

Espectroscopia Raman

- Fernando de J. Amézquita L.
- Diana Mendoza O.



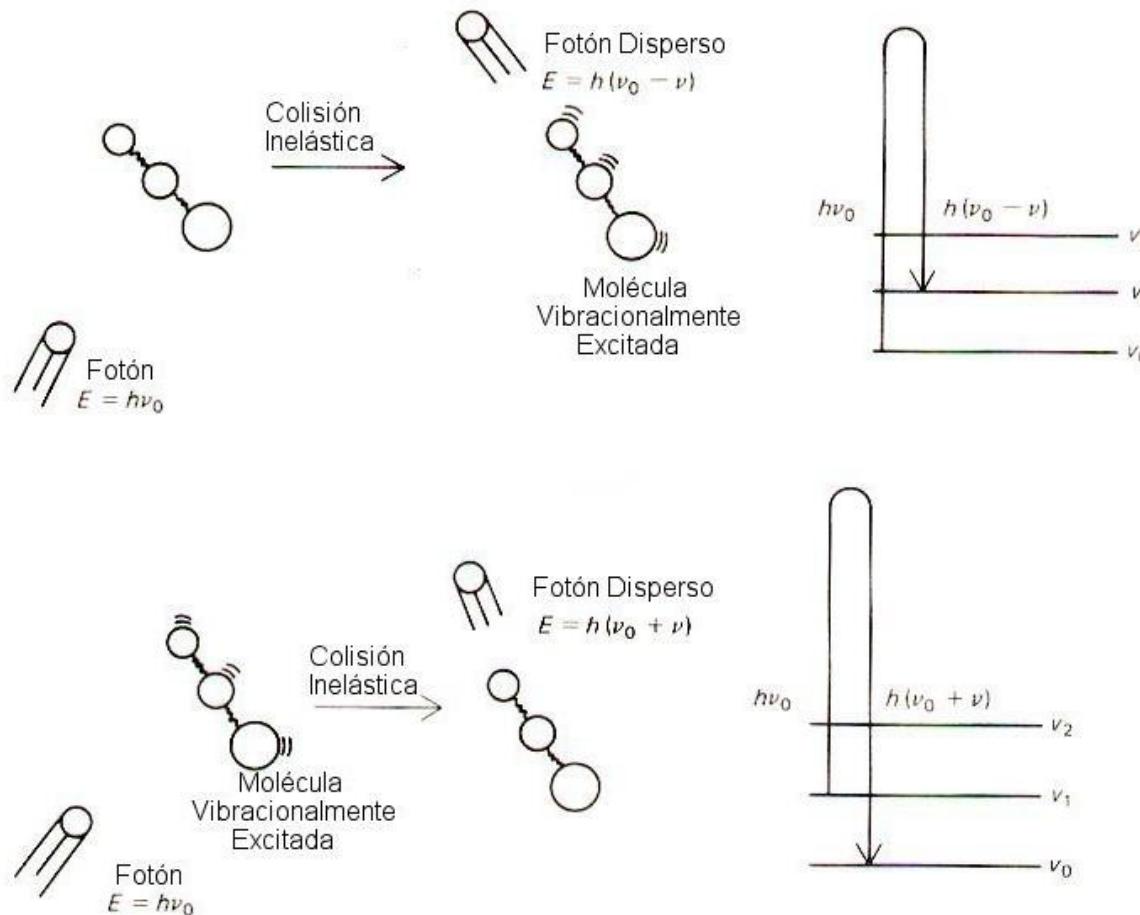
Universidad de Guanajuato

Efecto Raman

- Suponga que un grupo de moléculas es irradiado con un haz de fotones cuyas energías son tales que no pueden ser absorbidos por ellas. Cuando un fotón de este haz colisiona con una molécula pueden observarse dos fenómenos: si el fotón sufre una colisión elástica con la molécula, el fotón sufrirá un cambio en la dirección pero fuera de esto seguirá igual. Este fenómeno es conocido como dispersión *Rayleigh*, y es la responsable de la apariencia azul del cielo (la luz de longitud de onda más corta se dispersa más fácilmente que la de mayor longitud de onda).

- el fotón sufre una colisión inelástica con una molécula, serán alteradas la dirección del fotón (esto es, el fotón es dispersado) y su energía. Este efecto se conoce como dispersión *Raman*, debido a C. V. *Raman* quien observó el fenómeno en 1928. Debido a que ocurren más frecuentemente las colisiones elásticas que las inelásticas, la dispersión *Rayleigh* es más intensa que la *Raman*. Si la energía del fotón es alterada durante la dispersión *Raman*, significa que la frecuencia de la radiación también es alterada.

Diagrama esquemático del efecto Raman.



Regla de selección

- La dispersión *Raman* no necesariamente será observada para todas las posibles formas vibracionales de la molécula. Al igual que en otros fenómenos de interacción radiación-materia, el fenómeno de dispersión *Raman* está gobernado por consideraciones mecánico cuánticas. Los criterios que determinan si ocurrirá una interacción entre la radiación y la materia se conocen como reglas de la selección mecánico cuánticas. La regla de selección mecánico-cuántica que gobierna la dispersión *Raman* establece que la dispersión *Raman* correspondiente a una forma vibracional particular ocurrirá únicamente si cambia la polarizabilidad de la molécula durante la vibración molecular.

Polarizabilidad

- El término polarizabilidad se refiere a la facilidad con la cual la nube electrónica que rodea la molécula puede ser repelida o atraída por la presencia de un campo eléctrico tal como el campo alternado de una onda de radiación, y puede ser definido en términos del momento dipolar D producido por el campo eléctrico E .

$$D = \alpha E$$

Otra característica de las líneas Raman

- Mientras la mayoría de las líneas son caracterizadas por dos cantidades básicas, la frecuencia y la intensidad, las líneas *Raman* son, además, caracterizadas por una tercera, el grado de polarización o factor de depolarización. En otras palabras, las líneas *Raman* poseen la propiedad interesante y valiosa de ser polarizadas, lo que significa que las emisiones *Raman* tienen una mayor intensidad de un plano de vibración que en otro. Las medidas de la polarización de una línea *Raman* da información extra útil, puesto que el grado de polarización está directamente relacionado a la simetría de la vibración molecular que origina la línea.

Correlación entre el espectro infrarrojo y *Raman*

- Los espectros Infrarrojo y *Raman* tienden a ser complementarios debido a las diferencias en sus requerimientos para su actividad. Las manifestaciones prácticas de los diferentes requerimientos pueden ser resumidos con una regla absoluta y dos generalizaciones adicionales.

REGLA 1: DE EXCLUSIÓN MUTUA

- Esta regla es absoluta, sin excepciones conocidas, y dice que *para todas las moléculas con un centro de simetría, las transiciones que están permitidas en el infrarrojo están prohibidas en el espectro Raman y consecuentemente las transiciones que están permitidas en el espectro Raman están prohibidas en el infrarrojo*

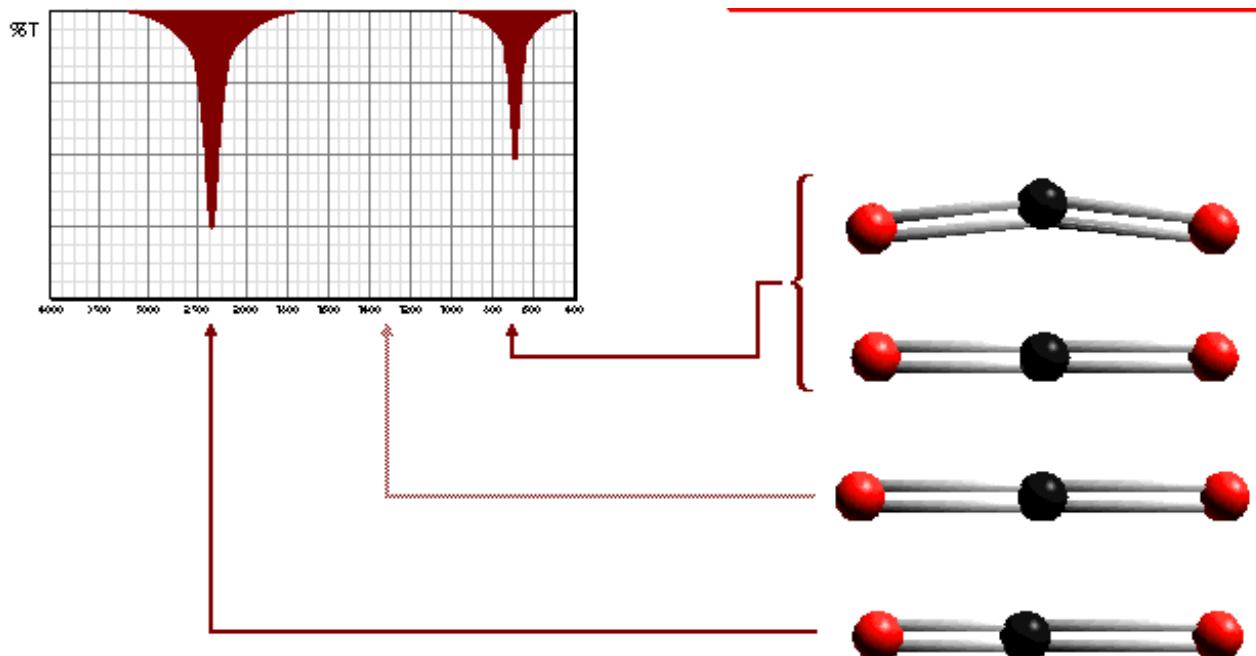
GENERALIZACIÓN 2: PERMISIVIDAD MUTUA

- Es generalmente cierto que *para todas las moléculas que no tienen centro de simetría las transiciones serán activas en infrarrojo y Raman*. Puesto que la mayoría de moléculas (y los grupos funcionales) no tiene centro de simetría, hay generalmente una correlación entre el espectro *Raman* e infrarrojo.

GENERALIZACIÓN 3: TRANSICIONES MUTUAMENTE PROHIBIDAS

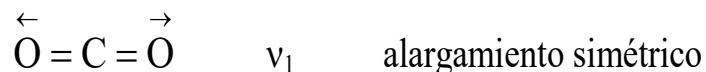
- Aun cuando los dos enunciados anteriores cubren la gran mayoría de moléculas y transiciones, *hay unos cuantos casos en los que están prohibidas tanto las transiciones en efecto Raman como en el infrarrojo*. Un buen ejemplo de ello es la forma de vibración plana τ de la molécula de etileno.

Vibraciones del CO₂



Only **two** peaks appear in the spectrum of CO₂ because the symmetric stretch does not have a dipole change as it vibrates, and the two bends have exactly the same frequency (they are **degenerate**.)

Explicación del comportamiento del CO₂ en Raman



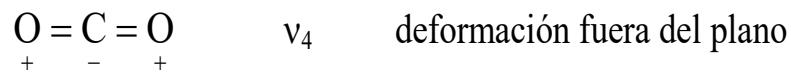
v_1 alargamiento simétrico



v_2 alargamiento asimétrico



v_3 deformación en el plano



v_4 deformación fuera del plano

De todas estas formas de vibración, v_1 no origina cambio en el momento dipolar y por tanto será inactivo en el infrarrojo; en cambio si cambia la polarizabilidad (debido a que durante la vibración los electrones de enlace se desplazarán con facilidad), haciendo esta frecuencia activa en *Raman*. En la práctica la banda en *Raman* para v_1 aparece a 1 388 cm⁻¹.

Una Molécula sin centro de simetría

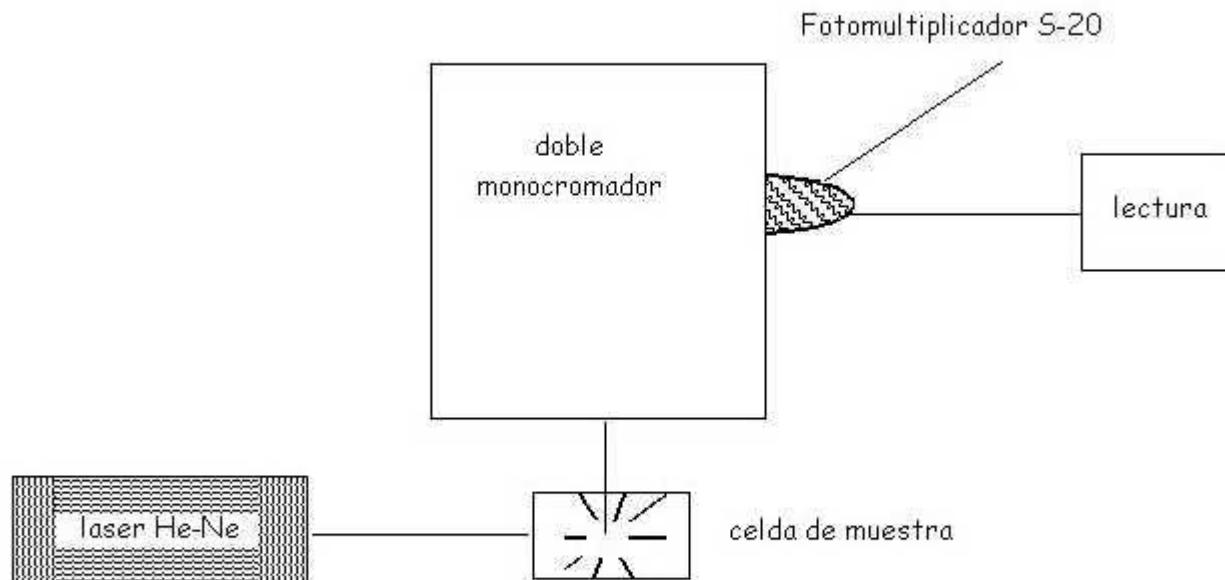
El H₂O es no lineal y tendrá $3N-6= 3$ formas fundamentales de vibración como sigue:

- 1 alargamiento simétrico
- 2 deformación
- 3 alargamiento asimétrico

Las tres formas de vibración son activas en Infrarrojo, y las tres formas también lo son en Raman, aunque solo 1, el alargamiento simétrico da una banda intensa en Raman. O sea que las transiciones están permitidas tanto en el espectro infrarrojo como en el Raman de acuerdo a la generalización 2, y prueba que el agua no tiene centro de simetría.

- El efecto *Raman* es razonablemente débil, por eso debe usarse una instrumentación sensible para detectarlo. A continuación se muestra un diagrama esquemático para un espectrómetro *Raman* típico, consistente de una fuente de radiación monocromática, una celda para muestra, un monocromador de alta resolución y algún medio de fotodetección.

INSTRUMENTACIÓN



Fuentes

- Debido a que la intensidad de la dispersión *Raman* es directamente proporcional a la intensidad de la fuente de radiación, se requiere una fuente monocromática de alta intensidad. Por ello, actualmente, la mayoría de instrumentos utilizan un láser helio-neón como fuente de radiación, junto con un sistema de fotodetección fotoeléctrica. El láser helio-neón ofrece otras ventajas adicionales a la alta intensidad; por ejemplo, la radiación es monocromática. La radiación emitida es de 632,8 nm, la cual es una longitud de onda de excitación ideal. Perkin–Elmer Instruments, utiliza una fuente de láser de Neodimio: Ytrio Aluminio Garnet (Nd:YAG) que emite una línea a 9 398 cm⁻¹ (1,064 μm).

Monocromadores

- Puesto que la dispersión *Rayleigh* es cerca de 1 000 000 veces más intensa que la dispersión *Raman*, es necesario un monocromador de alta calidad con un nivel muy bajo de luz parásita, para separar el espectro débil *Raman* de la línea *Rayleigh*, relativamente intensa. Para evitar la interferencia de la luz parásita, la mayoría de instrumentos utilizan alguna forma de doble monocromador, tal como dos monocromadores en serie. O también se utiliza una serie de filtros ópticos colocados a través del paso del haz antes del detector, para eliminar la dispersión *Rayleigh*, ya que de otra manera se saturaría el detector.

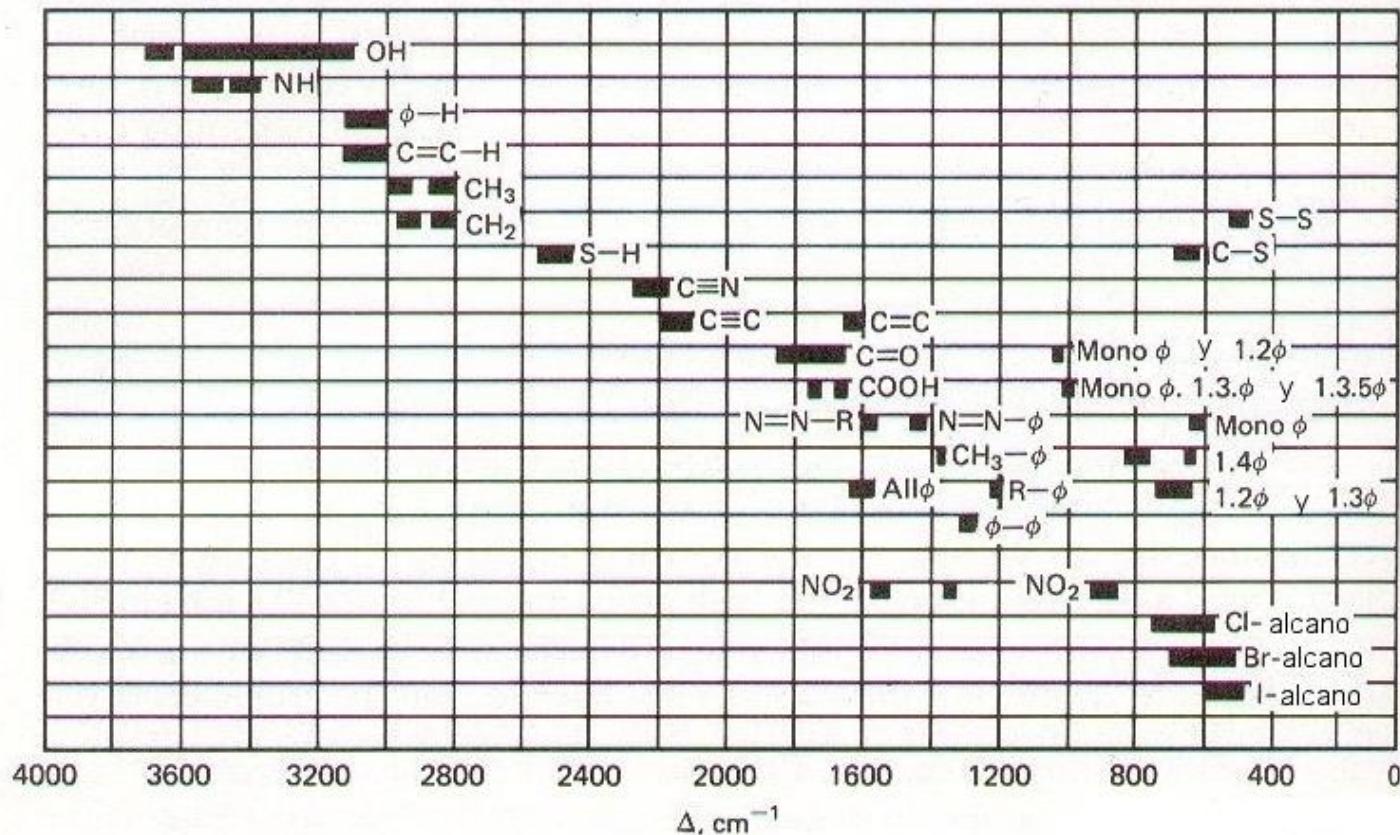
Detectores

- Aún los mejores fotomultiplicadores con una respuesta espectral S-20 no responden a longitudes de onda superiores a 850 nm. Debido a que $k=1/\lambda$ donde λ es la longitud de onda en centímetros, esto corresponde a 11 800 cm^{-1} . Si se utiliza un láser helio-neón como fuente de excitación, con una línea a 632,8 nm (15 800 cm^{-1}), el desplazamiento *Raman* más grande que puede ser detectado será a 4000 cm^{-1} , el cual corresponde a 2,5 μm . Por esta razón la mayoría de los espectrómetros *Raman* cubren la región espectral de (100 a 4 000) cm^{-1} , que corresponde a (2,5 a 100) μm .

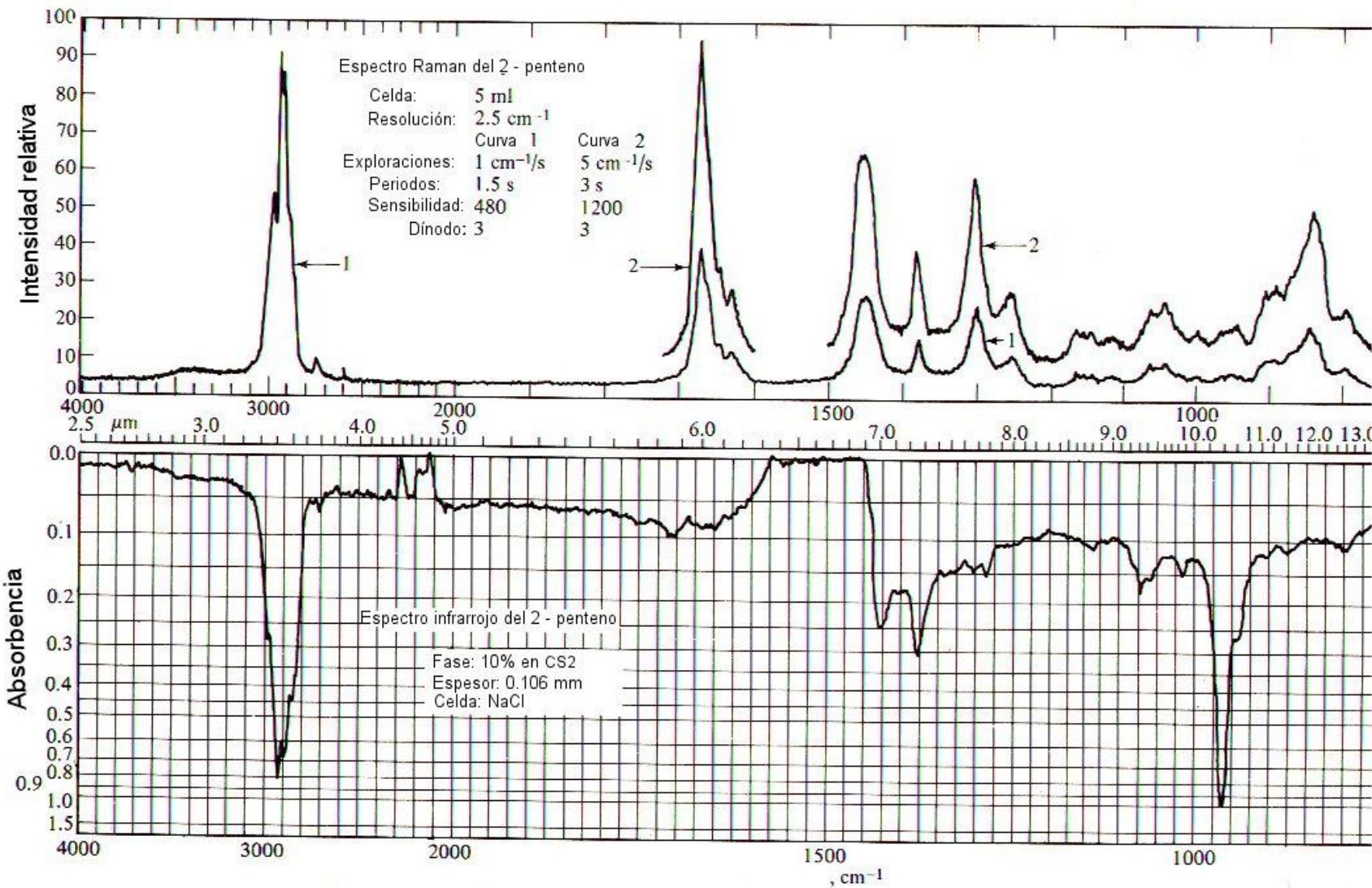
COMPARACIÓN DE LA ESPECTROSCOPÍA RAMAN E INFRARROJO

	Infrarrojo	<i>Raman</i>
Regla de selección	Cambio en el momento dipolar durante la vibración	Cambio en la polarizabilidad durante la vibración
Cantidad de muestra	1–10 mg de sólido, 0.8 μ L–1 mL líquido	1 μ L–mL de líquido
Tipo de muestra	sólidos, líquidos y gases	Preferiblemente Líquidos pero también sólidos y líquidos
Tipo de celdas	Celdas salinas	Celdas de vidrio
Muestras acuosas	No	Si
Rango de longitud de onda de un instrumento típico	4 000–400 cm^{-1}	4 000–100 cm^{-1}
Complejidad de los espectros	Complejos, debido a efectos de combinación y sobretonos	La sobreposición de las bandas es menos común, por ello los espectros son más simples
Estudios de moléculas totalmente simétricas	No	Si
Otros efectos adicionales	Ninguno	Polarización de los espectros
Otras aplicaciones	Cálculos de fuerza de enlace, momentos dipolares	Cálculos de constantes de distancias Interatómicas, equilibrio químico y otras propiedades termodinámicas
Relación de la intensidad	Logarítmica	Directamente proporcional con la concentración.

ASIGNACIÓN DE FRECUENCIAS DE LOS GRUPOS FUNCIONALES EN ESPECTROSCOPIA RAMAN



Fuente : E. Olsen, *Modern Optical Methods of Analysis*. New York: McGraw-Hill, 1975.



Espectros Raman e Infrarrojo del 2-penteno (Fuente: E. Olsen, Optical Methods of Analysis).

ANÁLISIS RAMAN POLARIZADO

•

La polarización de la luz dispersada Raman también contiene información útil. Esta propiedad puede medirse utilizando un láser de excitación polarizado y un analizador de polarización. Los espectros adquiridos con el analizador, tanto en perpendicular como en paralelo al plano de excitación, pueden ser utilizados para calcular el coeficiente de despolarización. El estudio de la técnica es pedagógicamente útil en la enseñanza de las conexiones entre la teoría de grupos, la simetría, la actividad Raman y los picos en el espectro Raman correspondiente.

La información espectral que se deriva de este análisis da una idea sobre la orientación molecular y la simetría vibracional. En esencia, permite al usuario obtener valiosa información relativa a la forma molecular, por ejemplo, en síntesis química o análisis polimórfico. A menudo se utiliza para entender la orientación macromolecular en entramados cristalinos, cristales líquidos o muestras de polímeros.

VARIACIONES DE LA ESPECTROMETRÍA RAMAN

- Se han desarrollado diversas variaciones de la espectrometría Raman. El propósito habitual es aumentar la sensibilidad (por ejemplo, una mayor superficie Raman), para mejorar la resolución espacial (microscopía Raman), o para adquirir información muy específica (resonancia Raman).
 - * Espectrometría Raman de superficie mejorada (SERS).
 - * Hiper-Raman.
 - * Espectrometría Raman de resonancia.
 - * Espectrometría Raman espontánea.
- - * Espectrometría Raman de pinzas ópticas (OTRS).
 - * Espectrometría Raman estimulada.
 - * Espectrometría Raman compensada espacialmente (SORS).
 - * Espectrometría Raman anti-Stokes coherente (CARS).

* Espectrometría Raman de superficie mejorada (SERS). Normalmente se hace en un coloide de plata o de oro, o en un sustrato que contiene plata u oro. Los plasmones de superficie de plata y oro son excitados por el láser, lo que resulta en un aumento en los campos eléctricos que rodean el metal. Teniendo en cuenta que las intensidades Raman son proporcionales a la intensidad del campo eléctrico, hay un gran aumento de la señal medida (de hasta 10 y 11). Este efecto fue observado por Fleishman, pero prevaleció la explicación propuesta por Van Duyne en 1977.

* Hiper-Raman. Un efecto no lineal en el que los modos vibracionales interactúan con el segundo armónico del haz de excitación. Para ello se requiere una potencia muy alta, pero permite la observación de los modos vibracionales que son normalmente *silenciosos*. A menudo se basa en una potenciación de tipo SERS para incrementar la sensibilidad.

* Espectrometría Raman de resonancia. La longitud de onda de excitación es equivalente a una transición electrónica de la molécula o cristal, a fin de que los modos vibracionales asociados con el estado electrónico excitado se vean muy potenciados. Esto es útil para el estudio de moléculas grandes, como los polipéptidos, que pueden mostrar cientos de bandas en los espectros Raman *convencionales*. También es útil para asociar los modos normales con sus cambios de frecuencia observados.

- * Espectrometría Raman espontánea. Utilizada para estudiar la dependencia a la temperatura de los espectros Raman de las moléculas.
- * Espectrometría Raman de pinzas ópticas (OTRS). Se utiliza para estudiar partículas individuales, e incluso procesos bioquímicos en células individuales atrapadas por pinzas ópticas.
- * Espectrometría Raman estimulada. Un pulso de dos colores transfiere la población desde el estado basal a un estado excitado vibracional, si la diferencia de energía se corresponde a una transición Raman permitida. Dos fotones de ionización ultravioleta, aplicados después de la transferencia de población (pero antes de la relajación), permite registrar el espectro Raman intramolecular o intermolecular de un gas o grupo molecular. Esta es una técnica útil para observar la dinámica molecular.
- * Espectrometría Raman compensada espacialmente (SORS). La dispersión Raman se obtiene de regiones compensadas lateralmente fuera del punto láser de excitación, lo que disminuye significativamente las aportaciones de la capa superficial en comparación con la espectrometría Raman tradicional.
- * Espectrometría Raman anti-Stokes coherente (CARS). Se utilizan dos rayos láser para generar un haz de frecuencia anti-Stokes coherente, que puede ser mejorada mediante resonancia.

<http://www.espectrometria.com>

AUXILIARY CONTROL

LASER INTERLOCK

PRIMARY AUXILIARY

SAMPLE ACCESSORY

GUARANTEE
VOID IF SEAL
BROKEN

- Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), Indian physicist, awarded with the Nobel Prize in Physics for his discovery of the inelastic scattering of light (The Raman effect).
 - 1888.Born in Tiruchirapalli, India.
 - 1917-1933.Professor of physics, University of Calcutta.
 - 1922.Publishes 'Molecular Diffraction of Light.'
 - 1929.Named Sir.
 - 1930.Nobel Prize in physics for his discovery of the Raman effect.
 - 1933.Head of the Department of Physics of the Indian Institute of Science in Bangalore.
 - 1934.President of the Indian Academy of Sciences.
 - 1947.Director of the Raman Research Institute, in Bangalore.
 - 1951.Publishes 'The New Physics; Talks on Aspects of Science.'
 - 1970.Dies in Bangalore.
- Raman microscopy is a very specialized optical microscopy. As in any optical microscopy its spatial resolution is close to the micron.
- In Raman microscopy the sample is illuminated with monochromatic light (a laser) and the light scattered by the material is analyzed by a conventional optical microscope coupled to a Raman spectrometer or a very sophisticated filter.
- Most of the scattered light has the same frequency or color as the laser, but a very tiny amount experiences a frequency shift, which is characteristic of the chemical bonds or molecules present in the material. This inelastic scattering of light is called the Raman effect after C. V. Raman, who discovered it. The analysis of the scattered frequencies (Raman spectroscopy) gives information on the material chemical composition, state, aggregation, and even factors like stress, orientation, or temperature to cite some.
- Raman spectroscopy became a useful technique with the introduction of lasers as a convenient monochromatic light source. It has become widely available only after the introduction of holographic filters to reject the light scattered without frequency change.
- In Raman microscopy the Raman frequency shift is analyzed at different points in the sample. Raman microscopy can resolve parts with different chemical composition in a sample, and, together with infrared microscopy, is sometimes referred as chemical imaging. It has been applied to the study of thin films, coatings, microelectronic integrated circuits, mineral inclusions, pigments in art works, identification of narcotics and plastic explosives, biological tissues, and others.