

Espectroscopia Raman e suas particularidades: Um resumo sobre suas concepções teóricas e experimentais

Bruno L. do Nascimento-Dias^{1}, Caíque R. de Oliveira², Bruna Mayato Rodrigues³*

Universidade Federal de Juiz de Fora¹

Universidade Federal do Rio de Janeiro²

Museu Nacional-UFRRJ³

e-mail: bruno.astrobio@gmail.com

DOI: [10.30609/JETI.2020-10329](https://doi.org/10.30609/JETI.2020-10329)

Abstract. Many students who propose to work with applied physics have the need to obtain information about analytical techniques, which can be useful in the development of their work. In this bias, students of physics, chemistry and engineering are the main ones in need of literature that can provide information on ways to analyze the properties of materials. The Raman technique, is an example of these means of ascertaining the properties of countless materials (organic and inorganic). This article aims to facilitate the learning of theoretical concepts (mathematical and physical) and experimental concepts (chemical and physical) in order to provide a synthesized understanding of the fundamental physical principles of the raman technique, presenting its particularities and its complementarities for its proper purposes.

Keywords: Raman, materials, spectroscopy, analytical technique.

Resumo. Muitos estudantes que se propõem a trabalhar com física aplicada possuem a necessidade de obter informações acerca de técnicas analíticas, que possam ser úteis no desenvolvimento de seu trabalho. Neste viés, os estudantes de física, química e engenharia são os principais a terem a necessidade de literaturas que possam disponibilizar informações sobre formas de se analisar as propriedades de materiais. A técnica de Raman, é um exemplo desses meios de averiguar as propriedades de inúmeros materiais (orgânicos e inorgânicos). Este artigo visa facilitar o aprendizado dos conceitos teóricos (matemáticos e físicos) e dos conceitos experimentais (químicos e físicos), de modo a proporcionar o entendimento sintetizado dos princípios físicos fundamentais da técnica de raman, apresentando suas particularidades e suas complementaridades para os seus devidos fins.

Palavras-chaves: Raman, materiais, espectroscopia, técnica analítica

1. Introduction

Os avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas produziram uma melhoria considerável na eficiência dos componentes dos equipamentos de medidas ópticas [1]. Este é um fato que tem proporcionado o barateamento destes componentes, que devido a isto, faz com que as técnicas de espectroscopia sejam usadas na caracterização de materiais de forma mais usual [2].

É válido frisar ainda que os métodos experimentais em espectroscopia, com isto, têm cada vez mais fornecido contribuições notáveis para estado da arte da física (atômica e molecular), da química e da biologia, antes apenas teoricamente estudados. Por conta da rapidez, versatilidade e caráter não destrutivo, é possível destacar dentre as técnicas de espectroscopia, o Raman.

De forma geral, pode ser dito que a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria. Embora o fenômeno do espalhamento de luz monocromática com mudança na frequência tenha sido previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923, apenas em 1928 através de um conjunto equipamentos, formado por uma câmara com lentes e filtros construído por Raman e Krishnan em 1928, que o processo de espalhamento foi observado e comprovado [3].

Na época, Raman e Krishnan observaram que quando um feixe de luz monocromático com frequência ω transpunha um material, o espalhamento era composto por uma série de linhas diferentes intensidades $\omega - \omega_1, \omega - \omega_2, \omega - \omega_3$ e $\omega + \omega_1, \omega + \omega_2, \omega + \omega_3 \dots$. Este efeito foi detectado para mais de 60 tipos de fluídos diferentes. Destas observações, entre 1930 e 1940, surgiu a espectroscopia Raman que se caracterizou por utilizar a vibração das moléculas para gerar seus dados.

Assim, o espalhamento Raman ou a técnica de Raman fornece a identificação das amostras através do comprimento de onda (λ), em que essas medidas do λ de linhas espectrais permitem a determinação de níveis de energia de sistemas atômicos e moleculares [3]. Esse processo é oriundo do espalhamento inelástico de luz monocromática que se dá durante o processo de interação de uma radiação eletromagnética com o material.

A intensidade da linha é proporcional à probabilidade de transição que mede quão fortemente dois níveis de uma transição molecular (ou atômica) estão acoplados [3]. Uma vez que a probabilidade de transição depende das funções de onda de ambos os níveis de energia, medidas de intensidade são úteis para verificar a distribuição espacial de cargas dos

elétrons excitados, a qual pode ser estimada a partir de soluções aproximadas da equação de Schrödinger [4].

Por fim, este texto possui uma breve síntese de fundamentos teóricos (matemática e física) e experimentais (física e química) sobre a técnica de Raman, os quais podem ser encontrados na literatura. Todavia, certas especificidades técnicas muitas vezes impedem que o leitor iniciante (da graduação e, por vezes da pós-graduação) possa perceber os aspectos físicos e químicos presentes no Raman. Assim, o tema será desenvolvido buscando apresentar o Raman através de seus conceitos teóricos e experimentais, tal como sua aplicação na caracterização de materiais.

2. Espalhamento Raman

Quando uma onda eletromagnética incide em uma superfície de um meio, parte dela é refletida e outra parte é transmitida para o material. Da parcela de radiação transmitida através da superfície, tem-se que uma fração dela será absorvida em forma de calor e o restante é retransmitida na forma de luz espalhada. Então, a luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquele incidente, sendo o processo que regente por este fenômeno é denominado como espalhamento Raman [5].

No entanto, é importante ressaltar que quando uma radiação monocromática de frequência ω_0 incide em um material podem ocorrer espalhamentos coerentes ou incoerentes [6]. O espalhamento Raman é um fenômeno de espalhamento de luz por moléculas caracterizado pelo processo inelástico, ou seja, espalhamento incoerente, em que a frequência emitida pode ser maior ou menor que a radiação incidente. Esta diferença de energias corresponde exatamente à energia da transição molecular. Desse modo, o fenômeno de colisão Rayleigh ou inelástica dos fótons de energia $h\omega_0$ com os átomos que compõe as moléculas, somente é possível ser observado quando o fóton espalhado tem energia diferente que o fóton incidente [5].

Destarte, quando a molécula se encontra em um estado fundamental e interage com o fóton, esta passa para um estado virtual e em seguida decai para um estado excitado de maneira que o fóton espalhado tem energia menor do que o inicial. Nesse primeiro caso temos que as linhas dos espectros correspondentes a estes fótons são chamadas de linhas Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-

Stokes [7]. Os processos mencionados são representados de forma ilustrativa e esquematizados na Figura 1.

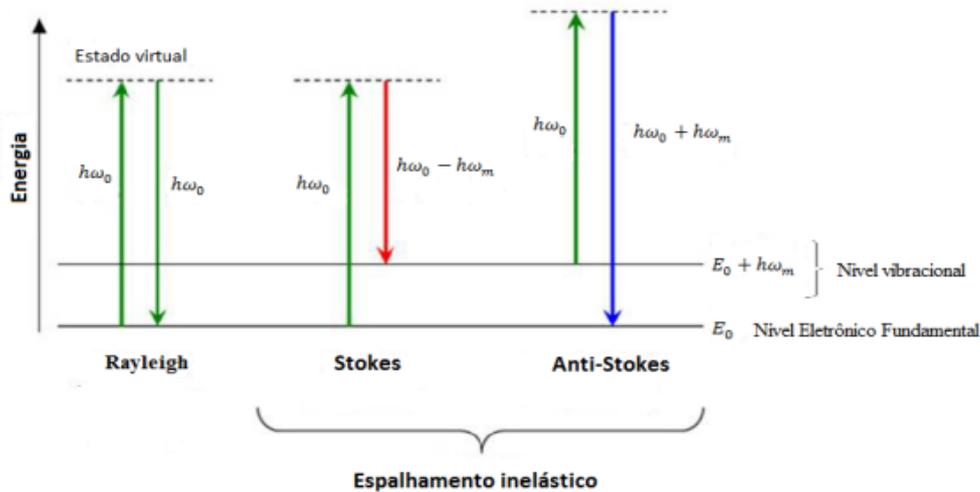


Figura 1 – Demonstração do esquema geral dos possíveis processos de espalhamento.

3. Concepções Teóricas de Raman (Física E Matemática)

Quando uma onda eletromagnética atinge um material, seu campo elétrico oscilante imprime deslocamentos nos íons constituintes, gerando momentos de dipolos oscilantes que influem na suscetibilidade elétrica. Como consequência, os elétrons começam a vibrar com a frequência da radiação incidente, tendo isto influência direta na polarização do material.

A modulação harmônica da polarização é a origem da emissão da radiação eletromagnética, assim como no caso de uma antena. Assim, esta vibração acaba então sendo responsável pela variação da polarizabilidade (com a posição associada a um modo normal de vibração do material [8]). Na perspectiva clássica, o vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito como

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}.$$

Para o caso em que a radiação incidente e o momento de dipolo induzido no material estão na mesma direção, a polarizabilidade é um escalar. Porém, o caso mais geral é aquele em que a polarizabilidade elétrica é um tensor (também conhecido como tensor Raman), que é dado por [8]:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Como a polarizabilidade \langle geralmente depende da coordenada generalizada Q , pode-se expandir a mesma em série de Taylor em termos de Q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \dots,$$

sendo \langle_0 o valor do termo de ordem “0”. A derivada primeira é tomada na posição de equilíbrio e os termos de ordem superior são desprezados devido ao fato da variação da coordenada Q ser muito pequena. Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da radiação incidente, a coordenada Q e o campo E podem ser escritos da seguinte forma [8]:

$$Q = Q_0 \cos(\omega t),$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t).$$

Substituindo as duas equações anteriores na expressão do momento de dipolo induzido \vec{P} , temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t).$$

Esta pode posteriormente ser melhor expressa na forma:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t].$$

É possível observar que no primeiro termo existe somente a frequência da radiação incidente, e descreve o espalhamento elástico (Rayleigh). Já no segundo termo tem-se o surgimento de diferença entre ω_0 e ω (espalhamento Raman Stokes, com frequência inferior à da luz incidente) e soma de ω_0 e ω (espalhamento Raman anti-Stokes, com frequência superior à da luz incidente). Para que exista esta contribuição, nota-se que \langle deve variar com pequenos deslocamentos de Q em torno da posição de equilíbrio, ou seja [8]:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$$

O tratamento clássico nos dá informações corretas sobre as condições pra que haja uma transição Raman. Mas somente com um tratamento quântico podemos perceber que os estados envolvidos na transição devem satisfazer um aspecto relativo a sua simetria [8]. Escrevemos a polarizabilidade como:

$$\alpha_{if} = \int \psi_i \alpha \psi_f d\tau$$

onde a expressão se refere ao momento de transição do dipolo para a polarizabilidade, onde ψ_i e ψ_f correspondem, respectivamente, as funções de onda dos estados inicial e final envolvidos na transição. O tensor polarizabilidade, no efeito Raman de primeira ordem, é simétrico e relaciona os vetores polarizabilidade e campo elétrico. Utilizando a definição acima na expressão para a polarizabilidade a seguir, temos:

$$\begin{aligned} \alpha_{if} &= \int \psi_i \left(\alpha_0 + \frac{d\alpha}{dQ_0} Q + \dots \right) \psi_f d\tau \\ &\approx \alpha_0 \int \psi_i \psi_f d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dQ_0} \right) \int \psi_i Q \psi_f d\tau \end{aligned}$$

O primeiro termo na segunda expressão da equação é zero, pois os estados são ortogonais. Assim pra que a a polarizabilidade seja diferente de zero é necessário que a derivada $d\alpha$ não seja zero, conforme o resultado obtido classicamente. A integral também deve ser dQ_0 diferente de zero para que tenhamos uma transição Raman, obtida agora sob o ponto de vista quântico. Esse termo nos mostra que somente algumas transições selecionadas implicam em uma polarizabilidade de transição. É o que conhecemos como regra de seleção. O integrando deve, portanto, ser uma função totalmente simétrica pra que a integral seja diferente de zero. Em termos de Teoria de Grupos isso significa que o estado final da transição deve ter uma simetria igual a da coordenada normal Q [8].

4. Concepções Experimentais de Raman (Física E Química)

O Raman é uma técnica analítica pela qual é possível averiguar moléculas formadas pelos átomos fundamentais usados do sistema, tais como na como composição estrutural da vida, como o Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Fósforo (P), enxofre (S), também conhecidas como “CHONPS” e outras moléculas, a partir dos grupos moleculares presentes na amostra a ser analisada. Além disso, é possível sugerir e atribuir a materiais inorgânicos, por exemplo, a composição estrutural mineralógica presente em uma determinada amostra, quando este for o interesse.

Os grupos moleculares possuem vários modos de vibração que correspondem aos estados de energia específicos da molécula. Dessa maneira, através do Raman é possível medir essas energias de transição, identificando assim os modos vibracionais de forma quase inequívoca [8].

Os picos obtidos no espectro Raman correspondem a energias dos modos vibracionais das diferentes espécies presentes na amostra, sendo a sua intensidade proporcional ao número de moléculas de volume excitado, dentre outros fatores (Figura 2). Dessa maneira, com os padrões adequados, é possível, além de identificar, também é possível quantificar as espécies moleculares presentes no objeto analisado [1]

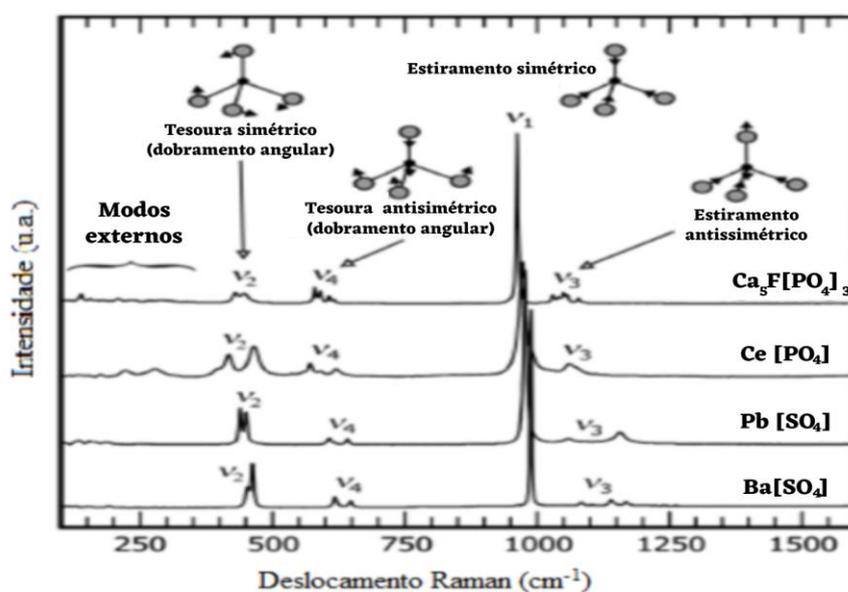


Figura 2 – Representação ilustrativa dos modos vibracionais.

Basicamente, para se realizar medidas através da técnica de Raman são necessários três componentes: uma fonte de luz de excitação, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector. Há também equipamentos não dispersivos, baseados em interferometria, como os FT-Raman no infravermelho.

Essa técnica possui certas características extremamente interessantes para o estudo de materiais, tais como:

- ✓ Grande eficiência na identificação da presença de carbono nas amostras ou materiais
- ✓ Permite a análise de níveis vibracionais cuja excitação é proibida em 1ª ordem e que são invisíveis por FT-IR

Por fim, as limitações a esta análise reside na interferência da fluorescência e dispersão Raman do objeto em análise que estão a ser analisadas e que podem provocar um

grande ruído no espectro, na inexistência de picos Raman ou picos de fraca intensidade para alguns constituintes.

5. Aplicações e particularidades do raman

Em suma, foi visto que a espectroscopia Raman possibilita obter informações diretas acerca da estrutura do material, pois é governada pelo processo de espalhamento e por ela é possível observar os modos vibracionais. Dentre suas principais vantagens em relação a outras práticas experimentais que visam à caracterização de materiais, os procedimentos da técnica de Raman apresentam caráter não destrutivo, de rápida aquisição de dados e a possibilidade de análise micrométrica quando de interesse.

Apesar da simplicidade com que a espectroscopia Raman foi abordada aqui, estudos específicos mostram que essa técnica, quando usada em sua plenitude, fornece subsídios para caracterização detalhada de materiais. É válido lembrar e ressaltar que o Raman é uma técnica de emissão e, por conta disso, pode auxiliar de modo complementar na análise conjunta com outras técnicas. Por exemplo, por vezes em espectros de infravermelho ocorrem a sobreposição de picos, os quais são referentes a modos vibracionais com frequências muito próximas. Isto pode ser parcialmente ou totalmente solucionado através do uso do espalhamento Raman.

Nos espectros Raman estes picos podem ser separados através da modificação da geometria de espalhamento. Seguindo as regras de seleção para um ou outro desses modos pode-se suprimir a intensidade de um deles, revelando melhor o outro, através da espectroscopia Raman. Basicamente, as técnicas de Raman e a de Infravermelho, apresentam relação de complementaridade devido às condições de simetria das vibrações dos átomos constituintes dos materiais. Vale ainda destacar que a espectroscopia Raman, tal como a de infravermelho apresentam resolução de número de onda tipicamente da ordem de 1 cm^{-1} , sendo muito maior que a de outras técnicas empregadas na investigação de modos vibracionais, como espalhamento de nêutrons. Embora, essa resolução aqui informada é comum para espectrômetros comercializados por fabricantes especializados, no caso de espectrômetros montados de forma independente, esse valor pode apresentar variações.

Outra particularidade do Raman, que pode ser realçada, são as montagens experimentais das espectroscopias Raman e de fotoluminescência. Ambas são análogas, ou seja, as duas consistem em analisar a radiação que emerge de um material excitado a partir de uma radiação monocromática. Por conta disto, além da espectroscopia de

fotoluminescência, a espectroscopia Raman ressonante também pode ser usada na investigação de transições eletrônicas, pois a energia de um máximo da curva de ressonância coincide com a diferença de energia entre dois estados eletrônicos.

Por exemplo, em um material podem ocorrer combinações de Si e Ge, além das transições eletrônicas típicas do Si e do Ge. Neste caso, podem acontecer transições cruzadas, nas quais os elétrons da banda de condução de uma das substâncias que constituem a estrutura recombinam-se com buracos da banda de valência de outra porção do material, ou vice-versa.

Ao realizar uma medida de Raman, por exemplo, no material anterior em questão, um pico referente a um modo vibracional de ligações do tipo Si-Si não é influenciado por nenhum outro elemento presente na amostra. Assim, ao realizar a curva de ressonância referente ao modo Si-Si, serão obtidas informações sobre a estrutura eletrônica que diz respeito apenas às ligações dos átomos de Si e o mesmo ocorre analogamente com o modo Ge-Ge.

Por fim, pode ser destacado a possibilidade simples de se caracterizar determinados tipos de amostras de forma qualitativa. Por exemplo, através de uma base de dados ou por espectros referentes de artigos, é possível ser feito uma análise metodológica comparativa entre o resultado obtido e a literatura.

Na astrobiologia, por vezes, é necessário obter informações de rochas extraterrestres (meteoritos) e como qualquer outra rocha terrestre são feitas de um conjunto de minerais [9]. Assim, com base em espectros da literatura de minerais puros é possível, por exemplo, atribuir a presença de um ou mais minerais no espectro resultante.

Na Figura 3 é apresentada um espectro de Raman obtido de um meteorito marciano Zagami e a comparação com um espectro de referência de um mineral puro de piroxênio $Mg(Si,Al)_2O_6$, obtido da literatura através do site RRUFF (número de identificação do Piroxênio no site R050030).

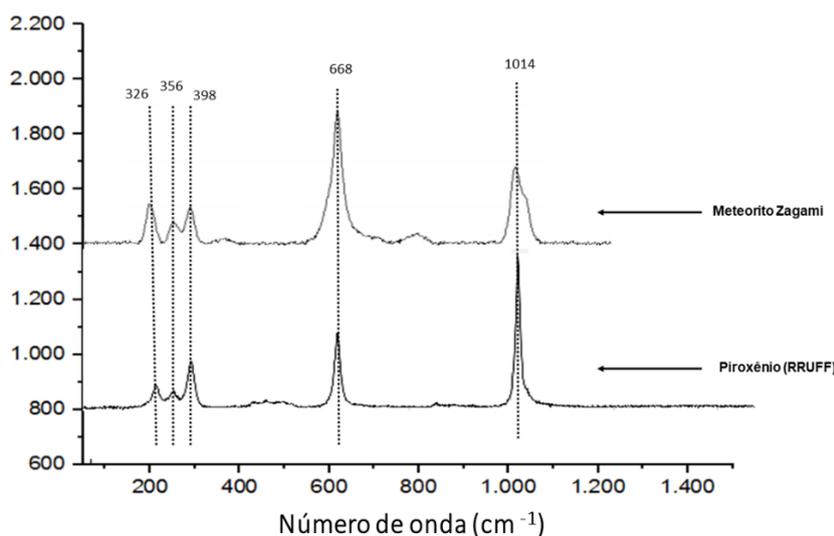


Figura 3 – Espectro representativo de comparações entre amostra e amostra de referência para identificação de composto.

Esta é uma forma rápida de se realizar atribuições mineralógicas, por exemplo, a uma rocha analisada por raman. De modo resumido, é possível observar que os picos correspondentes às bandas do mineral piroxênio da literatura coincidem com as bandas obtidas no espectro do meteorito Zagami. Nem todo espectro possui essa característica de fácil identificação, podem haver casos em que exista sobreposição de picos, dois ou mais minerais presentes na amostra. Nesses casos, a experiência da pessoa que está manuseando os dados e a sensibilidade do instrumento utilizado são de extrema relevância para obtenção de uma conclusão bem-sucedida.

6. Considerações Finais

A técnica de Raman como foi apresentada possui uma aplicabilidade diversificada. Além disso, possui funcionalidade dentro da ciência de materiais bastante interessante por conta de ser de rápida aquisição de dados e muitas vezes não sendo necessária a preparação da amostra que será examinada.

Alunos que estejam na fase inicial de cursos de graduação podem iniciar facilmente seu aprendizado experimental da técnica, tal como desenvolver o conhecimento dos conceitos físicos envolvidos no decorrer de seu curso. Vale ressaltar, que alunos de física e química podem estar mais familiarizados com a temática aqui abordada, mas estudantes de geologia, biologia, engenharia e diversas outras áreas podem utilizar, aprender e aprimorar de maneira prática com outros pesquisadores e utilizadores da instrumentação e técnica de raman.

Espera-se que este artigo seja um catalisador para alunos de graduação que estejam iniciando a carreira científica em análises de materiais (sólidos ou líquidos), podendo assim motivar à utilização da técnica como método analítico. Assim, este é um trabalho que busca servir como referência inicial para o desenvolvimento e aprendizagem do Raman, seus conceitos teóricos e experimentais para futuros trabalhos de iniciação científica, monografias, dissertações ou teses.

7. Referências

- [1] RODRIGUES, A. DE G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.
- [2] W. DEMTRÖDER. *Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, 2nd ed., Springer, N.Y., 1996.
- [3] C. V. RAMAN.; K. S. KRISHNAN. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501, 1928.
- [4] H. HAKEN, H. C. WOLF. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer, Berlin, 1995.
- [5] R. EISBERG, R. RESNICK. *Física Quântica*, Cap. 11, Campus, RJ, 1979.
- [6] J. R. REITZ, F. J. MILFORD AND R. W. CHRISTY. *Foundations of Electromagnetic Theory* (Addison-Wesley, Reading, 1993), 4a ed., p. 423.
- [7] J. J. SAKURAI. *Modern Quantum Mechanics* (AddisonWesley, Reading, MA, 1994), p. 334.
- [8] L. U. T. Z. NASDALA et al. Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research. **Spectroscopic methods in mineralogy**, v. 6, p. 281-343, 2004.
- [9] B. L. NASCIMENTO-DIAS, M. B. B. DE ANDRADE & Z. M. DA COSTA LUDWIG. Analysing the astrobiological aspects through the comparison of pyroxenes detected in meteorites and Martian environments. *International Journal of Astrobiology*, 1-5. (2019).