Observación de dispersión Raman estimulada en tetracloruro de carbono, benceno y etanol

Stimulated Raman scattering observation in carbon tetrachloride, benzene and ethanol

A. Montes⁽¹⁾, J. Herrera⁽¹⁾, J. Gómez^(1,2), P. Pacheco⁽¹⁾, R. Sarmiento^(1,*)

1. Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Láser, GEOEL, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico, Km 7 Antigua Vía Puerto Colombia, A.A 1890, Barranquilla, Colombia.

2. Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

(*) Email: rafaelsarmiento@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido / Received: 15/05/2012. Revisado / Revised: 27/07/2012. Aceptado / Accepted: 28/07/2012.

DOI: <http://dx.doi.org/10.7149/OPA.45.3.299>

RESUMEN:

En este trabajo se describe la implementación de la técnica de espectroscopia Raman para la observación de espectros Raman estimulados en sustancias líquidas. Se analizó el comportamiento vibracional de los modos normales en las moléculas de tetracloruro de carbono, benceno y etanol, observándose en el caso del Benceno y Etanol incluso la dispersión Raman anti-Stokes de uno de sus modos normales de vibración. Los espectros Raman estimulados en estas sustancias fueron generados con el haz de un láser de Nd:YAG operado a 532 nm, energía por pulso de 90 mJ, duración del pulso entre 3-5 ns y frecuencia de 5 Hz. La radiación del láser fue enfocada en el líquido contenido en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico con una lente esférica de 10.5 cm de distancia focal. La radiación dispersada por la muestra fue colectada perpendicularmente con una fibra óptica de 2 m de longitud y conducida a la rendija de entrada de un espectrógrafo óptico de 0.25 m montaje Czerny-Turner, equipado con una red de difracción de 1200 líneas/mm y un detector CCD de 2048 pixeles. Para atenuar la dispersión Rayleigh se usó un filtro Notch a 532 nm en la rendija de entrada al espectrógrafo.

Palabras clave: Dispersión Raman Estimada, Tetracloruro de Carbono, Benceno, Etanol, Modos Normales de Vibración.

ABSTRACT:

In this research was implemented the Raman spectroscopy for the observation of stimulated Raman spectra in liquids. The behavior of the vibrational normal modes for the molecules of carbon tetrachloride, benzene and ethanol was analyzed, observing for the case of benzene and ethanol the anti-Stokes Raman scattering for one normal modes vibration. The stimulated Raman spectra of these substances were generated using a Nd:YAG laser operated at 532 nm, energy by pulse of 80 mJ, 3-5 ns pulse duration and 5 Hz of frequency. The laser radiation was focused in the liquid contained in a quartz cuvette of 1 cm path length with a spherical lens of 10 cm focal distance. The scattering radiation by the sample was collected perpendicularly with an optical fiber of 2 m in length and conducted through of entrance slit to a Czerny-Turner mounting spectrograph 0.25 m, equipped with a diffraction grating of 1200 grooves/mm and 2048 pixels CCD detector. For the attenuation of Rayleigh scattering was used a Notch filter at 532 nm in the entrance slit to a spectrograph.

Key words: Stimulated Raman Scattering, Carbon Tetrachloride, Benzene, Ethanol, Vibrational Normal Modes.

REFERENCIAS Y ENLACES / REFERENCES AND LINKS

- [1]. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, California (2003).
- [2]. I. R. Lewis, H. G. Edward, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York (2001).
- [3]. E. R. Menzel, "Interaction of light with molecules - An-overview", *Appl. Spectrosc. Rev.* **34**, 209-247 (1999).
- [4]. P. R. Griffiths, J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New Jersey (2007).
- [5]. V. A. Zubov, M. M. Sushchinskii, I. K. Shuvalov, "Studies of stimulated Raman scattering", *J. Appl. Spectrosc.* **3**, 249-253 (1965).
- [6]. S. A. Borman, "Nonlinear Raman spectroscopy", *Anal. Chem.* **54**, 1021A-1026A (1982).
- [7]. F. A. Korolev, V. I. Odintsov, G. Singurel, "Characteristics of stimulated Raman emission in benzene and carbon tetrachloride", *J. Appl. Spectrosc.* **13**, 1452-1457 (1970).
- [8]. A. Barman, N. T. Form, B. J. Whitaker, "Phase manipulation of continuum generation and stimulated Raman scattering in ethanol", *Chem. Phys. Lett.* **427**, 317-321 (2006).
- [9]. A. K. Bandyopadhyay, N. Dilawar, A. Vijayakumar, D. Varandani, D. Singh, "A low cost laser-Raman spectrometer", *Bull. Matter. Sci.* **21**, 433-438 (1998).
- [10]. B. Meier, P. Weidner, A. Penzkofer, "Double line stimulated Raman scattering in benzene", *Appl. Phys. B* **51**, 404-413 (1990).

1. Introducción

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para el estudio de los modos vibracionales de sistemas moleculares [1]. Se basa en la dispersión inelástica de la luz, originada por lo general de la interacción láser con el sistema. La dispersión Raman es generalmente muy débil (un fotón en 1010 fotones incidentes presentan dispersión Raman), y como consecuencia la principal dificultad de esta técnica es separar la luz débil dispersada inelásticamente de la luz intensa debida a la dispersión elástica Rayleigh [2-4]. Existen diversas formas de obtener señales con mayor intensidad, una de ellas es la espectroscopia Raman estimulada, en la cual la radiación Raman es amplificada por un factor de hasta 1013 debido al uso de una fuente de excitación de alta energía [5]. La radiación amplificada emerge como un haz coherente en la dirección de la radiación láser incidente.

El proceso de amplificación se da por las intensas vibraciones moleculares en la muestra a una frecuencia correspondiente a la transición Raman más fuerte para la molécula (Fig. 1), es decir que generalmente solo una banda Raman se ve amplificada [6]. Lo interesante de esto es que esa dispersión tan intensa tiende a excitar nuevamente a la muestra, produciendo otra dispersión Raman que se desplaza en frecuencia con respecto a la dispersión Raman estimulada.

Fig. 1: Diagrama del proceso de dispersión Raman Stokes estimulada.

2. Desarrollo experimental

Los tres compuestos estudiados (tetracloruro de carbono, etanol y benceno) se adquirieron con alta pureza con el fin de obtener resultados espectrales completamente confiables. Previo a cada ensayo espectral se calibró el equipo dispersivo con las líneas de emisión atómica estándar de una lámpara de Hg/Ar.

La dispersión Raman Estimada fue generada con un Láser de Nd:YAG (New Wave Research, Tempest 10) de régimen pulsado operando a 532 nm con una energía de salida de 90 mJ, duración de pulso de entre 3-5 ns y frecuencia de 5 Hz. El haz láser incidente se enfocó hacia el interior de una cubeta de cuarzo

de 1 cm de paso óptico que contenía aproximadamente 3.5 cm^3 de la muestra debidamente sellada, para ello se usó una lente esférica de 10.5 cm de distancia focal.

La radiación dispersada por la muestra fue conducida con una fibra óptica a la rendija de entrada de un espectrógrafo montaje Czerny-Turner (Oriel: MS260i) equipado con una red de difracción de 1200 líneas/mm y con un arreglo lineal CCD de 2048 pixeles (Fig.2.).

Al diseño construido se realizaron variaciones tales como: ancho de rendija de entrada al espectrógrafo, frecuencia por pulso láser, energía por pulso láser y tiempo de adquisición de los espectros (número de scans y tiempo de integración); con el propósito de conseguir mejor eficiencia, intensidad y resolución en los espectros Raman. La rendija del espectrógrafo contaba con un filtro Notch para atenuar la intensa radiación del láser. Los espectros obtenidos fueron procesados con el software Spectra Array.

Fig. 2: Configuración Experimental usada para la obtención de espectros Raman.

3. Resultados y discusiones: Análisis de los espectros Raman estimulado de benceno, tetracloruro de carbono y etanol

Los parámetros experimentales óptimos de operación para la producción y recolección de señales de Raman estimulado fueron de 90 mJ por pulso a una frecuencia del laser de 5 Hz, ancho de rendija de $50 \mu\text{m}$, tiempo de integración de 100 ms y 10 scans.

La Fig. 3. muestra el espectro Raman estimulado de Benceno puro, en el que se distinguen tres bandas, la banda a 992 cm^{-1} corresponde al modo simétrico C=C de la

molécula o modo de respiración del anillo. Debido a que bajo estas condiciones la dispersión Raman es tan intensa, la molécula es nuevamente excitada por esta radiación, lo que produce una segunda banda a 1984 cm^{-1} , esta a su vez excita el sistema y genera la tercera banda que aparece a 2976 cm^{-1} [7].

Es tal la amplificación de las señales de dispersión Raman bajo estas condiciones experimentales, que fue posible la observación de la banda anti-Stokes de este modo vibracional. En la Fig. 4. se distinguen claramente las bandas Stokes (992 cm^{-1}) y anti-Stokes (-992 cm^{-1}), esto podría atribuirse al calentamiento que se da en la muestra al ser irradiada con el láser, lo que permite que más moléculas se encuentren vibrando al momento de dispersar la radiación.

El espectro Raman estimulado de tetracloruro de Carbono Fig. 5. presentó las mismas características que el de benceno, una

Fig. 3: Espectro Raman estimulado de Benceno, se distinguen la primera, segunda y tercera banda Stokes del estiramiento C-C simétrico.

Fig. 4: Banda Stokes (992 cm^{-1}) del espectro Raman estimulado de benceno.

Fig. 5: Banda Espectro Raman estimulado de tetracloruro de carbono.

Fig. 6: Espectro Raman estimulado de etanol.

banda a 473 cm^{-1} asociada al estiramiento simétrico de los enlaces C-Cl de la molécula y su respectiva banda anti Stokes a -473 cm^{-1} , y dos más a 946 cm^{-1} y 1419 cm^{-1} producto de la estimulación del sistema por la intensa radiación dispersada.

Para el caso del Etanol solo se registró una banda Stokes, que corresponde a estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$) de la molécula, comprendida en la región $\sim 2874 - 2980\text{ cm}^{-1}$. Es posible que las otras bandas Stokes no se generaran debido a que la luz dispersada para este modo vibracional no tiene la energía suficiente para excitar apropiadamente a la muestra [8-10].

4. Conclusión

Se observó dispersión Raman estimulado en benceno, etanol y tetracloruro de carbono al enfocar la radiación de un laser de Nd-YAG operando en 532 nm con energía por pulso de 90 mJ , sobre un capilar porta muestra con solo $10\text{ }\mu\text{L}$. La radiación dispersada bajo estas condiciones es lo suficientemente intensa para excitar nuevamente el sistema a la frecuencia de ésta radiación dispersada; es decir, estimular la emisión de nuevos fotones Raman, lo que da lugar a una ganancia en intensidad. De hecho, la radiación así dispersada por estos sistemas es tan intensa y direccionada, que incluso puede observarse a simple vista durante el experimento. Esta ganancia se observó también para la dispersión Raman anti-Stokes, que llegó a ser comparable en intensidad con la dispersión Raman Stokes en los tres sistemas. Los resultados muestran, en los tres casos, que solo una de las vibraciones moleculares del sistema sufrió este proceso y que ésta corresponde a los modos vibracionales de tensiones simétricas en la molécula.