

Capítulo 10

Espectroscopia micro-Raman

Ruth Hinrichs^{1,2}, Marcos A.Z. Vasconcellos²

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A espectroscopia Raman atende a exigências importantes na análise de gemas e materiais preciosos, pois pode ser aplicada à amostra sem que seja necessária uma preparação especial da mesma e o conjunto de linhas no espectro é inconfundível, permitindo a certificação de fases que apresentem o efeito Raman (minerais, óxidos, polímeros). A espectrometria Raman foi aplicada em amostras de opala e permitiu identificar a presença de cristobalita e da associação cristobalita-tridimita, além de diferenciar os seus teores de água. No meteorito Putinga foram identificados os minerais componentes (exceto as fases metálicas). Em amostras de ágata, ametista, calcita e gipsita as fases foram identificadas por comparação com espectros-padrão de um banco de dados internacional, disponibilizado na internet.

Palavras chave: Espectroscopia micro-Raman, identificação de fases minerais

1 | Introdução à técnica

Das técnicas apresentadas neste livro a espectroscopia Raman é uma das mais apropriadas para a caracterização de gemas, porque pode ser aplicada sem a necessidade de preparação especial, sem a necessidade de uso de câmaras de vácuo e sem gerar problemas de carregamento elétrico como no MEV. Permite a identificação das fases da amostra por comparação com espectros obtidos em padrões. Para obter um espectro Raman a amostra é iluminada com um laser e a luz refletida é coletada e analisada. A maior parte dos minerais (e dos compostos orgânicos também) apresenta um espectro Raman inconfundível em poucos segundos. Em alguns minerais a análise é dificultada pela resposta fluorescente muito intensa, que pode obliterar o espectro tênue do efeito Raman. Metais não podem ser analisados, pois não apresentam o efeito. Neste trabalho a utilidade da técnica é demonstrada apenas em gemas do RS, porém a abrangência da espectroscopia Raman se estende para além das análises gemológicas, para polímeros, vestígios forenses, produtos farmacêuticos, pigmentos de obras de arte, etc.

O “efeito Raman”, descoberto pelo físico indiano Sir C.V. Raman (1888-1970, prêmio Nobel em 1930), é uma alteração da cor da luz refletida por moléculas ou estruturas cristalinas, que é imperceptível para o olho nu. No processo de reflexão comum o comprimento de onda da luz não é alterado (espalhamento Rayleigh ou elástico), mas numa fração muito pequena das vezes (10^{-5} a 10^{-9}) ocorre o espalhamento inelástico, isto é, o fóton incidente é afetado pela amostra e é espalhado com outro comprimento de onda.

No espalhamento inelástico a interação da luz com a amostra pode ocorrer em dois níveis: ou o fóton incidente pode ter energia suficiente para excitar um nível eletrônico e gerar fluorescência ou o fóton não tem energia para alcançar o nível eletrônico, mas entrega uma fração de sua energia para níveis vibracionais característicos, definidos pela estrutura molecular ou cristalográfica e pela simetria e composição química da amostra. O fóton incidente aumenta a energia interna do sistema, que é excitado para um nível de energia final. O fóton espalhado possui então energia menor. A diferença de energia entre os dois estados aparece como energia vibracional, rotacional ou eletrônica na amostra. Os comprimentos

de onda dos fótons espalhados são registrados por um espectrômetro com detector muito sensível e a diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada é transformada em número de onda (“deslocamento Raman”). O número de fótons que teve sua energia alterada é mostrado em relação a este número de onda: este é o espectro Raman. A física envolvida no acoplamento da radiação eletromagnética com a matéria é complexa, e, tendo em vista que em minerais naturais ocorrem 230 grupos espaciais e a composição química pode ser extremamente variada, os princípios da técnica serão apenas esboçados. Para um detalhamento maior terá que ser consultada a literatura especializada [1-3]. A intenção deste capítulo é aproximar a espectroscopia Raman a usuários que pretendem apenas identificar minerais. Com ela poderão identificar gemas avulsas, ou cravejadas em uma joia, ou montadas em resina, ou mesmo sob o vidro de um relógio.

A figura 1a exemplifica o esquema de níveis de energia de uma amostra cristalina. As linhas horizontais grossas indicam níveis eletrônicos (fundamental e excitado), as linhas finas indicam níveis vibracionais associados ao nível eletrônico fundamental (a escala de energia da figura 1a não é proporcional, os níveis vibracionais tem diferença de centésimos de eV, enquanto que os níveis eletrônicos têm diferenças da ordem de 1-2 eV). Quando a amostra está em seu estado eletrônico fundamental e em seu nível vibracional mais baixo, os fótons do laser têm energia alta demais para promover uma transição direta para níveis vibracionais mais altos (ϵ_1 , ϵ_2 , etc.), porque cada fóton tem energia E_0 muito maior que a diferença entre os níveis ($E_0 \gg \Delta\epsilon$) [1].

Raman descobriu que a luz visível pode levar o sistema a níveis de energia virtuais (linhas pontilhadas), que rapidamente decaem. Se, como na maioria dos casos, o decaimento se dá para o nível fundamental, o espalhamento é dito elástico, a linha é denominada de “Rayleigh”, e não traz informação alguma. Se, porém, o sistema decai para um nível vibracional mais elevado (ϵ_1 , seta amarela) o fóton espalhado tem energia mais baixa, porque parte de sua energia foi absorvida pelo sistema, cuja temperatura se elevou. No espectro Raman a energia do fóton espalhado dá origem a uma linha denominada “Stokes”. Caso a amostra, devido à excitação térmica, já se encontrava em um nível vibracional mais elevado, o laser pode elevá-la a outro nível virtual e o decaimento pode ser para o estado fundamental,

resultando em uma linha (seta verde) que têm $\Delta\varepsilon$ a mais que a energia do fóton incidente. Esta linha, denominada “anti-Stokes” é em geral muito menos intensa que a linha Stokes, mas traz a mesma informação sobre as características vibracionais.

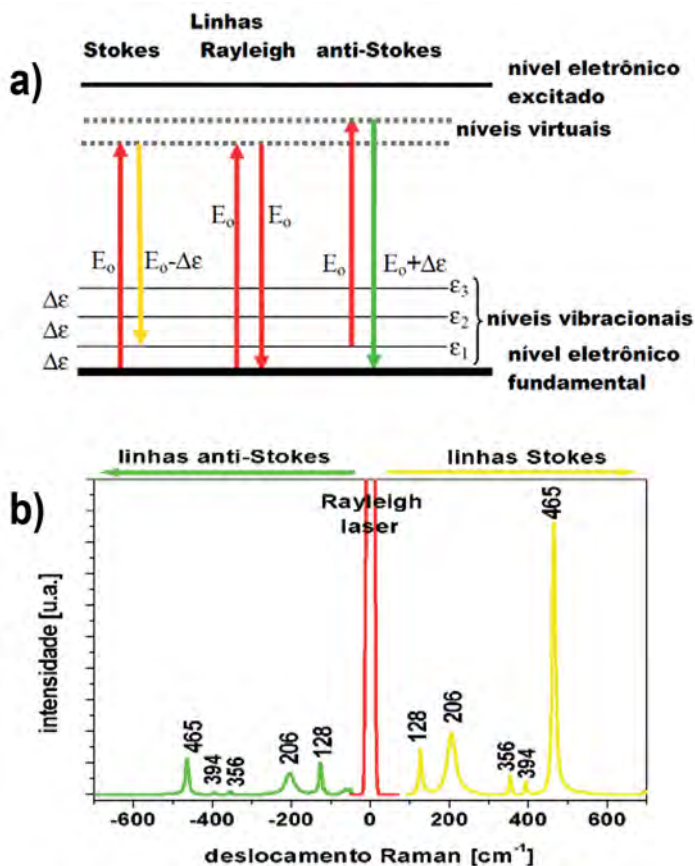


Figura 1

a) Esquema de níveis de energia de um cristal. As transições que dão origem às linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes estão indicadas com setas descendentes amarela, vermelha e verde, respectivamente; b) espectro Raman (linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes) de uma amostra de quartzo. Note que, apesar de terem a energia mais baixa, as linhas Stokes, por convenção, têm deslocamento Raman positivo.

O espectro vibracional é uma característica individual de cada mineral – uma “impressão digital” – e nenhum outro material pode apresentar

um espectro igual. A espectroscopia Raman não distingue, porém, se uma gema é natural ou sintética, a não ser que haja inclusões (sólidas ou líquidas) que sejam diagnósticas da formação desta gema [1].

2 | Instrumentação necessária

Como o efeito Raman só ocorre com uma fração muito pequena dos fótons incidentes, é necessário ter uma fonte de luz monocromática intensa. Um laser é uma fonte muito apropriada e sua utilização permitiu que o efeito Raman, tênue efeito de laboratórios de óptica, se tornasse uma técnica analítica muito utilizada.

Como a maior parte da luz do laser é refletida pela amostra sem alteração de cor, é necessário separar a fração que tem a cor alterada. Para isso foram desenvolvidos filtros holográficos (*notch*) que reduzem muito a luz do laser e permitem a passagem dos fótons com comprimento de onda alterado. Esta fração é analisada por um espectrômetro óptico que provoca a dispersão da luz com grades de difração e os diferentes comprimentos de onda são detectados simultaneamente (em uma câmera CCD) ou sequencialmente (em um monocromador com uma fotomultiplicadora). Resulta um espectro Raman característico da amostra – ou um espectro micro-Raman, quando a amostra foi iluminada utilizando a lente objetiva de um microscópio, em que o laser foi focalizado para uma região da amostra com poucos micrômetros de diâmetro.

Espectrômetros Raman são fornecidos por vários fabricantes. Existem equipamentos portáteis e relativamente baratos, em que as linhas espectrais são largas, mas também existem equipamentos de bancada, com laser mais potente (eventualmente de vários comprimentos de onda), microscópio óptico, filtros *notch* (sintonizados com os comprimentos de onda do laser), espectrômetros com grades holográficas e câmera CCD refrigerada por nitrogênio líquido ou por efeito Peltier. As diferentes configurações possíveis podem ser consultadas na bibliografia especializada [1-3].

O esquema de disposição das diferentes partes do espectrômetro micro-Raman utilizado nestes exemplos está na figura 2. A luz do laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm, indicada por uma linha vermelha) incide sobre

a amostra através da lente objetiva de um microscópio (Zeiss), retorna pela lente até o filtro holográfico e apenas os fótons com comprimentos de onda alterados (linha amarela) alcançam a fenda de entrada do espectrômetro (*Acton Research*), são dispersados pela grade e detectados pela câmera CCD (Princeton).

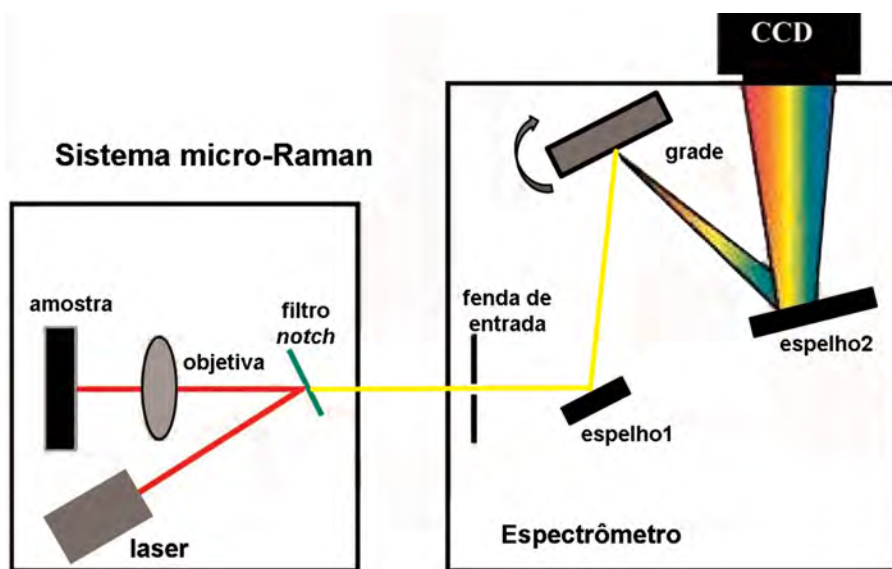


Figura 2

Esquema do espectrômetro micro-Raman. A trajetória do laser é a linha vermelha, a trajetória dos fótons que foram alterados pelo efeito Raman está na linha amarela. A grade do espectrômetro decompõe o feixe alterado no conjunto de comprimentos de onda que são característicos da amostra. Adaptado de [4].

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

As amostras analisadas neste capítulo foram gemas do RS com lapidação facetada (uma ametista e um citrino), fragmentos clivados de calcita e gipsita, amostras de opala com polimento plano (capítulo 9, figura 3) e um fragmento polido do meteorito Putinga (capítulo 5, figura 3b).

Foram obtidos espectros de duas regiões espectrais: a de baixo deslocamento Raman (100 até $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$), associada ao *fingerprint* dos minerais, cujos resultados são comparados com os espectros de padrões do banco de dados RRUFF [5]; e a região de alto deslocamento Raman (2000 até 4000 cm^{-1}), associada a algumas vibrações características, como, por exemplo, o modo de estiramento da hidroxila (OH^-), indicador da presença de água em amostras de opala.

3.2 | Resultados

Na figura 3 estão mostrados espectros da região de *fingerprint* de amostras de diferentes minerais provenientes do Grupo Serra Geral. Os espectros foram adquiridos utilizando o laser em sua potência máxima (30 mW) por apenas 1 segundo. A figura 3a mostra que os espectros de três variedades de quartzo são indistinguíveis, apesar de seu aspecto visual distinto: uma ametista lapidada, um citrino lapidado e um cristal de rocha incolor bruto. A figura 3b mostra o espectro de um fragmento de calcita e a figura 3c de gipsita, junto com seus respectivos padrões RRUFF [5].

Pode-se perceber que na região de *fingerprint* a posição dos picos é diagnóstica. A intensidade dos picos pode variar, sendo influenciada pela orientação cristalográfica da amostra em relação ao plano de polarização do laser [1].

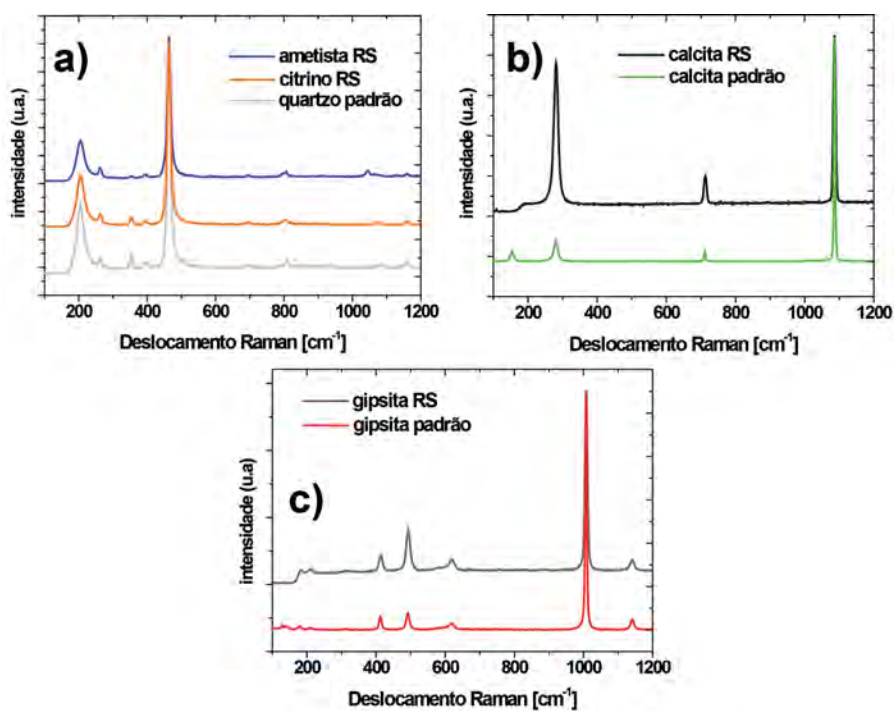


Figura 3

Região de baixo deslocamento de espectros micro-Raman de a) ametista e citrino lapidados e um quartzo padrão incolor; b) fragmento de calcita RS e de c) gipsita RS, com seus respectivos padrões RRUFF [5].

A figura 4 mostra os espectros de baixo deslocamento Raman de quatro amostras de opala com coloração variada. A coloração, porém, é devido a contaminações de baixa concentração, que não alteram significativamente as características vibracionais da rede cristalina. Os espectros encontrados são semelhantes àqueles da literatura [6,7] e compatíveis com os resultados de difração de raios X das mesmas amostras, descritos no capítulo 11:

- A opala 1, de cor amarelada, apresenta duas fases constituintes: cristobalita e tridimita, caracterizando uma opala CT.
- A opala 2, azulada, mostra apenas os picos da cristobalita caracterizando uma opala C.
- A opala 3 apresenta cor vermelha e regiões brancas. Quando iluminada com o laser apresentou alta fluorescência em quase toda a

superfície - apenas em um dos espectros foi possível identificar os picos característicos do quartzo. Para o entendimento desta amostra, foi necessário avaliar simultaneamente os resultados de GIXRD (capítulo 11), para verificar que as regiões vermelhas e brancas mostram diferentes composições de fases: a parte vermelha tem uma fração de quartzo alta, enquanto que a parte branca é dominada por tridimita e cristobalita. A análise de PIXE (capítulo 9) mostrou alto teor de ferro nesta amostra, o que justifica a fluorescência.

- A opala 4, branca, apresenta um espectro Raman semelhante à opala 1, com intensidade maior dos picos de cristobalita (em relação aos da tridimita), caracterizando uma opala-CT.

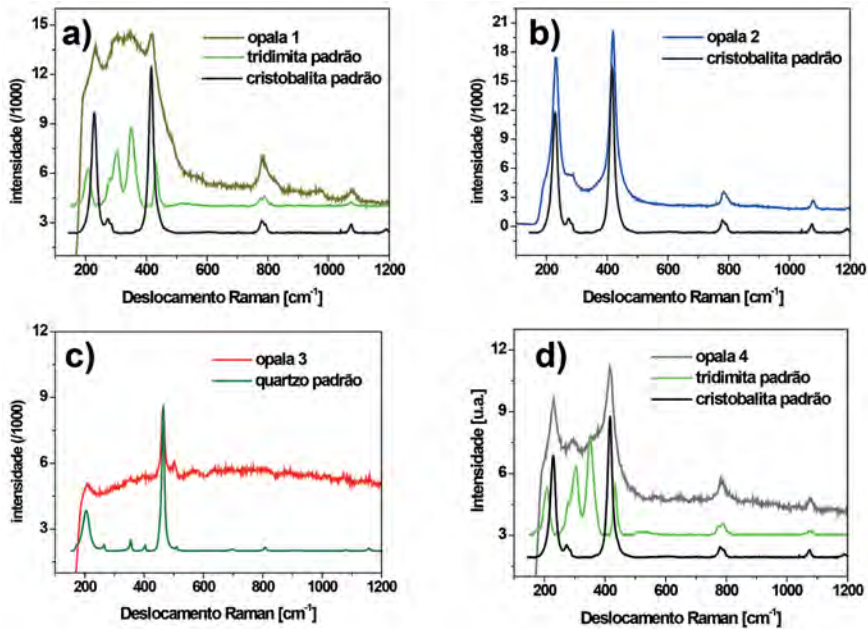


Figura 4

Região de baixo deslocamento dos espectros micro-Raman de opala; a) amarela (opala-CT); b) azul (opala-C); c) vermelha e branca (opala-CT intercalada com quartzo); d) branca (opala-CT).

Na figura 5 são comparados os espectros na região de alto deslocamento Raman ($2700\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$) da opala 1 amarela, da opala 2 azul e de um quartzo monocristalino. Cada espectro foi adquirido durante um

tempo de 900 s e, apesar do sinal ruidoso, é possível reconhecer que a banda da água está ausente no quartzo e ocorre nas duas amostras de opala, sendo mais intensa na opala 1 que na opala 2.

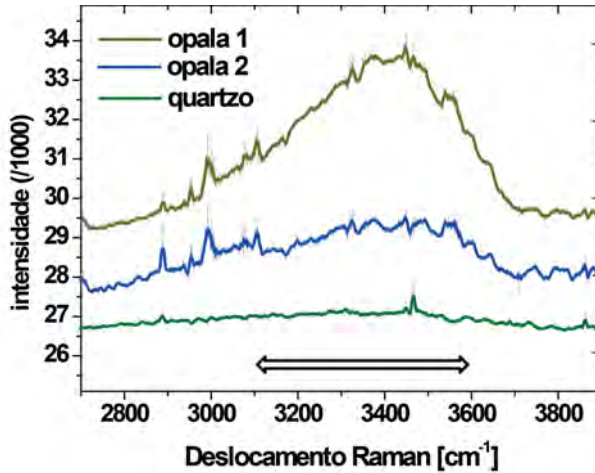


Figura 5

Região de alto deslocamento dos espectros Raman da opala 1 (linha amarela, opala-CT), da opala 2 (linha azul, opala-C) e de um quartzo monocristalino (linha verde). A seta indica a banda diagnóstica de água.

As amostras das figuras 3-5 apresentavam regiões homogêneas de vários milímetros de extensão, e poderiam ter sido analisadas sem o auxílio do microscópio. No exemplo da figura 6, porém, os minerais que compõe a amostra têm dimensões de algumas dezenas de micrômetros. Os mais abundantes podem ser discriminados por difração de raios X, mas para identificar os minerais acessórios, a espectroscopia micro-Raman, com sua resolução lateral de poucos micrômetros, foi essencial. Na figura 6a está mostrado uma micrografia BEI de uma região do meteorito Putinga (sobreposto com o mapa elementar de Ca). Os espectros nas figuras 6b até 6c correspondem aos números indicados. Juntamente com os espectros experimentais (em vermelho) estão mostrados espectros padrão de minerais catalogados no banco de dados RRUFF [5].

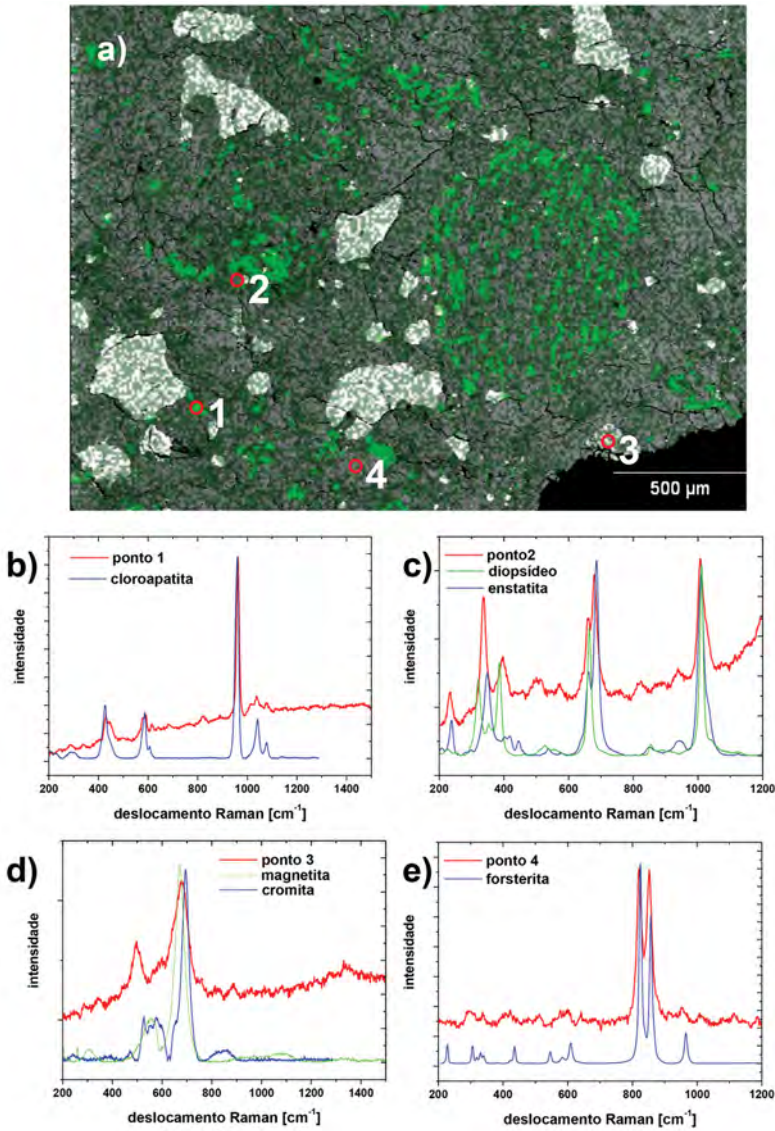


Figura 6

a) Micrografia BEI com a indicação de alguns pontos selecionados; b) até d) espectros micro-Raman obtidos nestes pontos.

Além de permitir identificar os minerais abundantes, a espectroscopia micro-Raman foi essencial para identificar um mineral previamente não observado na literatura do meteorito Putinga, que aparece em tom

de cinza mais claro na micrografia BEI da figura 7a. O espectro Raman obtido neste ponto permitiu identificar este mineral como sendo cloroapatita e não um fosfato cálcico tipo whitlockita [8], como está mostrado nas figuras 7a até 7c.

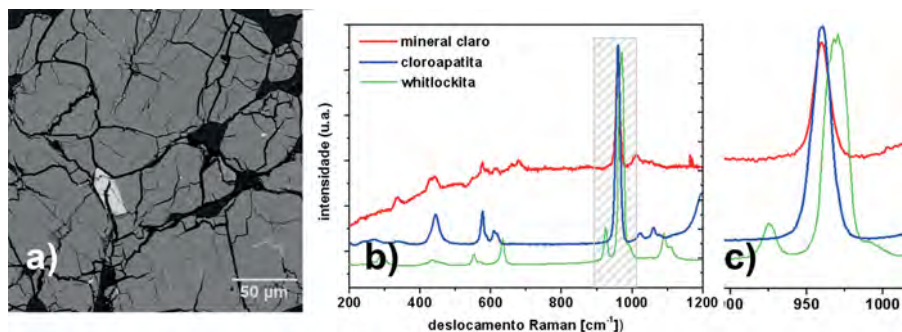


Figura 7

a) Micrografia BEI mostrando a presença de um mineral de alto número atômico; b) espectro Raman do mineral e de padrões de fosfatos de cálcio; c) ampliação da região espectral hachurada em b), que mostra a concordância do espectro do mineral (linha vermelha) com o espectro do padrão de cloroapatita (azul), e não de whitlockita (verde).

4 | Conclusões

A espectroscopia micro-Raman permite a identificação de minerais de maneira rápida e sem preparação preliminar, bastando que eles possam ser colocados sob a lente objetiva de um microscópio óptico acoplado a um espectrômetro Raman. A identificação dos minerais é baseada em propriedades físicas intrínsecas à estrutura cristalográfica e à composição química, que permitem uma identificação segura de gemas, tanto em amostras de dimensões de vários centímetros, como em inclusões de poucos micrômetros na superfície da gema ou pouco abaixo dela (subsuperficiais). Os resultados das análises em amostras provenientes do Grupo Serra Geral mostraram a utilidade da técnica para identificação de minerais acessórios não discrimináveis em difração de raios X e para identificação e certificação de monocristais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio à pesquisa realizada com espectroscopia Raman em gemas da FAPERGS (PqG2010-nº1012175) e do CNPq (47994/2010-0). Agradecem também a cessão de amostras do Laboratório de Gemologia do IG-UFRGS e do Museu de Mineralogia Luiz Englert do IG-UFRGS.

Referências bibliográficas

- [1] LEWIS, I.R., EDWARDS, H.G.M.; Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line; New York, Crc Press, 2001.
- [2] CHALMERS, J.M., EDWARDS, H.G.M., HARGREAVES, M.D.; Infrared and Raman spectroscopy in forensic science; Chichester, Wiley, 2012.
- [3] EDWARDS, H.G.M. CHALMERS, J.M.; Raman spectroscopy in archaeology and art history; Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [4] http://www.jascoraman.com/pdfs/raman_primer.pdf
- [5] <http://rruff.info/>, acesso em 24 de março de 2013.
- [6] ILIEVA, A., MIHAILOVA, B., TSINTSOV, Z., PETROV, O.; Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study; American Mineralogist 92:1325–1333, 2007.
- [7] OSTROOUMOV, M., FRITSCH, E., LASNIER, B., LEFRANT, S.; Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification; Eur. J. Mineral. 11:899-908, 1999.
- [8] HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Chlorapatite identification in Putinga meteorite using Raman spectroscopy; In: Abstracts European Conference on Mineralogy and Spectroscopy ; GFZ, Potsdam, 2011.