

A utilização dos Lasers na espectroscopia Raman^(*)

M. PEREIRA DOS SANTOS e C. HIRLMANN

Laboratório de Física, Universidade do Minho, BRAGA (Portugal)

Laboratoire de Physique des Solides, Université Pierre et Marie Curie, PARIS (França)

1. Introdução

O efeito Raman foi descoberto em 1928 por Chandrasekhara Raman, e valeu-lhe o Prémio Nobel da Física em 1930.

Este efeito foi utilizado principalmente em Química, mas constituía uma técnica pesada e difícil (longos tempos de exposição eram necessários).

O aparecimento dos lasers, na década de sessenta, veio permitir a renovação profunda da espectroscopia Raman. De facto, a monocromaticidade das riscas do laser permite obter uma muito melhor resolução, dado serem mais finas, e os tempos de exposição tornaram-se muito menores, porque a densidade de energia é muito maior.

Será, depois, o aparecimento dos lasers de corantes (dye lasers), permitindo variar continuamente a energia (e a frequência) de excitação, que reforçará ainda mais o esforço de investigação neste campo. Na realidade, com este tipo de lasers tornou-se possível o acesso ao estudo das transições electrónicas, bem como da interacção entre os electrões e as vibrações da rede cristalina, em espectroscopia Raman ressonante (R.R.S., resonant Raman scattering).

Contrariamente ao que poderíamos supor, desde muito cedo houve quem, em Portugal, estudasse este assunto: refira-se uma nota de A. da Silveira «Sur l'effet Raman dans les solutions salines» (extraída das «Comptes Rendus des Scéances de l'Académie des Sciences», t. 195, p. 521, scéance du 5 spétembre 1932). Actualmente, tanto quanto sabemos, apenas três grupos trabalham em espectroscopia Raman, em Portugal.

O efeito Raman, ressonante ou não, tem interesse em estudos de moléculas, em Química,

pois a energia envolvida é da ordem da das vibrações destas. Em estudos de Biofísica, permite também a identificação de constituintes de certas células, pela presença dos picos característicos de certas substâncias. Sem pretendermos ser parciais, cremos que a utilização maior do efeito Raman foi em Física do Estado Sólido, com o estudo de cristais simples, ligas, e ainda de vidros e sólidos amorfos, alguns dos quais vieram a ter larga utilização em componentes electrónicos («displays» de LEDs de arsenieto de gálio, por exemplo).

O efeito Raman, envolvendo energias da ordem de um ou poucos quanta de vibração da rede cristalina dos sólidos (fonões), vai-nos permitir fazer estudos sobre a dinâmica dessa rede, as alterações introduzidas pela presença de impurezas (dopantes ou implantadas), ou a perda de simetria ao passarmos duma substância pura a uma liga.

2. A Física duma experiência de difusão Raman

Quando se envia sobre um cristal um feixe de luz monocromática de frequência angular w_i , e se analisa a luz difundida, de frequência w_d , podem surgir vários casos:

- uma risca de difusão elástica, $w_i = w_d$, chamada risca Rayleigh;
- uma ou várias riscas de difusão inelástica, $w_d = w_i \pm \Omega$, ditas Stokes se a frequência w_d é inferior à frequência

(*) Apresentado nas Jornadas da Divisão de Óptica da SPF (Porto, Dezembro 1985), mas não incluído na colectânea Laser Portugal—25 anos depois (Gaz. Fis. 9, Jan. e Abr. 1986).

incidente, e anti-Stokes no caso contrário; estas frequências Ω são atribuídas aos modos de vibração do cristal (fonões), e chama-se, neste caso, difusão Raman.

O que sucede, em termos simples, é a interacção entre um fotão e um átomo ou ião da rede, em que o fotão pode ganhar (ou perder), nessa interacção, a energia dum quantum de vibração dessa rede (chamado fonão, de energia $\hbar\Omega$). Daí que essa diferença de energia seja a mesma para qualquer energia de excitação ($\hbar w_i$) do cristal.

No processo completo a energia é conservada:

$$\hbar w_d = \hbar w_i \pm \hbar \Omega$$

tal como a quantidade de movimento das partículas

$$\hbar \mathbf{k}_d = \hbar \mathbf{k}_i + \hbar \mathbf{q}$$

em que $\hbar \mathbf{k}_{d(i)}$ é a quantidade de movimento dos fotões difundidos (incidentes), e $\hbar \mathbf{q}$ a do fonão.

Note-se, entretanto, que a energia dos fonões, da ordem de 50 meV, é muito menor que a dos fotões (~ 2.5 eV), e que portanto

$$w_d \simeq w_i \quad \text{e} \quad |\mathbf{k}_d| \simeq |\mathbf{k}_i| \simeq 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

O choque inelástico entre os fotões e os quanta de vibração dos iões (ou átomos) não se faz directamente, mas por intermédio dos electrões da matéria. É que, dada a diferença de massa entre um electrão e um ião (da ordem de 2000 para o mais simples, H^+), são os electrões que «respondem» à excitação das ondas electromagnéticas.

Quando a energia de excitação corresponde exactamente à energia própria dos electrões, a intensidade da luz difundida a w_d é muito aumentada. Fala-se, então, de efeito Raman ressonante (R.R.S., resonant Raman scattering). O Raman ressonante não só nos permite o acesso às transições electrónicas, como também a vibrações de sistemas bastante diluídos.

3. Efeito Raman e luminescência

Vamos referir algumas diferenças que se observam entre a difusão Raman, e a luminescência, em experiências de espectroscopia.

Numa experiência de luminescência, a energia de excitação não é relevante, pois o cristal vai-se desexcitar, de vários modos, até atingir um certo nível de energia, e emitir então um fotão, de energia sempre bem definida, e igual à diferença entre a desse estado excitado e a do estado fundamental inicial. Ou seja, mesmo variando a energia de excitação, obtemos sempre a mesma resposta fixa para a frequência do fotão emitido.

Em Raman tudo se passa «mais rapidamente», e o fotão inicial, perdendo (ou ganhando) energia por emissão (absorção) de um fonão, como que «guarda em memória» a energia que possuía no início, e emite um fotão de frequência w_d diferente, mas sempre a uma «distância» (em frequência) fixa em relação à risca de excitação: esta diferença corresponde à frequência do fonão emitido (ou absorvido). Fazendo variar a frequência de excitação, os picos Raman acompanham-na sempre à mesma distância. Esta é a diferença fundamental, relativamente à luminescência..

Do ponto de vista experimental, isto significa que, para um espectro Raman, temos de determinar inicialmente a frequência de excitação do laser, e afastar-nos então, em frequência de análise (acima ou abaixo) de um ou vários fonões, conforme a ordem do espectro Raman pretendido. No caso dos espectros de luminescência não existe emissão a uma energia superior à da risca de excitação, e a frequência desta é irrelevante, situando-se a luminescência sempre na mesma região do espectro.

Em termos de intensidade e largura dos fenómenos, também não há qualquer semelhança: um cristal do género daqueles com que trabalhamos (GaP:N) luminescia cerca de um milhão de vezes mais fortemente do que a intensidade da sua emissão Raman; apenas em condições de ressonância esta razão diminui muito significativamente. Dum modo geral,

também, a luminescência aparece ligada, ou a bandas muito largas, ou (ver fig. 1) a picos mais ou menos estreitos, mas sempre pelo menos uma ordem de grandeza mais largos que os picos Raman.

Nas figuras 1 e 2 temos exemplos dum espectro de luminescência (com riscas relativamente finas), e dum espectro Raman ordinário.

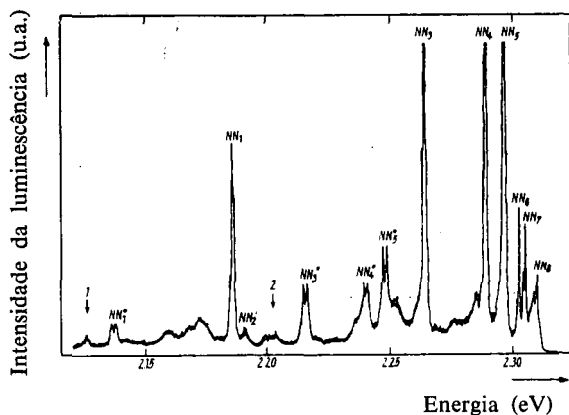


Fig. 1 — Espectro de emissão de GaP:N, a 5 K, quando excitado pela risca 514.5 nm dum laser de Ar⁺; [N] = $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [Ref. 3].

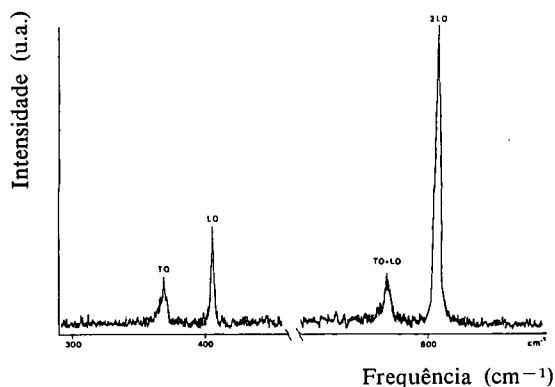


Fig. 2 — Espectro de difusão de GaP (T ambiente), observação simultânea do espectro Raman de primeira ordem e da primeira réplica [Ref. 2].

4. Técnica experimental

Um experiência de difusão Raman compreende quatro grandes partes, esquematizadas na figura 3: uma fonte luminosa de excitação,

uma platina porta-amostras, um espectrómetro de análise, e um sistema de detecção e registo.

A fonte luminosa é constituída, geralmente, por dois lasers de tipos diferentes:

- um laser gasoso (de argon ionizado, por exemplo), com riscas discretas, para várias frequências, e uma potência total de bombagem mínima, com todas as riscas, de pelo menos 3W;

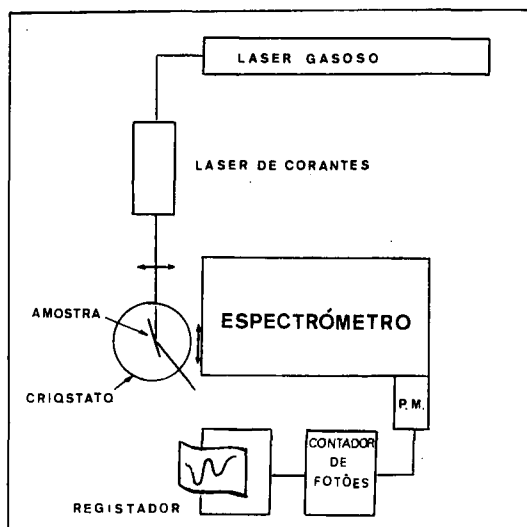


Fig. 3 — Esquema geral do dispositivo experimental.

- um laser de corantes (dye laser), no qual o efeito de laser tem lugar entre bandas de energia, o que permite, após selecção, a obtenção de gamas de frequência variáveis dum modo contínuo; o tipo mais comum, actualmente, é constituído por um jacto de corante, de grande velocidade, que forma uma espécie de lâmina líquida; a excitação é obtida focalizando o feixe do laser gasoso sobre o jacto, e selecciona-se a frequência pretendida com um mecanismo dispersor (um filtro de Lyot, por exemplo); a potência obtida, para cada frequência, é da ordem das dezenas de miliwatts.

O sinal obtido após a excitação da amostra é analisado num monocromador; este monocromador é geralmente duplo, e de grande distância focal (600 a 800 mm), para ter uma boa resolução, pois em espectroscopia Raman necessita-se duma resolução muito superior à necessária para experiências de luminescência, dada a extrema estreiteza dos picos Raman.

Finalmente, um fotomultiplicador, ligado a um contador e a um registador, converte o sinal analisado em impulsos eléctricos, que dão o espectro no papel. Como já referimos, e dado

que a difusão Raman é muito pouco intensa, este sistema de detecção tem de ser extremamente sensível.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. P. DOS SANTOS — Tese de Doutoramento, Braga, 1985.
- [2] C. HIRLIMANN — Thèse d'État, Paris, 1981.
- [3] M. P. DOS SANTOS, C. HIRLIMANN, M. BALKANSKI — Phys. Stat. Solidi (b), **126**, K 114 (1984).

FRONTEIRAS DA FISICA

A Gazeta de Física procurará, de tempos a tempos, publicar informações sucintas, em termos acessíveis a um vasto grupo de leitores, sobre progressos recentes em diferentes áreas da Física e suas aplicações. Não haverá obviamente qualquer pretensão de escrever sobre todos os desenvolvimentos importantes; mas espera-se interessar um grupo crescente de físicos a enviar colaboração para esta nova secção da Gazeta de Física.

Astrofísica

Os anos de 1983 a 1985, vão ficar assinalados na história da astrofísica como fundamentais para o desenvolvimento da astronomia planetária, ramo da astrofísica em que se faz o estudo de sistemas planetários, e de planetas exteriores ao sistema solar. É pois a ciência que nos poderá encaminhar para eventualmente se estabelecer contacto com outros seres vivos do Universo. As descobertas recentes que se fizeram são notáveis, e criaram um ambiente de grande entusiasmo e espectativa na comunidade científica internacional. Avanços tecnológicos recentes e a possibilidade de se fazerem observações astronómicas a partir de satélites, permitiram estudar e analisar o espectro electromagnético de modo mais completo e preciso. Obtiveram-se assim as primeiras imagens de objectos, fun-

damentalmente novos para lá do sistema solar e talvez capazes de suportar vida.

A estrela *Beta Pictoris* é uma estrela de quarta grandeza de uma constelação do hemisfério Sul, que se situa a uma distância de 51 anos — luz do sistema solar. A única coisa notável que a distingue de muitos milhares de outras estrelas, é ter sido identificada [1] como a origem de um excesso de radiação infravermelha pelo satélite IRAS (Infrared Astronomy Satellite). Dados obtidos pelo IRAS, revelaram a presença de matéria relativamente fria em redor de β Pic, e também em redor de outras estrelas, como seja, Vega e Formalhaut. Porém o telescópio do IRAS é incapaz de produzir imagens bidimensionais de elevada resolução. Apenas com este meio de observação, não é possível decidir se o sistema circum-estelar tem uma forma esférica ou forma de disco. É importante encontrar a resposta a esta pergunta, porque se supõe desde há muito tempo, que a evolução inicial do sistema solar se fez a partir do colapso de uma nuvem de poeira e gás num disco. Mais tarde o disco condensou-se levando à formação dos planetas; a sua forma relativamente plana explica porque razão as órbitas dos planetas se encontram todas praticamente no mesmo plano, ao contrário do que se observa com os cometas.

O problema de determinar a forma do sistema relativamente frio que envolve β Pic, foi resolvido por B.A. Smith e R. J. Terile [2]