

ESPECTROSCOPIA RAMAN TEORIA E INSTRUMENTAÇÃO

Pedro Henrique da Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM),
Mariana Sversut Gibbin (Co-orientador), Antonio Medina Neto (Orientador).
E-mail: amneto@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada;

Palavras-Chave: Espalhamento Raman; Caracterização de materiais; Espectroscopia vibracional.

Resumo

A espectroscopia Raman é uma técnica eficaz na caracterização de materiais pois fornece informações a respeito da composição molecular, ligações químicas e estruturais da amostra. Baseada no Efeito Raman, a técnica consiste no espalhamento inelástico do feixe monocromático incidente com a amostra, a energia dos fótons espalhados difere da energia dos fótons incidentes, revelando os modos vibracionais característicos do material. Por ser uma técnica não destrutiva e altamente sensível, a espectroscopia Raman é amplamente utilizada. Porém, a utilização de aparelhos comerciais não permite que o pesquisador tenha controle de todos parâmetros experimentais e dificulta a análise para diversos tipos de materiais, além do alto custo de aquisição e manutenção. Nessa vertente, foi realizada a montagem de um *setup* experimental de espectroscopia Raman, explorando diferentes alinhamentos, obtendo espectros de amostras padrões e comparando-os com os resultados obtidos em um equipamento comercial e com dados disponíveis na literatura. A montagem foi realizada nos laboratórios do Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas (GEOPT) do Departamento de Física da UEM.

Introdução

A espectroscopia Raman, proposta pelo físico indiano C.V. Raman em 1928, baseia-se no efeito que veio a receber o seu nome, e que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1930, o qual consiste no espalhamento inelástico da luz. Ao incidir uma radiação monocromática sob uma amostra, dentre os diversos processos que podem acontecer, o espalhamento é um deles. A maioria dos fótons incidentes sofre espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), no qual não ocorre variação na energia da radiação, sendo espalhada com o mesmo comprimento de onda incidente. No entanto, uma pequena fração dos fótons interage com o material, alterando os seus estados vibracionais ou rotacionais, resultando em um espalhamento inelástico e comprimentos de onda espalhados diferentes do incidente. Como cada material é único e apresentam modos vibracionais específicos, ocorre a geração de um espectro Raman característico, no qual os picos observados correspondem a variações de energia associadas ao

espalhamento inelástico da luz. Quando o fóton espalhado tem energia menor que a incidente, denomina-se efeito Stokes, e se a energia for maior, anti-Stokes (SALA, 2008).

A caracterização do material é feita utilizando-se espectrômetros Raman, equipamentos capazes de detectar e analisar a radiação espalhada inelasticamente, fornecendo espectros. A identificação desses espectros geralmente é realizada com base na literatura e os equipamentos, em geral, apresentam alto custo de aquisição e de manutenção, o que limita seu acesso a muitos laboratórios de pesquisa. Além disso, eles costumam operar como sistemas fechados, oferecendo pouca flexibilidade para que o pesquisador ajuste ou controle parâmetros experimentais mais específicos, como a geometria de excitação e coleta, o tipo de filtro ou até mesmo a configuração de detecção. Essa limitação pode restringir a adaptação da técnica a condições experimentais particulares ou a estudos que demandem maior versatilidade (MONTEIRO, 2018).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver um *setup* próprio, por meio da utilização de elementos ópticos e equipamentos específicos, capaz de realizar medições experimentais de forma autônoma e oferecendo ao pesquisador maior controle sobre os parâmetros experimentais. Essa abordagem visa superar algumas limitações dos equipamentos comerciais.

Materiais e Métodos

Equipamento Comercial

Para obter os dados com equipamento comercial foi utilizando o Micro Raman Confocal modelo Senterra (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, DEU) pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Foi utilizado laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e potência de 20 mW focado na amostra com lente de magnificação de 20x em temperatura ambiente. Utilizou-se resolução espectral de 5-9 cm^{-1} no intervalo espectral de 4000 à 400 cm^{-1} .

Aparato experimental

Configuração Ortogonal: Para excitar as amostras utiliza-se o laser da marca Coherent (modelo Compass 315M) com comprimento de onda de 532 nm e 100 mW de potência. O feixe passa por um *chopper*, operando a 13Hz conectado com a referência do amplificador *lock-in*. O feixe modulado atinge a cubeta e a luz é espalhada em todas as direções. A 90° do feixe incidente duas lentes fazem a colimação e focalização da radiação espalhada, direcionando-a à entrada do monocromador, onde está posicionado um espelho dicróico, que reflete a luz no comprimento de onda do laser para evitar que o feixe incidente atinja o sistema e cause saturação, a faixa de bloqueio é 532±10 nm. O monocromador é responsável por fazer uma varredura dos comprimentos de onda e o sinal coletado para cada comprimento de onda é capturado por uma fotomultiplicadora, que o amplifica. A fotomultiplicadora é conectada ao *lock-in* que faz a leitura desse sinal. As medidas foram adquiridas no intervalo de 540 a 670 nm, correspondente ao deslocamento Raman no intervalo de 278 à 3871 cm^{-1} , com passo de 0,25 nm no monocromador,

tempo de integração de 1000 ms no *lock-in* e 5 médias por ponto coletado no software de aquisição desenvolvido em *LabView*. Esses dados são avaliados posteriormente utilizando o software *Origin Lab 2018*.

Configuração por Transmitância: Nessa configuração, as medidas são realizadas com a captura da luz espalhada na mesma direção do laser incidente. Assim, o feixe incidente, as lentes e a entrada do monocromador encontram-se alinhados. Nesse *setup* a luz laser transmitida pela amostra poderia causar danos ao monocromador e a fotomultiplicadora se entrasse diretamente no sistema, mas o uso do espelho dicróico evita esse problema.

Configuração por Reflectância: Nessa configuração o feixe laser modulado incide em um pequeno espelho posicionado a 45° em relação a direção do feixe e em relação a amostra. Esse espelho encontra-se no mesmo lado que as lentes de detecção. Assim, a radiação refletida é captada pelas lentes e direcionada à entrada do monocromador, onde está posicionado o espelho dicróico.

Resultados e Discussão

Na figura 1 são apresentados os espectros obtidos para as diferentes configurações experimentais para água, metanol, acetona e isopropanol. Para efeito de comparação, são mostrados os espectros obtidos no equipamento comercial.

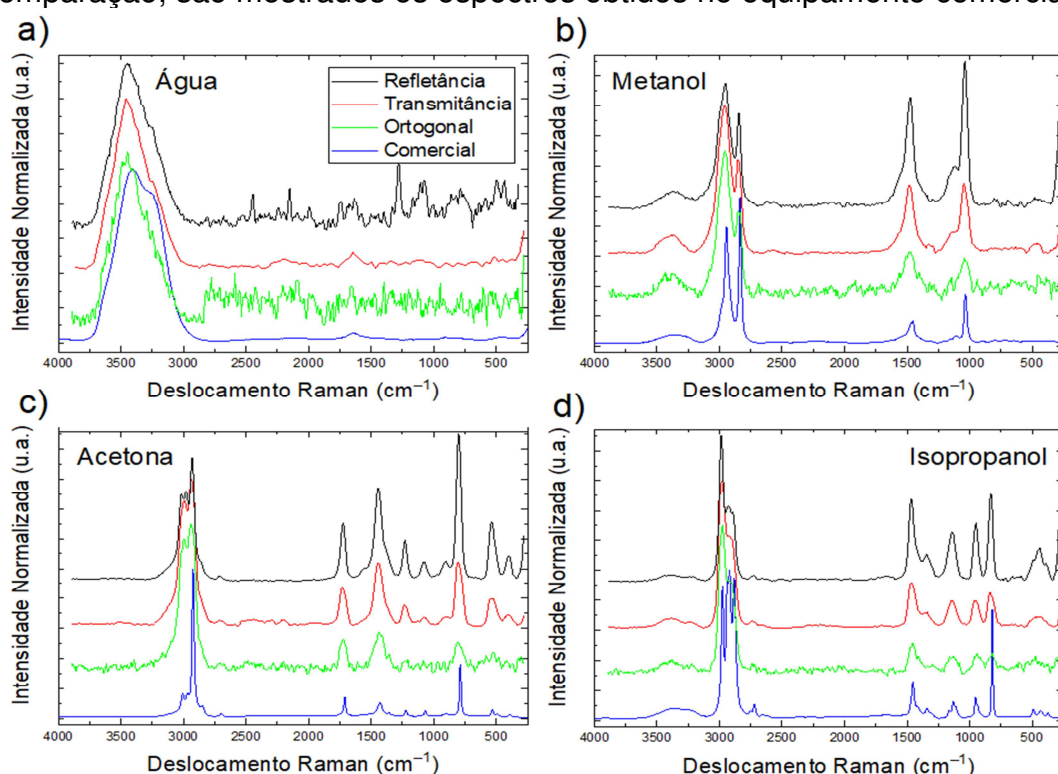


Figura 1: Comparação dos Espectros Raman obtidos para a) água; b) Metanol; c) Acetona e d) Isopropanol nas montagens com diferentes configurações e no equipamento comercial.

Para as quatro amostras analisadas observa-se os picos nas mesmas posições espectrais, tanto no equipamento comercial quanto nas três configurações

experimentais utilizadas. Apesar de pequenas diferenças na definição espectral, os resultados estão de acordo com a literatura (LIN-VIEN *et al.*, 1991). No sistema comercial, os espectros apresentam melhor definição devido ao alinhamento óptico mais preciso obtido pela montagem do mesmo. Entre as geometrias testadas, a configuração ortogonal apresentou sinal bastante fraco e ruidoso, consequência da baixa eficiência de coleta nesse arranjo. Já a configuração por transmitância forneceu picos mais intensos e definidos, embora dependa da transparência da amostra. A configuração por reflexão apresentou resultados similares aos de transmitância, com a vantagem de possibilitar o estudo de amostras sólidas e opacas. No entanto, ainda requer maior otimização, visando futuramente até mesmo a integração de lentes microscópicas.

Conclusões

Os resultados obtidos nas diferentes configurações das montagens experimentais foram compatíveis com os espectros obtidos no aparato comercial e com os resultados da literatura, indicando confiabilidade das configurações desenvolvidas. Além disso, pode-se demonstrar que com diferentes angulações da coleta do feixe espalhado é possível obter sinal Raman, sendo que cada configuração possui suas vantagens e desvantagens. Os resultados obtidos representam um avanço na autonomia experimental, com perspectiva de otimização futura e expansão para amostras sólidas.

Agradecimentos

Agradeço às agências de fomento: CNPq, Finep, Fundação Araucária pelo auxílio financeiro e ao Comcap/UEM pela infraestrutura e incentivo à pesquisa.

Referências

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1. ed. Boston: Academic Press, 1991.

MONTEIRO, R. M. *Montagem de aparato experimental para espectroscopia Raman*. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Maringá, 2018.

SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2. ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008.