ESPECTROSCOPIA RAMAN: TEORIA E INSTRUMENTAÇÃO - PARTE 2

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 não destrutiva capaz de obter informações sobre os modos vibracionais e a estrutura molecular de materiais, baseada no efeito Raman ou espalhamento inelástico da luz monocromática. A obtenção de espectros Raman é geralmente realizada por meio de aparelhos comerciais que possuem alto valor de aquisição e de manutenção, além de oferecerem pouca flexibilidade da configuração experimental. Neste trabalho, foi aprimorado um *setup* experimental da técnica de espectroscopia Raman desenvolvido na parte I do projeto utilizando as dependências dos laboratórios do Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas (GEOPT) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Nesse momento, a técnica foi aperfeiçoada por meio da determinação experimental da resolução espectral do monocromador utilizado. Em seguida, foi realizada medidas do espalhamento Raman anti-Stokes de uma amostra de enxofre. Por fim, foi investigada a dependência da intensidade do sinal Raman com o ângulo de orientação do polarizador/analisador. Os resultados demonstram a versatilidade da montagem experimental para a realização de medidas Raman convencionais, anti-Stokes e polarizadas, ampliando suas possibilidades de aplicação em estudos espectroscópicos.

INTRODUÇÃO

O efeito Raman foi observado pela primeira vez pelos físicos C.V. Raman e K.S.Krishnan em 1928, rendendo a Raman o prêmio Nobel de Física de 1930. Quando um feixe de luz monocromático incide sobre uma amostra, um dos possíveis fenômenos que pode ocorrer é o espalhamento da luz. A maior parte da luz espalhada pela amostra apresenta a mesma frequência da luz incidente (espalhamento Rayleigh). Quando ocorre uma alteração na frequência da luz espalhada em relação à incidente, tem-se o espalhamento Raman. Se a frequência da luz espalhada é menor do que a da luz incidente tem-se o espalhamento Stokes. Caso a frequência seja maior, tem-se o espalhamento anti-Stokes. Os picos Stokes e anti-Stokes são simétricos em relação à frequência da luz incidente. Entretanto,

em temperatura ambiente, a intensidade do espalhamento Stokes é muitas vezes maior que a do anti-Stokes, devido à maior população dos níveis vibracionais de menor energia (SALA, 2008).

Os picos Raman fornecem informações sobre a estrutura da molécula e seus modos vibracionais. O uso de uma fonte de luz linearmente polarizada fornece informações sobre a anisotropia do modo, ou seja, sobre as propriedades de polarização e a simetria dos modos vibracionais. A razão de despolarização (ρ) é definida como razão entre a intensidade da luz espalhada na orientação perpendicular à orientação do feixe incidente ($I_{\perp}$) pela intensidade da luz espalhada na direção paralela à polarização do feixe incidente ($I_{\parallel}$), sendo expressa por $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$. O valor máximo teórico de ρ é 0,75, indicando que o modo é não totalmente simétrico ou despolarizado (PORTO, 1966).

Os equipamentos utilizados para a obtenção de espectros Raman apresentam elevado custo de aquisição e manutenção e, em muitos casos, limitações para a realização de medidas do espalhamento anti-Stokes. Além disso, a configuração para medidas de Raman polarizado pode apresentar pouca flexibilidade, sendo frequentemente limitada à rotação da amostra. Essas limitações podem restringir a adaptação da técnica a condições experimentais específicas ou a estudos que demandem maior versatilidade (MONTEIRO, 2018).

Diante dessas limitações, neste trabalho foram realizadas a determinação da resolução espectral do monocromador utilizado, a obtenção do espalhamento Raman anti-Stokes de uma amostra de enxofre e a análise da dependência da intensidade de alguns picos Raman com o ângulo de polarização da luz espalhada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os resultados foram obtidos utilizando um laser modelo Verdi (marca: coherent) como fonte de excitação, com emissão em 532 nm e polarização linear. O feixe foi conduzido por espelhos e modulado por um *chopper* operando a 13 Hz, conectado a um amplificador *lock-in*. As medidas foram realizadas em uma configuração de *backscattering*. O feixe de excitação foi incidido sobre a amostra e a radiação espalhada na direção oposta foi coletada por um sistema de lentes. O sinal coletado foi direcionado a um espelho dicroico, utilizado para atenuar a radiação do laser em 532 nm. Em seguida, o sinal foi direcionado ao monocromador, responsável pela dispersão espectral, e a intensidade da radiação foi medida por uma fotomultiplicadora. Para realizar as medidas do Raman polarizado, após o alinhamento do sistema, um polarizador linear foi posicionado entre o espelho dicroico e a entrada do monocromador. Para cada amostra, foi selecionada uma região do espectro Raman e medida a intensidade em diferentes orientações do polarizador, com intervalos de 15°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi obtida a relação entre a abertura da fenda do monocromador e a largura à meia altura (FWHM) do pico de emissão do laser em 532 nm, o resultado obtido para a inclinação da reta foi de 1,72 nm/mm sendo essa a resolução espectral do monocromador. A menor abertura em que ainda foi obtido sinal foi de 0,15 mm, resultado numa resolução de aproximadamente 0,25 nm ou 9,2 cm^{-1}.

Análise do espalhamento anti-Stokes

A Figura 1-a apresenta a comparação entre o espectro Raman Stokes obtido no aparelho comercial Micro Raman modelo Senterra da marca Bruker, e o obtido com a montagem desenvolvida. É possível observar a concordância entre os picos característicos, demonstrando a capacidade do *setup* desenvolvido de reproduzir as características espectrais observadas no equipamento comercial. A Figura 1-b apresenta os espectros Stokes e anti-Stokes obtidos para uma amostra de enxofre. A possibilidade de realizar medidas anti-Stokes evidencia uma vantagem da montagem experimental desenvolvida, uma vez que essa configuração não é usual em aparelhos comerciais, geralmente projetados para detectar apenas o espalhamento Stokes.

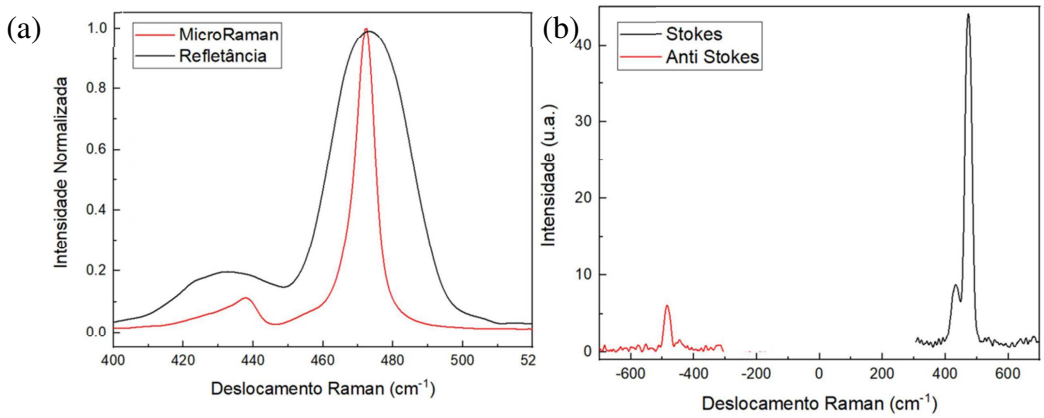


Figura 1: (a) comparação dos espectros obtidos no Micro Raman Senterra e na montagem realizada; (b) comparação do sinal Stokes e anti-Stokes para o mesmo pico.

Análise da espectroscopia Raman polarizado

A Figura 2 apresenta as medidas de espectroscopia Raman polarizada para diferentes amostras. Foram analisadas a banda centrada em aproximadamente 3350 cm^{-1} da água, o pico de 2900 cm^{-1} da acetona e do isopropanol e o pico em 475 cm^{-1} do cristal de quartzo. As razões de despolarização obtidas foram, respectivamente, 0,29, 0,07, 0,27 e 0,62. Os resultados evidenciam diferentes comportamentos de polarização entre os modos analisados, demonstrando a capacidade do *setup* de investigar a dependência da intensidade Raman com a orientação da polarização da luz espalhada.

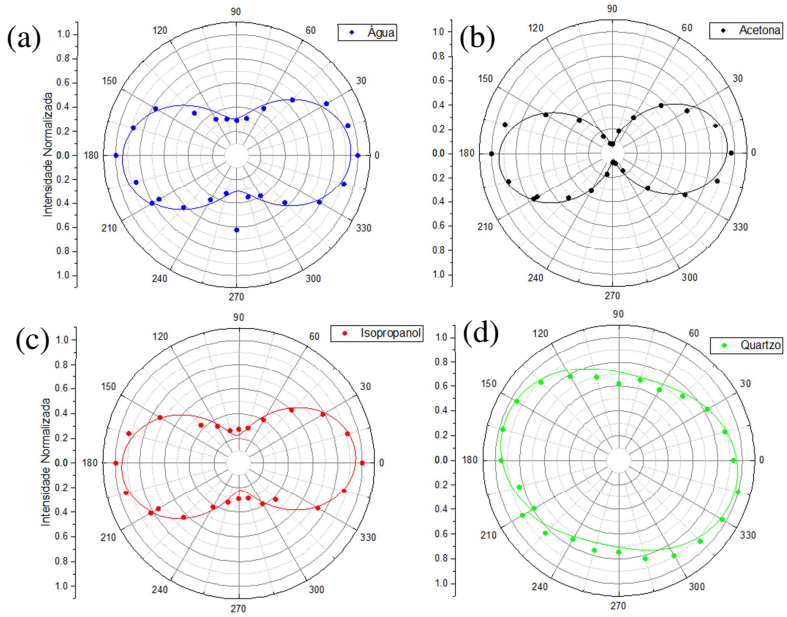


Figura 2: Dependência da intensidade Raman com o ângulo de orientação do polarizador para os diferentes modos analisados: (a) água, (b) acetona, (c) isopropanol e (d) quartzo.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram a capacidade do setup experimental de realizar medidas Raman compatíveis com as obtidas em equipamento comercial. Foi determinada uma resolução espectral do monocromador, além da detecção do espalhamento Raman anti-Stokes de uma amostra de enxofre. As medidas Raman polarizadas demonstram a possibilidade de investigar a dependência da intensidade Raman com a polarização da luz espalhada. Os resultados ampliam a autonomia e a versatilidade experimental do sistema.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

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.

PORTO, S. P. S. Angular dependence and depolarization ratio of the Raman effect. *Journal of the Optical Society of America*, v. 56, n. 11, p. 1585-1589, 1966.

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