

Espectroscopia Raman

Objetivo: entender o espectro de espalhamento elástico e inelástico de moléculas devido a transições vibracionais. Veja a teoria em ATKINS, P. W. PAULA, J. de. Físico-Química – Espectroscopia molecular.

✓ O equipamento utilizado para as medidas será o fluorímetro Perkin Elmer - LS 50 B.

No fluorímetro você deve calibrar diferentes parâmetros para obter uma melhor resolução da sua medida. Para isso parâmetros como:

- velocidade da varredura do espectro (comprimento de onda *por* minuto),
- resolução espectral em nanômetro alterando abertura da fenda (*slit*) por onde passa a luz de excitação e emissão.
- Tensão aplicada a fotomultiplicadora que influencia no ganho de detecção (conversão fóton em elétron)
- comprimento de onda de excitação – qualquer comprimento de onda.
- intervalo de comprimentos de onda de coleta.

Faça diversos testes para otimizar os parâmetros durante as medidas. Sendo que o ideal é variar um parâmetro e deixar os demais fixos.

Expresse o resultado em número de onda (cm^{-1} como se encontra na literatura). Veja a fórmula correta para ser aplicada.

- Qual a relação e importância do comprimento de onda de excitação com o sinal Raman. O sinal (número de onda e intensidade) é constante para qualquer excitação?

Ao incidirmos luz sobre uma amostra (sólida, líquida ou gasosa), ocorrem diversos fenômenos, tais como refração, absorção, espalhamento (elástico e inelástico), entre outros. Assim, todos esses fenômenos podem ocorrer de maneira mais ou menos acentuada, tanto na amostra quanto no porta amostra (neste caso a cubeta). Pense

nisso e refita na necessidade de cubetas de diferentes materiais como plástico, vidro e quartzo.

Faremos inicialmente o espectro de água pura, e posteriormente 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.

Para o caso da água verifique em que condições se obtém o espectro esperado:

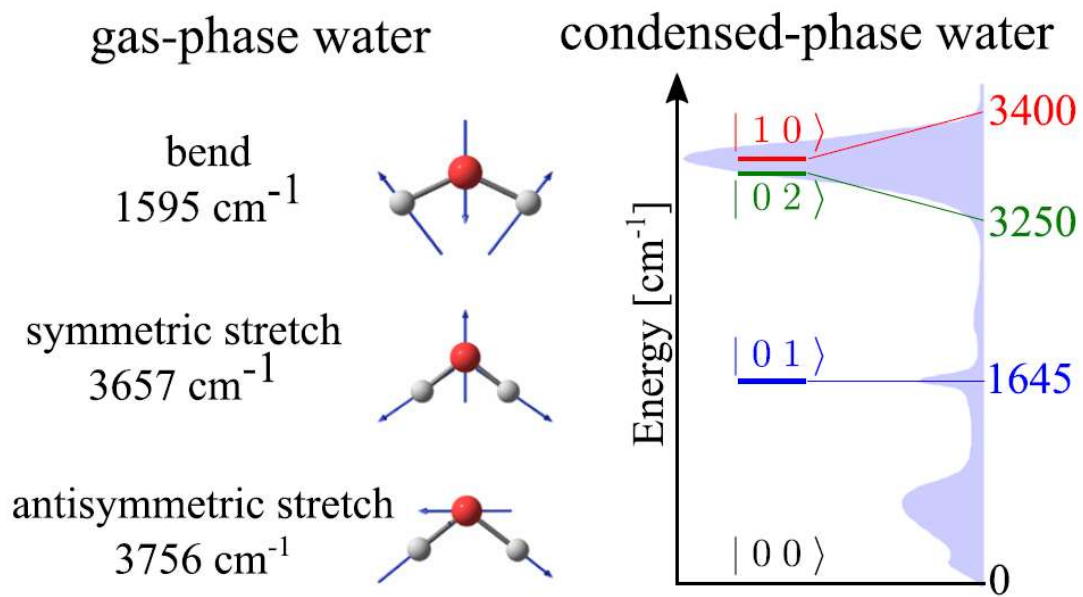


Figura 1 - Frequências de vibração da molécula de água (De Kananenka 2018 – The Journal of Chemical Physics)

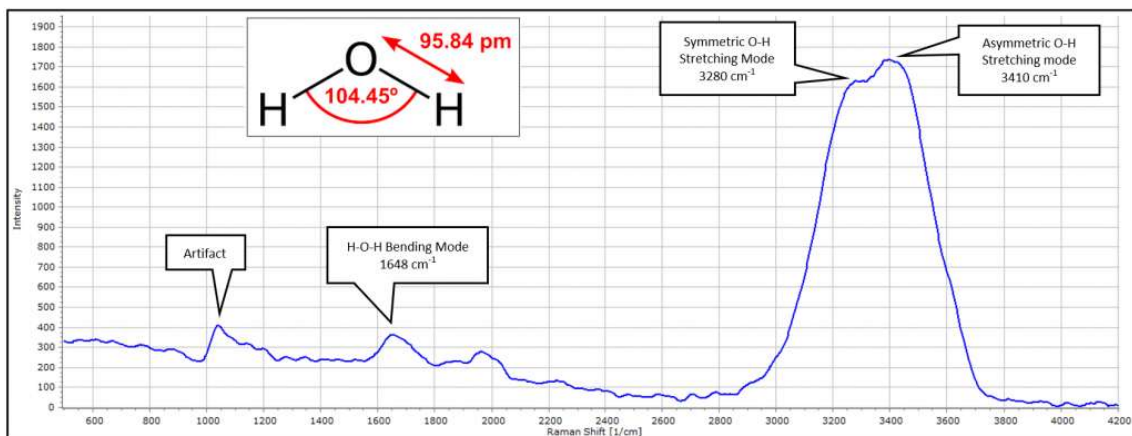


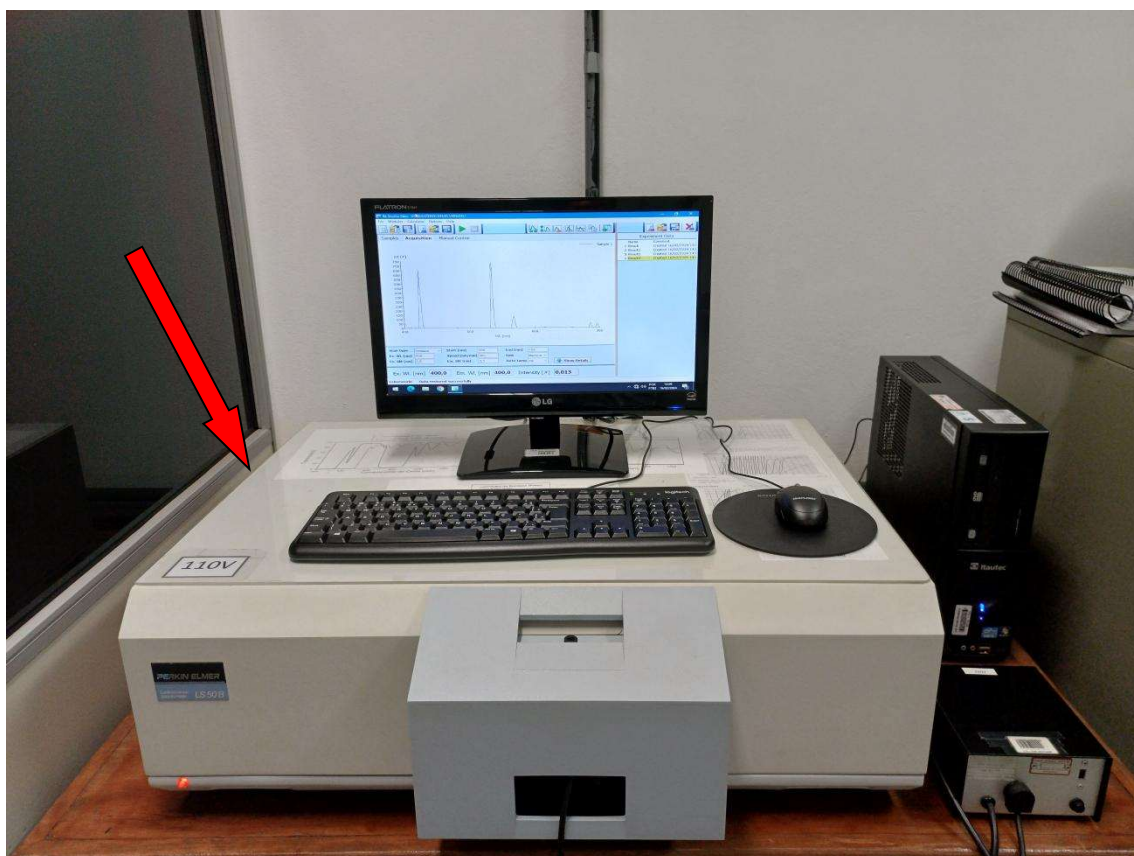
Figura 2 - Espectro Raman da água (De: <https://physicsopenlab.org/2022/01/08/water-molecule-vibrations-with-raman-spectroscopy/>)

Para outras moléculas, consulte materiais de referência para encontrar o valor esperado com base nas ligações químicas presentes na molécula em questão. Observe que a frequência além de depender da ligação em si, depende da molécula em que essa ligação está. Pense e faça a analogia com o oscilador harmônico.

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 resolução 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.

*O manual do fluorímetro está disponível em formato impresso e explica seu funcionamento de forma didática.

Perkin Elmer - LS 50 B

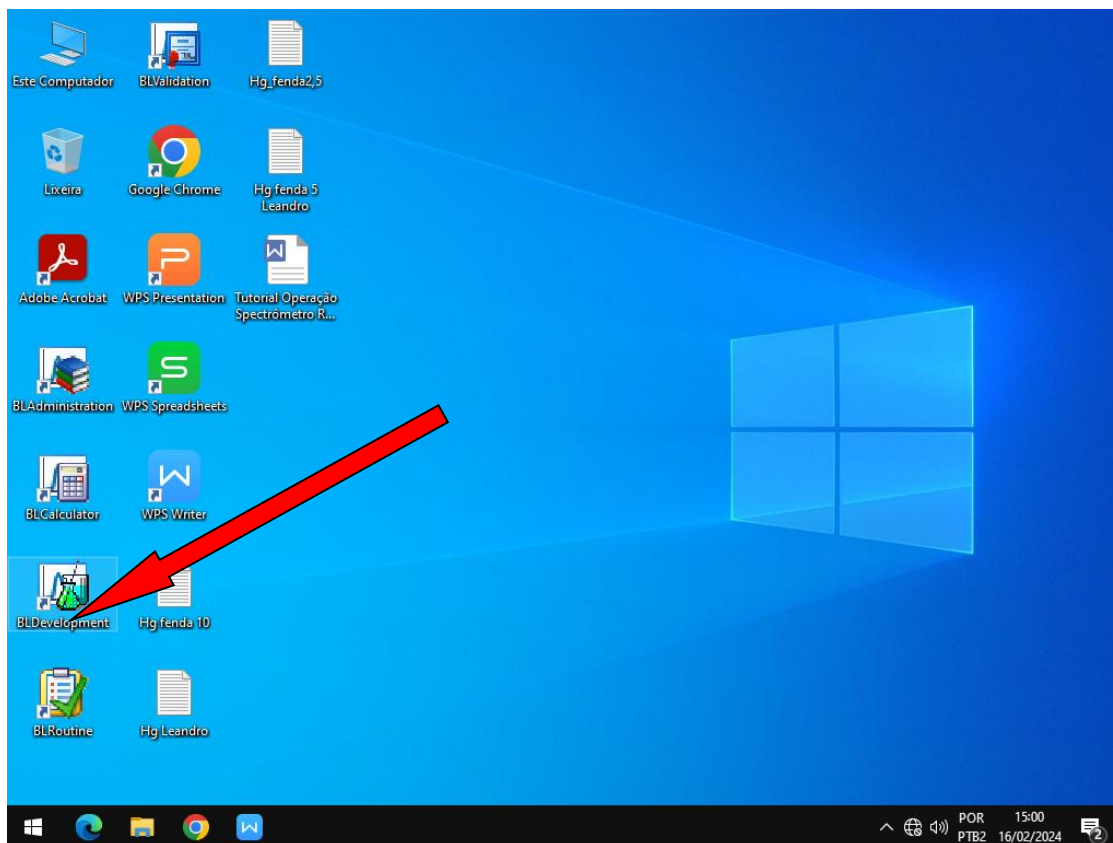




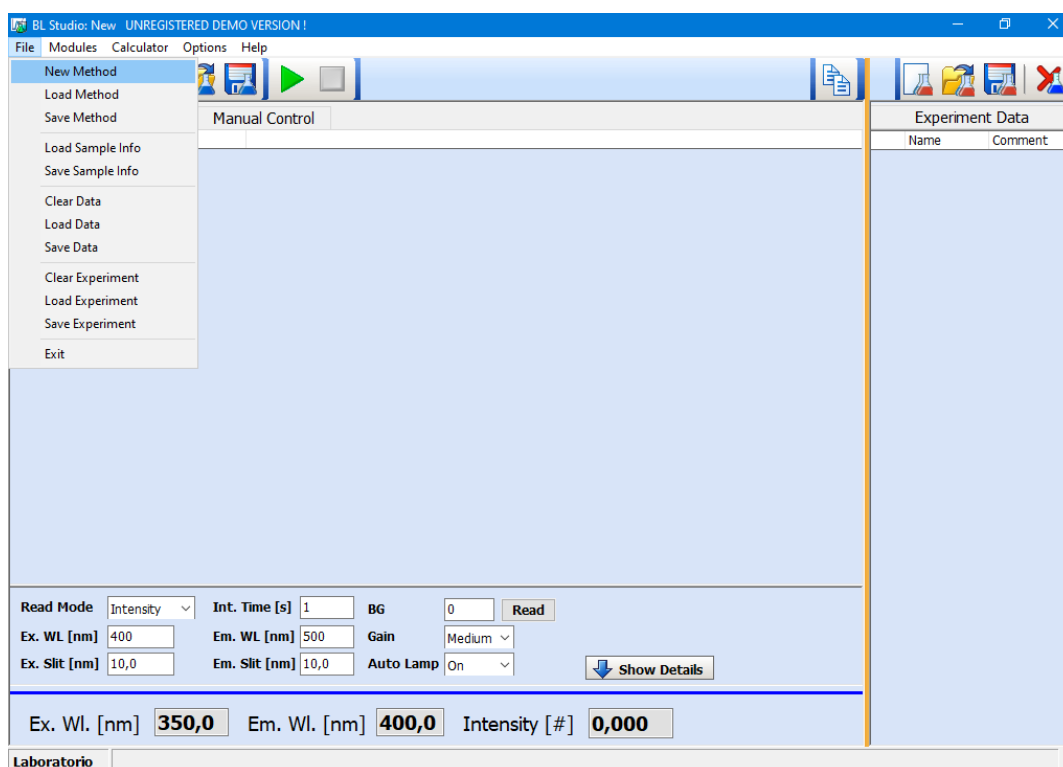
Após ligar o computador ligue o aparelho (Espectrômetro) apertando o botão (on/off) que se encontra do lado esquerdo :



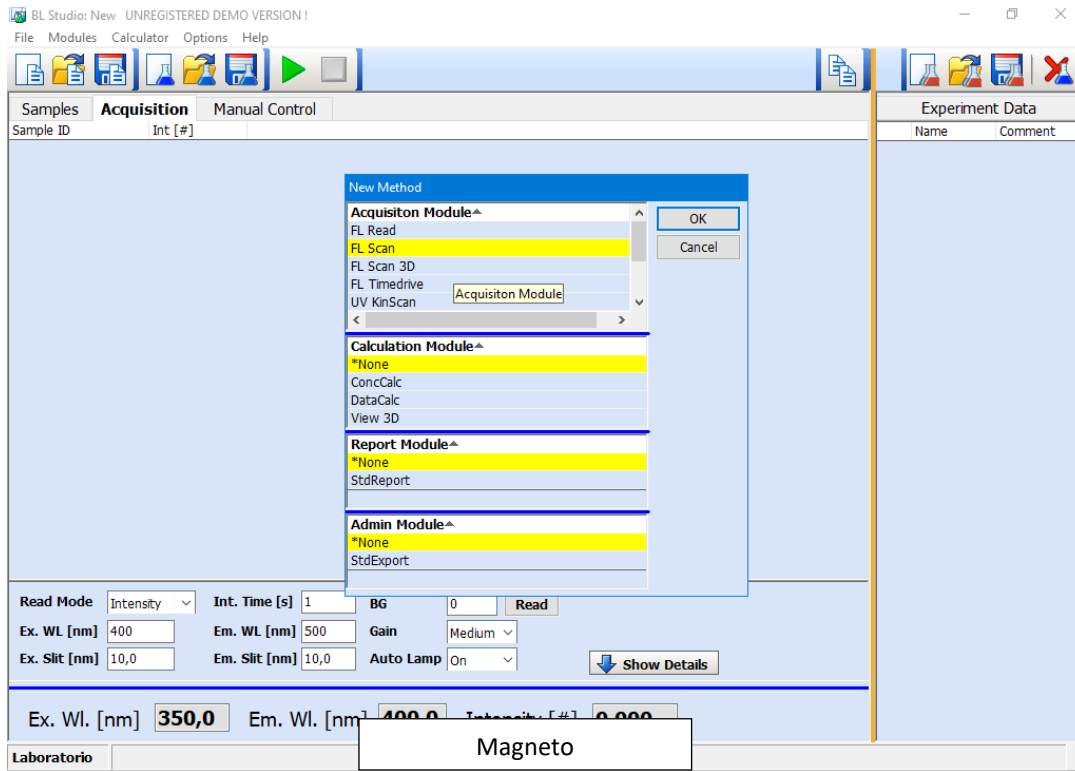
Abra o software clicando no ícone na área de trabalho “BLDevelopment”.



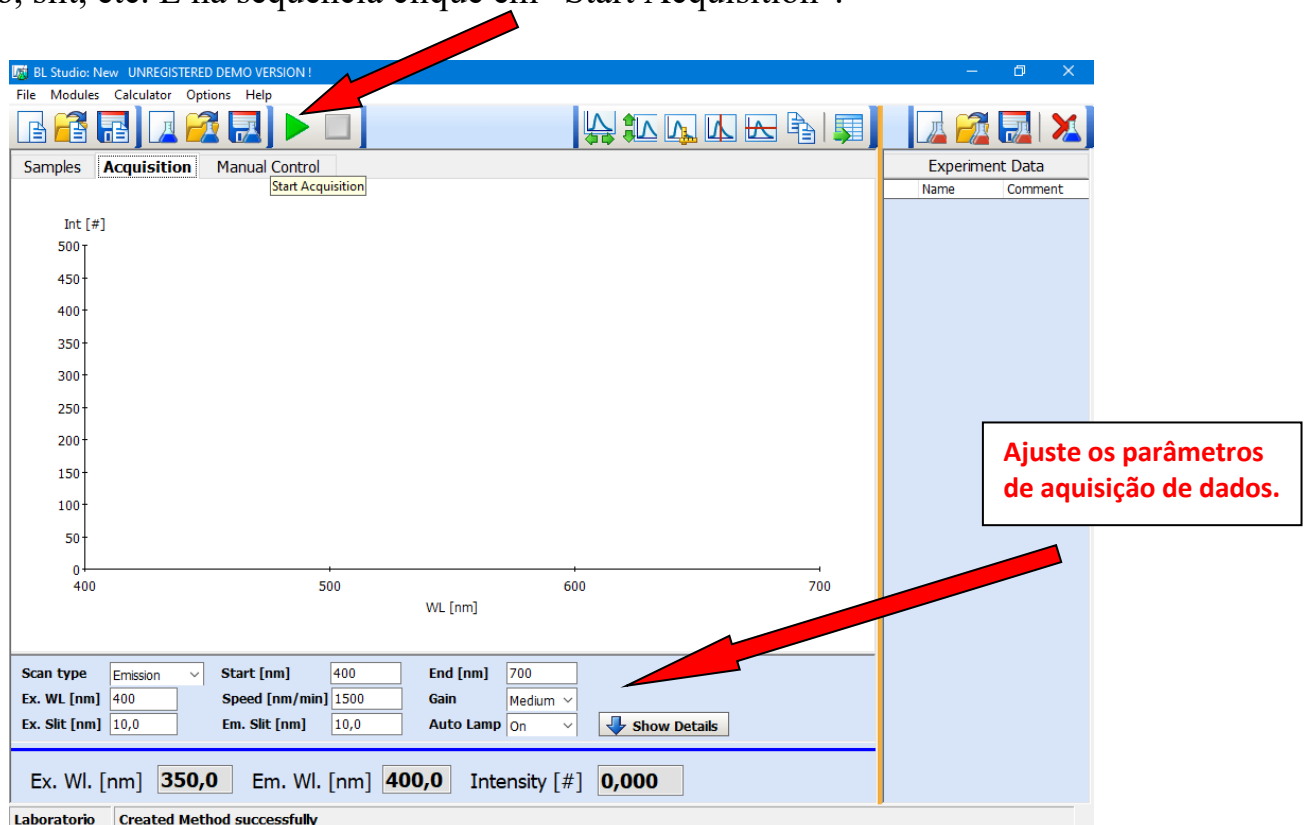
Vá em “File” e selecione “New Method”.



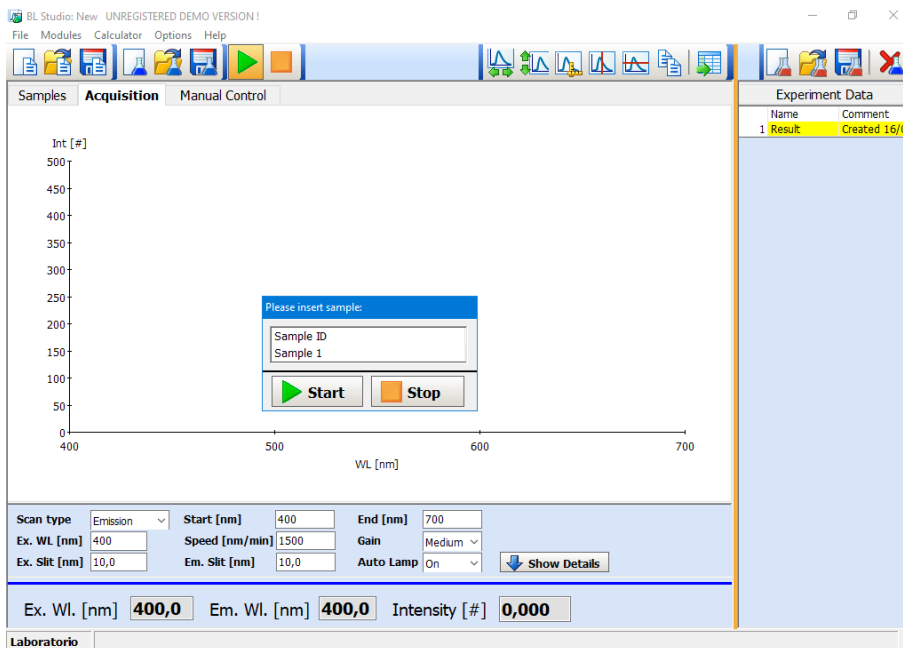
Selecione “FL Scan”.



Na parte inferior ajuste os parâmetros como por exemplo: comprimento de onda de excitação, slit, etc. E na sequência clique em “Start Acquisition”.

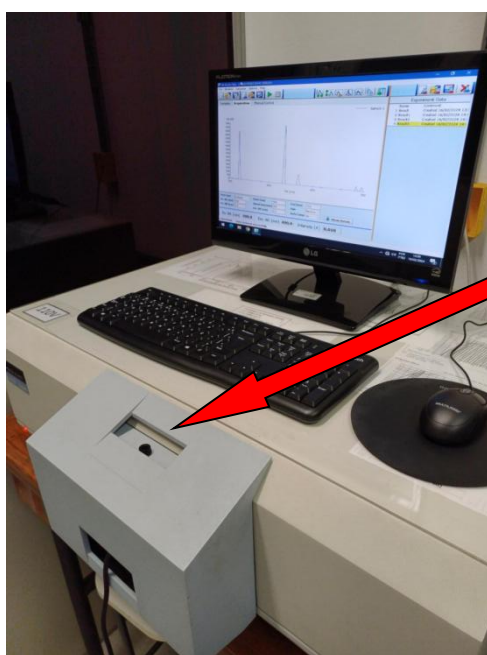


Aparecerá uma mensagem informando para inserir a amostra.



Caso ainda não tenha feito siga os passos a seguir:

Abra o porta-amostra, insira a amostra " cubeta com solução " no local indicado e clique em Start para iniciar a coleta de dados.

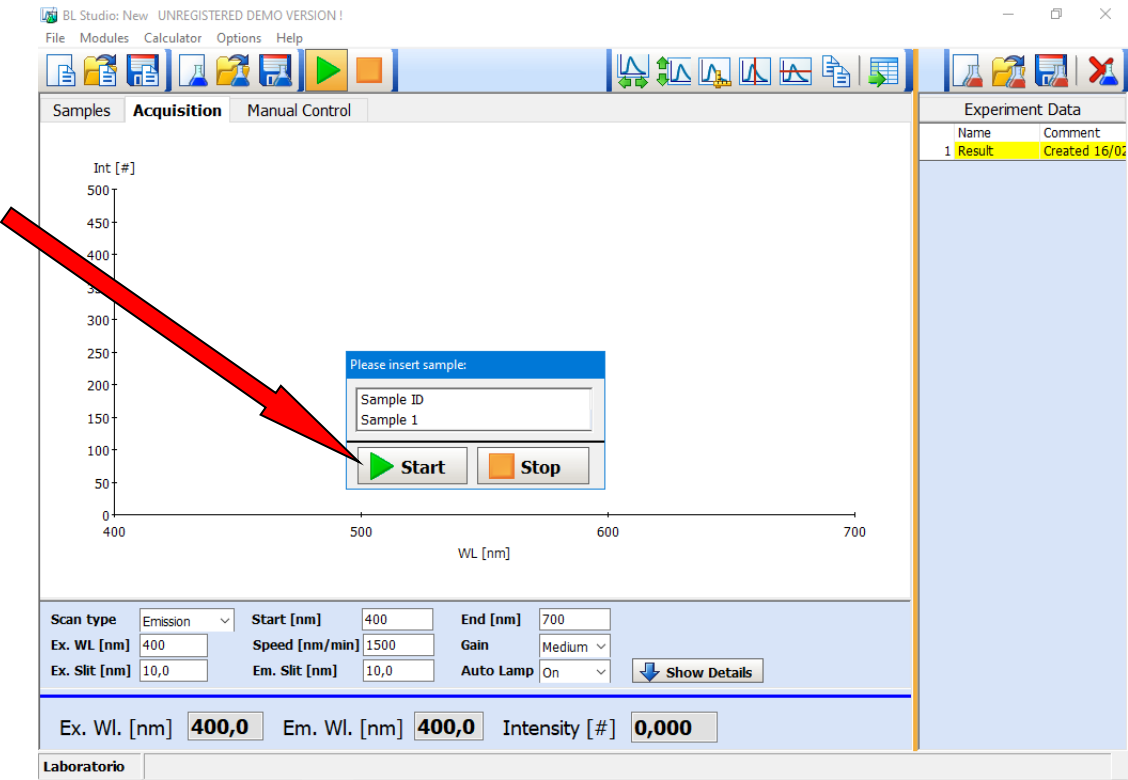
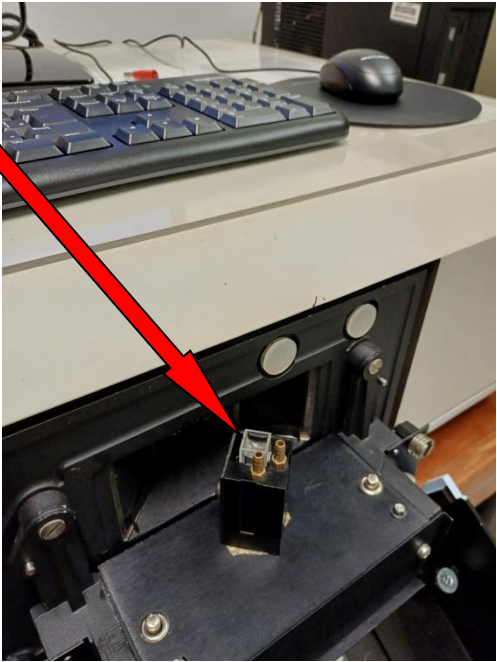


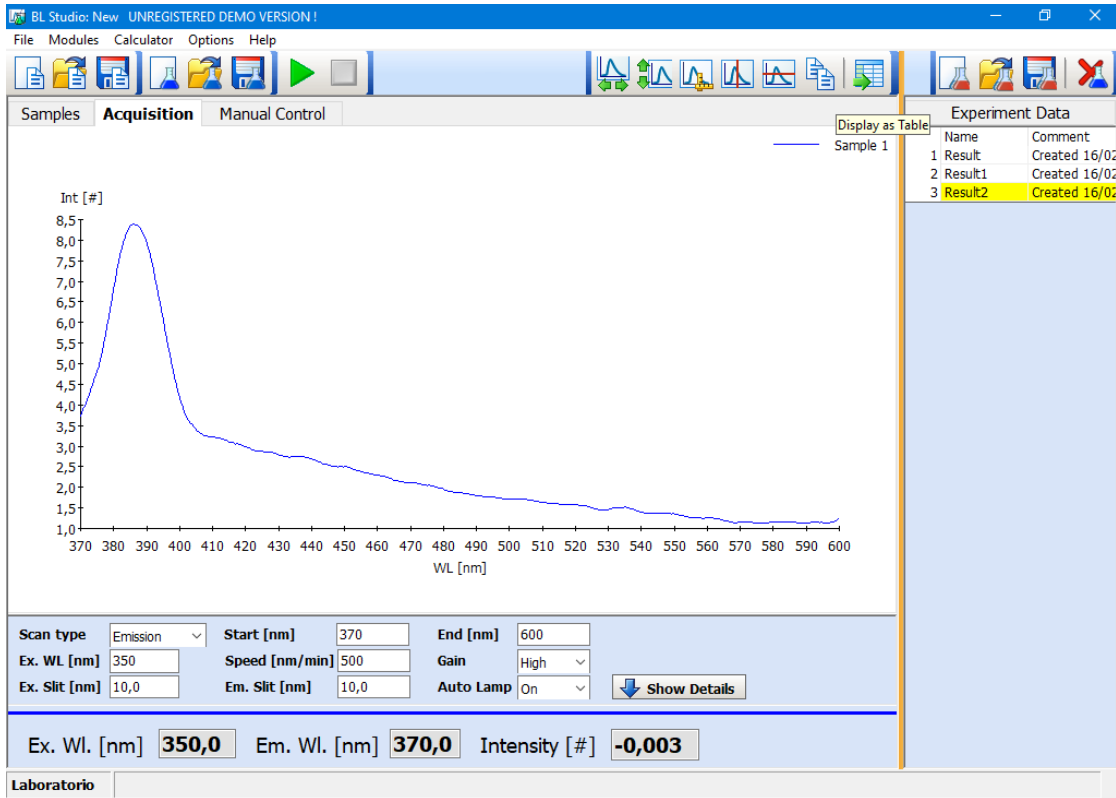
Porta-amostra





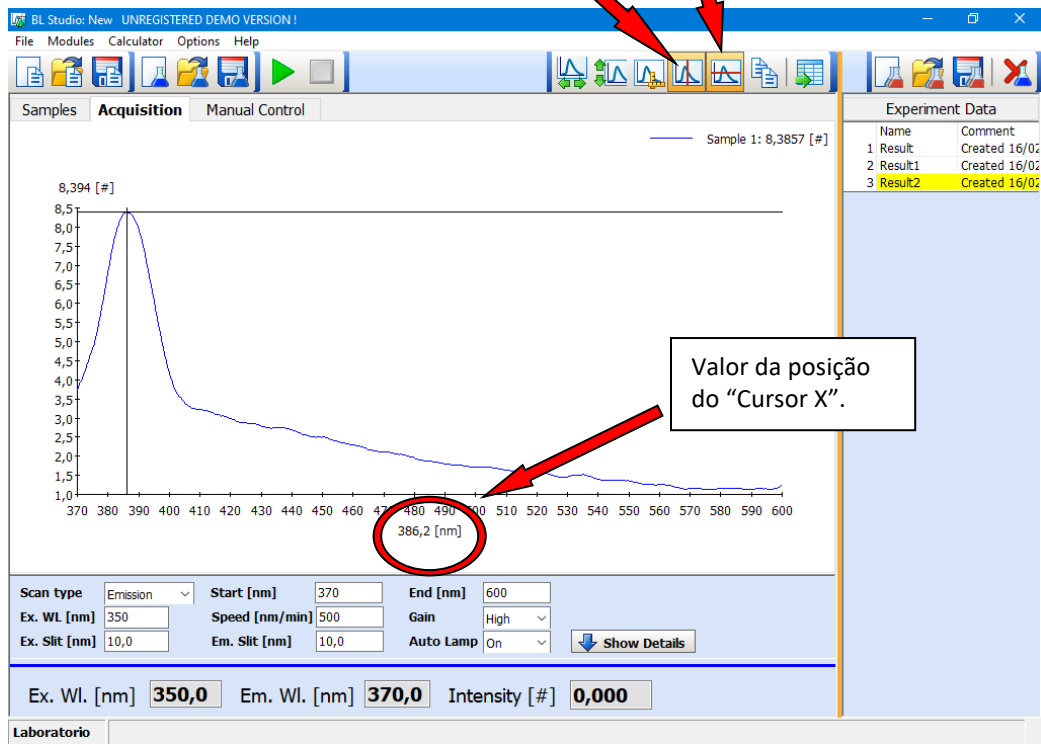
Amostra "cubeta com solução".



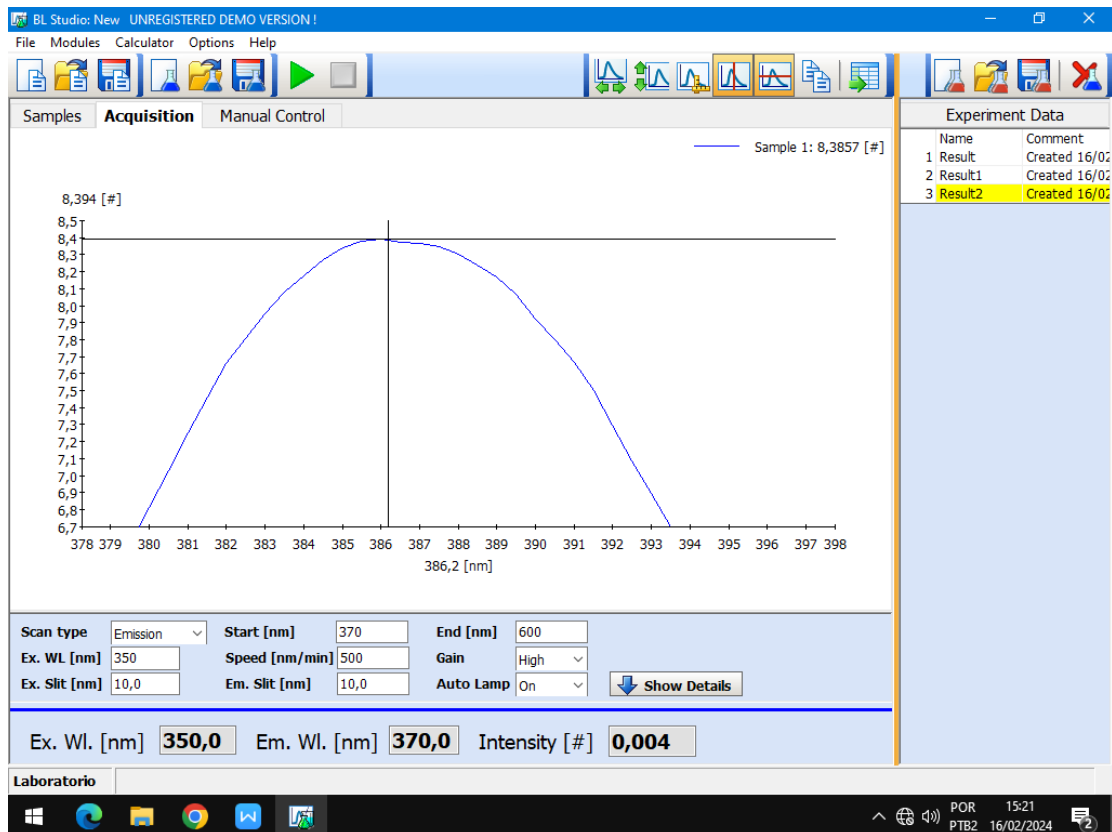
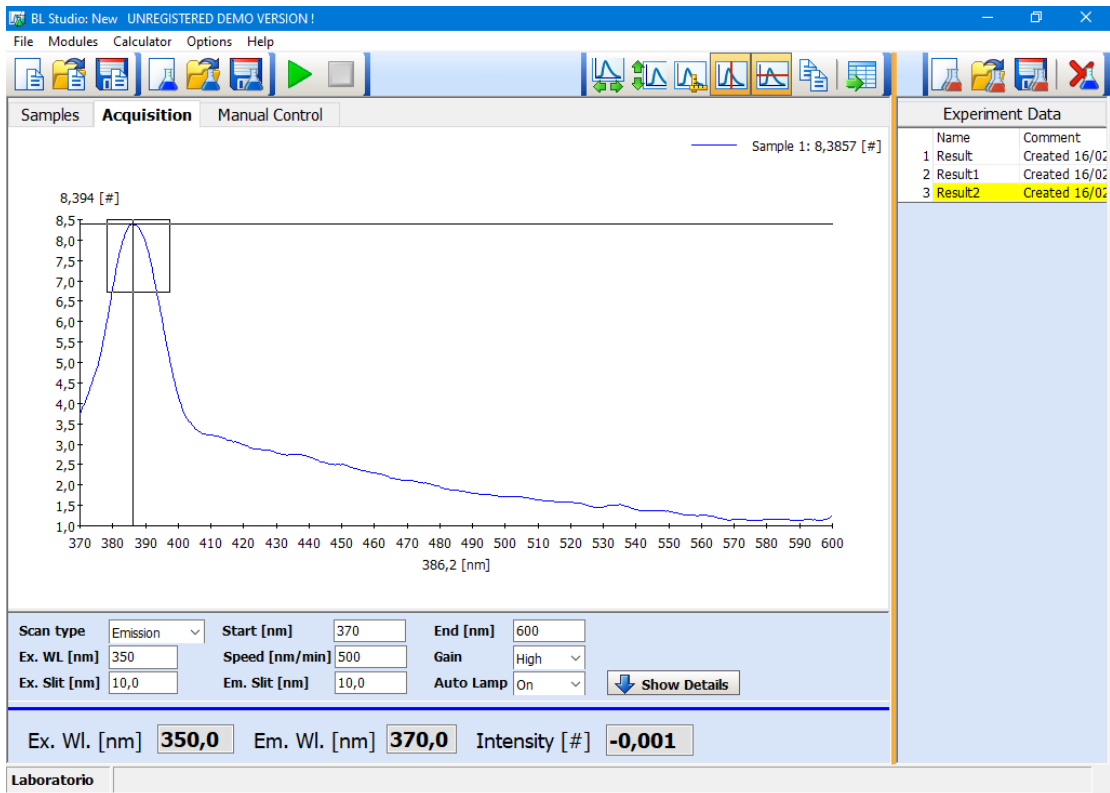


Existem algumas funções que permitem “medir” a posição por exemplo de um “pico” da curva no gráfico.

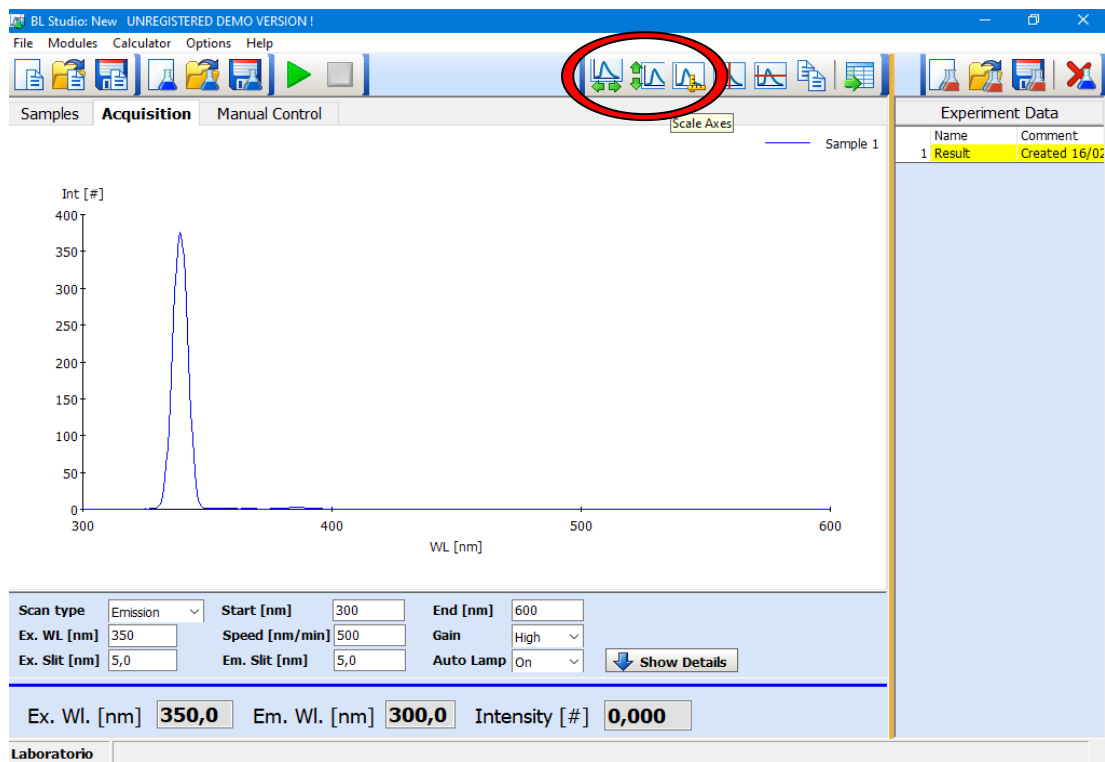
Para isso basta selecionar o ícone “Cursor X” ou “Cursor Y” ou ambos e arrastá-los com o mouse no gráfico.



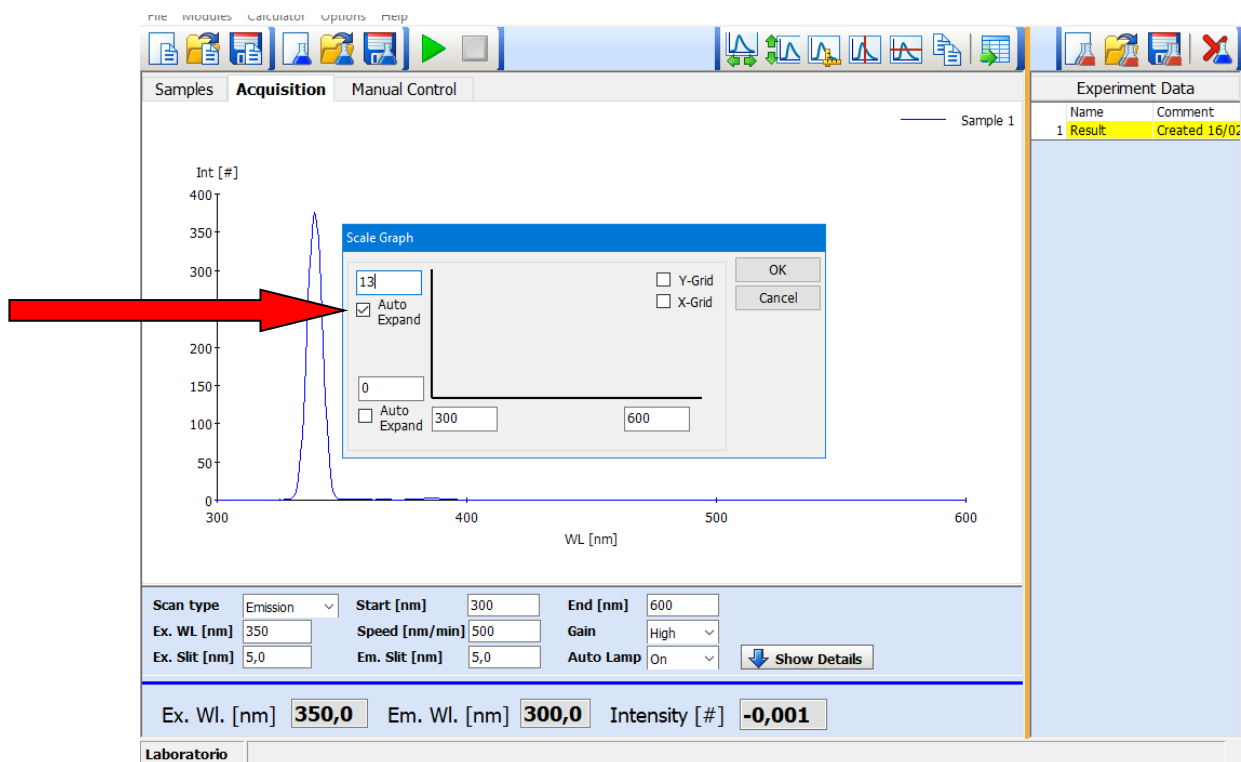
Para ampliar uma determinada região do gráfico basta posicionar o mouse no local de interesse e clicar com o botão direito arrastando para um outro ponto formando assim a região que será ampliada.



Para alterar a escala em x ou y ou definir um “range” basta utilizar os botões destacados na imagem abaixo:



Não esqueça de desativar o “Auto Expand” quando alterar o “range”.



Salvando os dados

Clique em “Display Table” e depois “Copy Table” e “cole” os dados onde for mais conveniente.

Samples	Acquisition	Manual Control
WL [nm]	Int(Sample 1)	
688,0	30,2919	
688,5	24,9745	
689,0	19,657	
689,5	14,8858	
690,0	10,735	
690,5	7,6471	
691,0	5,7129	
691,5	5,3956	
692,0	6,5857	
692,5	8,95	
693,0	12,4532	
693,5	16,7955	
694,0	21,6272	
694,5	Int(Sample 1)	
695,0	30,9484	
695,5	34,3064	
696,0	36,3495	
696,5	36,9344	
697,0	35,7344	
697,5	33,0321	
698,0	28,1706	
698,5	24,4127	
699,0	20,2444	
699,5	15,7186	
700,0	12,003	

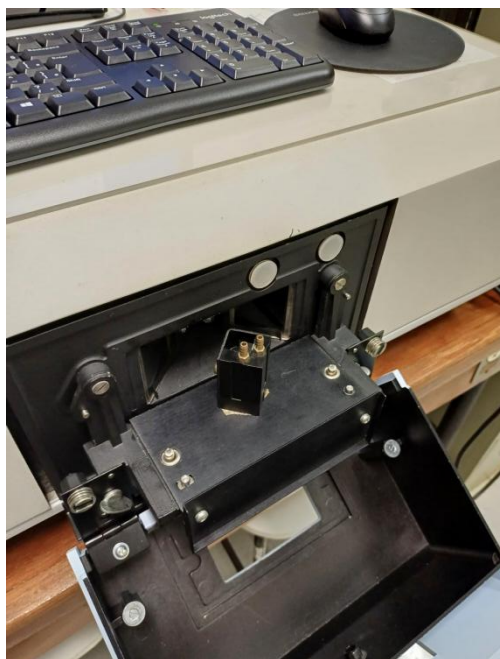
Scan type: Emission Start [nm]: 400 End [nm]: 700
Ex. WL [nm]: 400 Speed [nm/min]: 500 Gain: Medium
Ex. Slit [nm]: 5,0 Em. Slit [nm]: 5,0 Auto Lamp: On Show Details

Ex. Wl. [nm] **350,0** Em. Wl. [nm] **400,0** Intensity [#] **0,000**

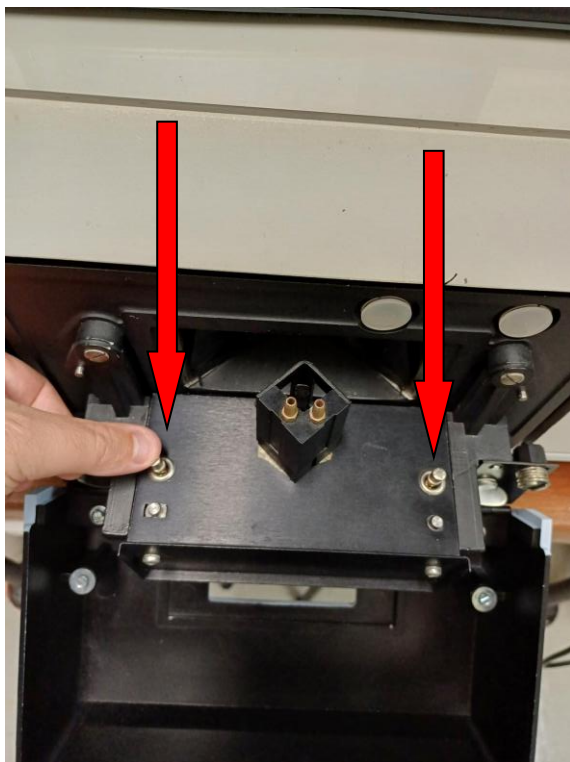
Laboratório

Calibrando o espectrômetro utilizando uma lâmpada de Hg

Abra a tampa do “Porta-Amostra”.

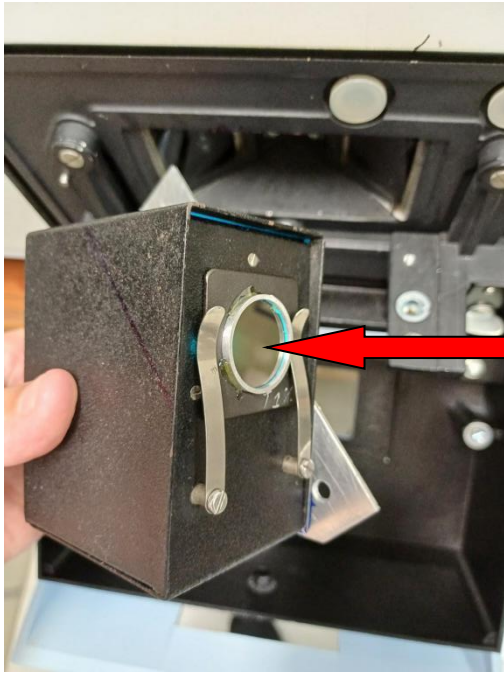
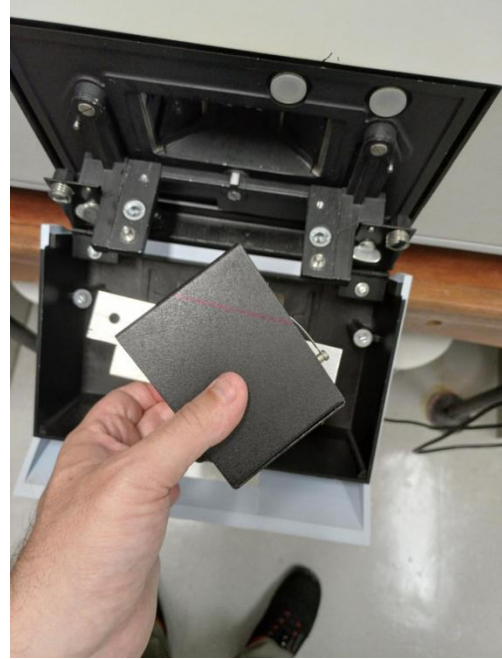


Remova o conjunto “base-porta-amostra” pressionando para baixo os dois pinos indicados na foto abaixo:





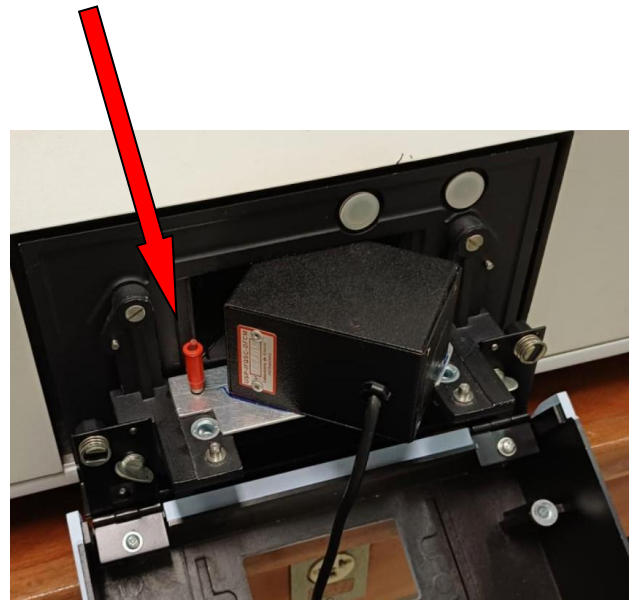
Encaixe a lâmpada de Hg conforme indicado na foto mas não esqueça de passar o cabo de alimentação através do furo quadrado da porta.



Atenuador de 1%



Encaixe um pino vermelho tipo “banana” no local indicado para garantir uma melhor fixação.



Feche a porta do porta-amostra, ligue a lâmpada de Hg, ajuste os parâmetros de aquisição, meça o espectro e compare com as linhas de referência do Hg no “NIST”.



K



Fonte da Lâmpada de Hg



Botão On/Off