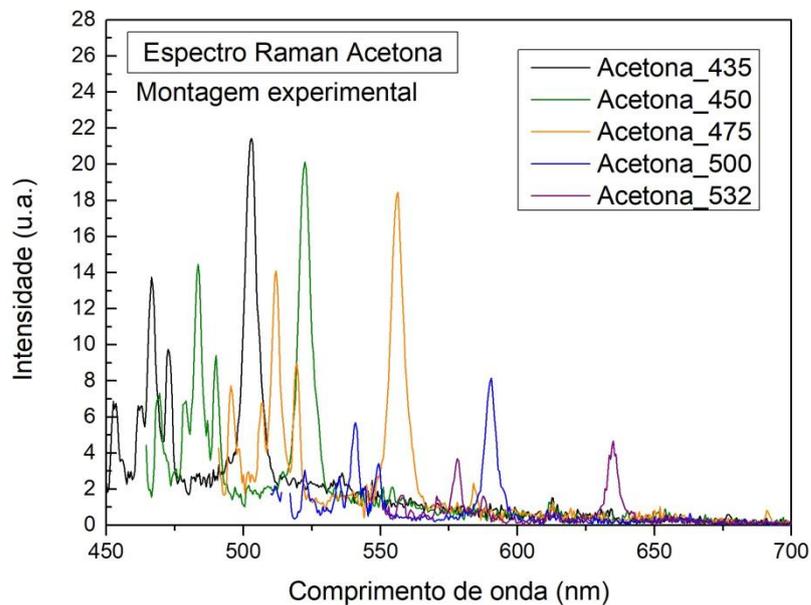


Figura 4.15: Espectro Raman da acetona, para os 5 comprimentos de ondas obtidos via aparato experimental.

Podemos observar, assim como visto para a amostra de água que os espectros Raman apresentam um deslocamento para o vermelho em função do aumento do comprimento de onda de excitação e que a intensidade dos espectros

diminuiu conforme aumentou o comprimento de onda de excitação. Como o espectro apresenta as mesmas características em relação ao deslocamento nos diferentes comprimentos de onda, verifica-se que o efeito não confere como luminescência. Sendo assim caracterizam espectros Raman para a molécula de acetona.

Como feito para a água, o eixo das abscissas foi convertido para Raman *shift* por meio da equação 21, e o resultado está apresentado na figura 4.16.

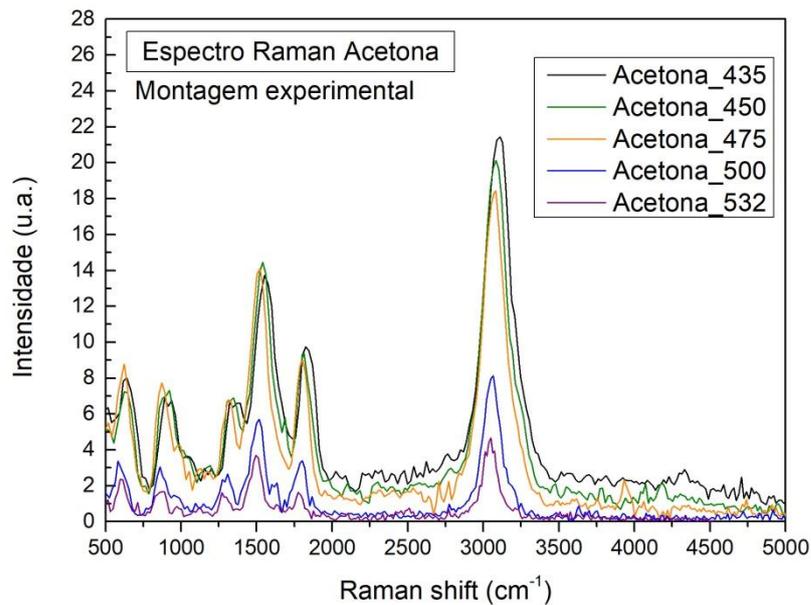


Figura 4.16: Raman *shift* da acetona para diferentes comprimentos de onda de excitação obtidos via aparato experimental.

Como discutido para a água, os espectros, obtidos do micro-Raman, e do aparato experimental, quando comparados nota-se que ambos possuem as características do espectro Raman muito próximos uns dos outros. E assim mostra que a montagem experimental possibilita um *range* de comprimentos de ondas de excitação maior, para uma mesma amostra, em relação comprimentos de ondas fixos fornecidos pelo equipamento comercial.

Foi observado que os espectros obtidos pela montagem experimental se apresentaram muito mais ruidosas em comparação com o resultado do micro-Raman. Isso está relacionado ao fato da utilização de *lasers* pulsados na montagem experimental. Como o pulso do *laser* é da ordem de ~ 10 ns, isso faz com que, durante a medida, a amostra seja iluminada durante um tempo muito curto comparado como o tempo de integração mínimo no sistema para detecção do sinal. Como a frequência de pulso do OPO é de 20 Hz, o *lock-in* trabalha nesta frequência, ou seja, o tempo de aquisição para um ciclo no *lock-in* é $1/20 = 0,05$ s = 50 ms.

Como resultado temos um aumento no ruído e uma diminuição na relação sinal/ruído. Uma alternativa seria o uso de *laser* contínuo modulado de forma mecânica utilizando um *chopper*, o que possibilita o aumento do tempo de exposição da amostra à radiação, e assim, tendo a mesma ordem no tempo para a exposição e a integração do sistema.

Foi realizado um teste para a amostra de acetona utilizando um laser de argônio contínuo operando em 532 nm, modulado via *chopper*. A figura 4.17 mostra um espectro Raman para a amostra de acetona, utilizando um *laser* contínuo.

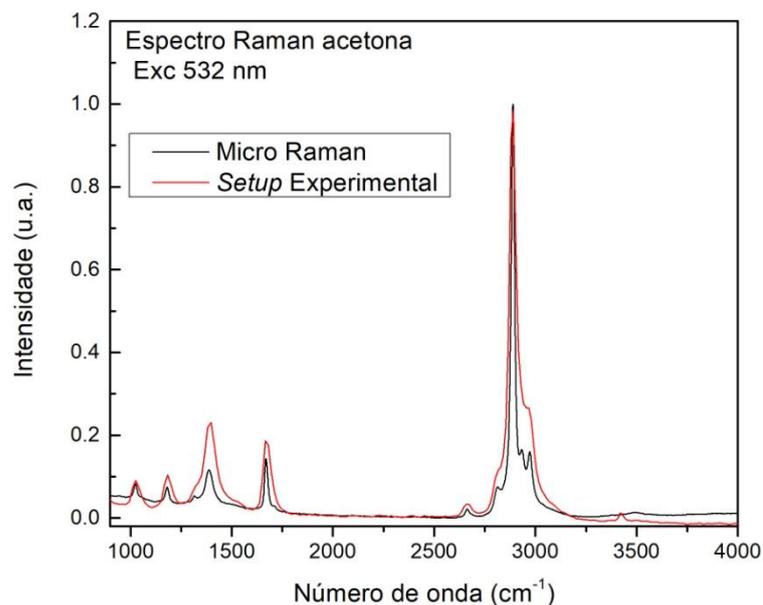


Figura 4.17: Comparação entre o espectro da montagem experimental utilizando *laser* contínuo e do equipamento comercial.

Observa-se que a utilização do laser contínuo como fonte de excitação reduz drasticamente o ruído observado nos espectros obtidos, além disso, essa configuração resulta em um aumento da intensidade do sinal detectado, o que possibilitou que as fendas de entrada e saída do monocromador fossem reduzidas, isso melhorou muito a resolução do espectro aproximando ainda mais o resultado da montagem experimental com a os obtidos via equipamento comercial.

5. CONCLUSÃO

O estudo permitiu verificar a técnica de espectroscopia Raman, como sendo uma técnica que permite obter a identificação da natureza molecular de substâncias

com rapidez nos resultados, e sem a necessidade de tratamento da amostra para a análise. Como também compreender o fenômeno do efeito.

A montagem experimental desenvolvida para a identificação das estruturas da molécula de água e acetona pela técnica de espectroscopia Raman, mostrou-se positiva e como uma possível alternativa para o equipamento comercial.

A princípio pode-se com este aparato experimental verificar a obtenção de espectros Raman para as estruturas das amostras analisadas, mas trata-se de um estudo inicial, no qual apresentou resultados bem satisfatórios para o objetivo proposto. É importante ressaltar que para a viabilidade desta montagem precisa-se ainda de mais estudos e testes com outros tipos de amostras, como sólidos, por exemplo, que para esta montagem inicial, não foi possível determinar seus espectros.

Um próximo passo para o estudo seria encontrar um sistema de lentes para melhor captação dos feixes de luz, e filtros de corte com o objetivo de que o sinal do *laser* transmitido não venha interagir com algum outro elemento ótico da montagem, e assim gere qualquer outro espalhamento que não seja o coletado da amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, K. V. *Desenvolvimento de substrato para uso com efeito Raman intensificado por superfície (SERS – Surface-Enhanced Raman Scattering) e aplicações para compostos modelo*. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- [2] OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova*, n. 4, p. 24-30, mai, 2001.
- [3] JÚNIOR, P. A. Espectroscopia Molecular. Curso de Física Moderna II — Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, mar, 2002.
- [4] RODRIGUES, A. G. R.; GALZARANI, J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 4309-4309-9, dez, 2012.
- [5] FARIA, D. A. F.; PUGLIERI, T. S. Um exemplo de aplicação da Microscopia Raman na autenticação de obras de arte. In: CONVENÇÃO DO PATRIMÔNIO IMATERIAL: 10 ANOS DEPOIS [2003-2013], 2013, Pelotas, *Anais*, Rio Grande do Sul: Programa de Pós-Graduação em Memória Social e Patrimônio Cultural, Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2013, p.
- [6] SANDRINI, M. *Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [7] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2 ed. São Paulo: Unesp, 2008.
- [8] AZEVEDO, H. M. C. *Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) — Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- [9] FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, n. 3, São Paulo, 1997.
- [10] PALÁCIOS, R. S. *Estudo do aminoácido Glicina em função do pH por espectroscopia Raman*. 2017. 98f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

- [11] GUEDES, I.; MOREIRA, J. E. *O efeito Raman*. Fortaleza: UFC. Disponível em: <<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman1.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2018.
- [12] BANKS, R.; CHU, C. SINHA G. *Introduction to Vibrations*. Chemistry LibreTexts. University of California, 27 Jan, 2017. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Introduction_to_Vibrations](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Introduction_to_Vibrations)>. Acesso em: 08 set. 2018.
- [13] KOWOLIK, K.; *Normal Modes*. Chemistry LibreTexts. University of California, Davis, nov, 2016. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Normal_Modes](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Normal_Modes)>. Acesso em: 08 set. 2018.
- [14] JÚNIOR, A. A. S. *Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle*. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- [15] Chemistry LibreTexts. *Number of vibrational modes for a molecule*. University of California. 19 jul, 2016. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Number_of_Vibrational_Modes_in_a_Molecule](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Number_of_Vibrational_Modes_in_a_Molecule)>. Acesso em: 08 set. 2018.
- [16] MULATI, A. C. *Avaliação físico química de complexos de Inclusão de insulina e curcumina em ciclodextrinas: estudo com as espectroscopias raman, FTIR e fotoacústica*. 2015. 135 f. Tese (Doutorado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [17] MORAIS, G. R. *Espectroscopia vibracional para avaliação ex vivo da dinâmica das ações induzidas por fungos patogênicos em tecidos biológicos*. 2016. 87 f. Tese (Doutorado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- [18] TOLEDO, T. A. *Estudo dos modos vibracionais do flavonóide 3-metoxiquercetina complexado com zinco e cobre*. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2010.

- [19] CATORZE, M. G. Laser: fundamentos e indicações em dermatologia. *Medicina Cutânea Ibero-Latino-Americana*. v. 37, n. 1, p. 5-27, 2009.
- [20] SOUZA, M. L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de pvc esticável. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1452-1456, 2009.
- [21] GOMES, J. A.; SERCHELI, M. S. Espectroscopia Raman: um novo método analítico para investigação forense em cruzamento de traços. *Revista Brasileira de Criminalística*, v. 1, n. 1, p. 22-30, 2011.
- [22] LOBO, A. O. *et. al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- [23] TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química analítica de processos. *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 1065-1071, 2006.
- [24] JÚNIOR, F. S. A. *Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água*. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós – Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [25] Chemistry. *Why does acetone have a greater dipole moment than dimethyl ether?* Disponível em: <<https://chemistry.stackexchange.com/questions/82727/why-does-acetone-have-a-greater-dipole-moment-than-dimethyl-ether>>. Acesso em: 14 out. 2018.
- [26] ROCHA, W. R. Interações Intermoleculares. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 4, p. 31-36, mai. 2001.
- [27] Spectroscopy. *Detection of Chemicals with Standoff Raman Spectroscopy*. April, 2011. Disponível em: <<http://www.spectroscopyonline.com/detection-chemicals-standoff-raman-spectroscopy?id=&sk=&date=&&pageID=3>>. Acesso em: 14 out. 2018.