

ESPECTROSCOPIA RAMAN MEDIANTE FOTOACUSTICA CON LASERES PULSADOS

G. M. Bilmes

Centro de Investigaciones Opticas (CIOP) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. C.C. 124, 1900 La Plata

S. E. Braslavsky

Max-Planck Institut Für Strahlenchemie
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr. Alemania Federal

Se describe una nueva técnica espectroscópica, desarrollada para el estudio de la estructura y conformación de sistemas moleculares en medios condensados. La base de la misma es la detección acústica de la energía liberada al medio por decaimiento de un cierto nivel que ha sido previamente poblado mediante un proceso de amplificación Raman coherente. Se muestran espectros Raman de alta resolución de muestras líquidas, obtenidos por medio de esta técnica y se discuten ventajas y limitaciones de la misma.

INTRODUCCION

En una gran variedad de sistemas moleculares en los que, como consecuencia de la interacción con radiación, se producen cambios conformacionales transitorios o permanentes, se requiere un conocimiento detallado de la estructura vibracional. Ejemplos de este tipo son ciertos procesos fotobiológicos naturales (fotosensores) o el comportamiento de ciertos colorantes orgánicos (cianinas). El empleo de la espectroscopía Raman en estos casos presenta problemas de sensibilidad ya sea por la baja concentración de las muestras o porque la fluorescencia de las mismas compite con la emisión Raman. Existen diversas formas de resolver estos problemas. Una de las más novedosas es mediante la técnica SERS (Surface enhancement Raman Scattering), donde el compuesto a estudiar se encuentra absorbido sobre una superficie metálica, produciéndose un refuerzo de la señal Raman. Sin embargo, el espectro así obtenido se encuentra modificado por la interacción con el metal. En sistemas biológicos o en reacciones de corta vida suele emplearse la técnica de Raman Resonante, pero la condición de resonancia limita la región de excitación y por lo tanto sus posibilidades, además de no ser aplicable a muestras que fluorescen. En muchos casos se recurre a técnicas Raman no lineales de las cuales las más conocidas son CARS (Coherent Antistokes Raman Scattering) y Raman Estimulado, o al empleo de métodos de discriminación temporal o espacial entre la emisión Raman y la fluorescencia; se trata, en general, de técnicas que requieren un instrumental costoso, o en las que la interpretación de los resultados no es directa. En este trabajo se presenta una nueva técnica, desa-

rollada para el estudio de la estructura vibracional de medios líquidos, basada en la combinación de un efecto Raman no lineal y el empleo de detección acústica.

RAMAN CON DETECCION ACUSTICA

El principio de esta técnica se encuentra esquematizado en la figura 1. Dos láseres pulsados, enfocados, que emiten en números de onda $\bar{\nu}_p$ y $\bar{\nu}_s$ (variable) respectivamente, interactúan con un medio en el cual $|a\rangle$ y $|b\rangle$ son dos niveles vibracionales de energías E_a y E_b respectivamente. Cuando $\bar{\nu}_s$ se ajusta de manera que $\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_s = \nu_0 = (E_b - E_a) / hc$ (h : constante de Planck, ν_0 : transición Raman en número de onda, c : velocidad de la luz), se produce una interacción no lineal en la región de superposición de ambos láseres. Responsable de este efecto es el tensor de susceptibilidad no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)}$) (vs). Como resultado, se produce una amplificación en la intensidad del "láser $\bar{\nu}_s$ " y una atenuación del "láser $\bar{\nu}_p$ " a la salida de la muestra. Este proceso se denomina *Amplificación Raman Coherente o Scattering Raman Estimulado Amplificado*. Por cada fotón ν_s generado en la amplificación, una molécula del medio es transferida del nivel $|a\rangle$ al $|b\rangle$. De este modo, se induce una acumulación de población en el nivel $|b\rangle$. Este nivel se desactiva mediante colisiones entre moléculas u otros procesos no radiativos que generan calor, produciéndose así una expansión y contracción térmica en la región de interacción que da origen a ondas acústicas, las cuales pueden ser detectadas mediante un transductor apropiado. La variación en intensidad en el "láser $\bar{\nu}_s$ " como consecuencia de la interacción con el "láser $\bar{\nu}_p$ " se puede expresar como

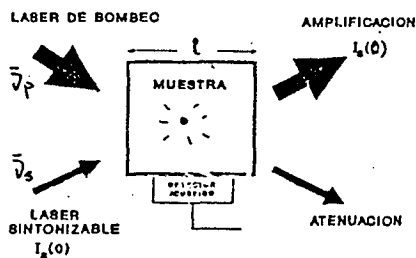


Figura 1: Amplificación Raman coherente.

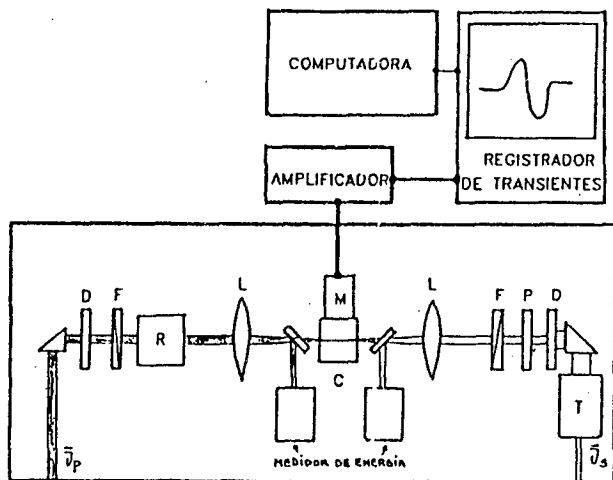


Figura 2: Configuración experimental utilizada

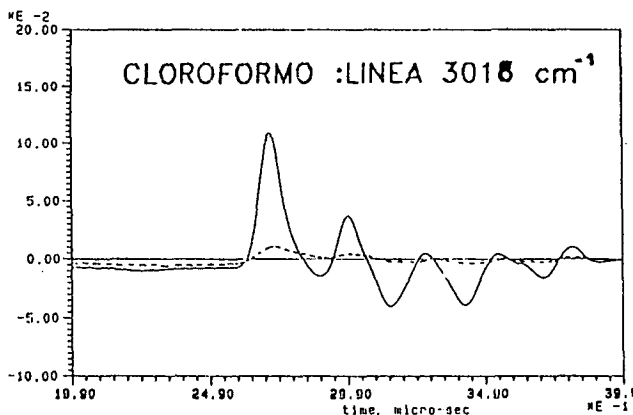
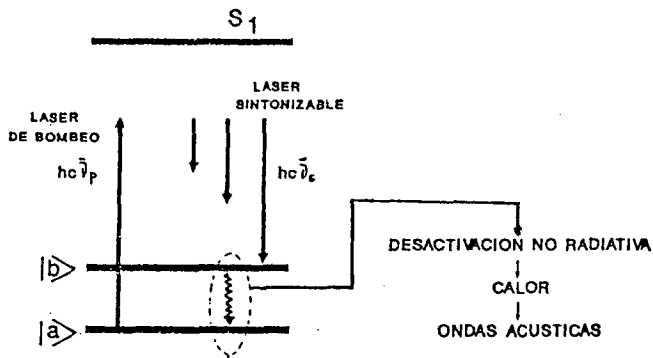


Figura 3: Señales optoacústicas típicas

$$\Delta I_s = I_s(0) (e^{gt} - 1)$$

donde $I_s(0)$ es la intensidad del "láser ν_s " antes de la interacción; $g(x^3, I_p)$ se denomina ganancia Raman del medio, I_p es la intensidad del láser de bom-



beo y l es la longitud de interacción. Como en la mayoría de los casos g es pequeña, se puede escribir (1) como $\Delta I_s = I_s(0) g l$. Por otro lado, la amplitud de la señal acústica S medida, será proporcional a la energía depositada en el medio $\Delta U = hc(\nu_s - \nu_p) N$, donde N es el número de moléculas acumuladas en $|b\rangle$, equivalente al número de fotones ν_s creados ($N = \Delta I_s A t / hc\nu_s$ siendo A el área de superposición entre ambos láseres y t el tiempo de interacción entre los mismos). S puede escribirse entonces como:

$$S = k (\nu_s / \nu_p - 1) I_s(0) g l A t,$$

donde k es una constante instrumental que depende de la geometría y de las propiedades termoelásticas del medio. En conclusión, la implementación de esta técnica requiere: láseres enfocados (fenómeno dependiente de la potencia) y óptimamente superpuestos espacial y temporalmente; que la transición que involucra los estados inicial $|a\rangle$ y final $|b\rangle$ sea Raman activa y que la diferencia en número de onda entre ambos láseres se corresponda con el valor ν_0 de esta transición Raman. Las posibilidades de esta técnica fueron originalmente exploradas en gases, empleando láseres continuos de baja potencia chopeados, demostrándose su potencialidad pero sin avanzar considerablemente en el terreno de las aplicaciones¹. Por otro lado Patel y Tam desarrollaron por primera vez un sistema para mediciones en líquidos empleando láseres pulsados y un detector piezoeléctrico². Sin embargo este último trabajo - de carácter preliminar - no tuvo continuidad y no se registran otros antecedentes en la literatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Distintas configuraciones fueron empleadas en los experimentos desarrollados en este trabajo³; de ellas, se describe la más apropiada por simplicidad y menor costo (figura 2) denominada colineal. Para garantizar la superposición temporal de ambos

láseres, se empleó la emisión en segunda armónica ($\lambda = 532$ nm) de un láser pulsado de Nd-Yag ($\tau = 15$ ns) que bombea simultáneamente dos láseres de colorantes comerciales, compuestos cada uno por una etapa de oscilación y otra de amplificación. Uno de ellos actúa como láser de bombeo, (colorante: DCM, ancho de banda de emisión < 1 cm^{-1}) emitiendo en $\bar{\nu}_p$, el otro actúa como láser sintonizable $\bar{\nu}_s$ (colorante Piridina 1, ancho de banda de emisión < 0.6 cm^{-1}). Ambos láseres fueron filtrados espacialmente mediante diafragmas D y enfocados en una cubeta de 1 cm (c) por medio de lentes L de $f : 20\text{cm}$. Para el ajuste de la energía (E_p y E_s , respectivamente) se emplearon filtros neutros variables F. En algunos experimentos se estudió la dependencia de los resultados en función de la relación de polarización entre los haces, para lo cual se emplearon un retardador de media onda R y un polarizador P. En cada medida $\bar{\nu}_p$ y E_p se mantuvieron fijos y $\bar{\nu}_s$ y E_s fueron variados. La detección de las señales acústicas (M), se realizó utilizando simultáneamente un detector cerámico (Vernitron 4 x 4 mm) montado según Ref. 4, en una de las caras de la cubeta y un detector de film de fluoruro de polivinilo (Solvay 9 μm) colocado en el fondo de la misma según Ref. 5. La señal a la salida de cada trans-

ductor es amplificada, promediada y digitalizada (Biomation TR 4500) y transferida a una computadora (LSI 23 / MICROVAX) donde la amplitud del primer máximo de la señal acústica es registrado en función de la diferencia en número de onda entre ambos láseres (espectro). La superposición espacial de ambos láseres en la cubeta se ajustó en forma sencilla empleando el detector de film y una solución de CuCl_2 , controlando la superposición de las señales acústicas provenientes de cada láser en la pantalla de un osciloscopio³. Las muestras empleadas en este trabajo fueron solventes orgánicos comerciales y en la figura 3 pueden verse dos señales optoacústicas típicas obtenidas en cloroformo con el detector de film; (—) corresponde al caso en que $\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0$ (...) corresponde al caso en que $\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_s \neq \bar{\nu}_0$.

RESULTADOS

Se obtuvieron espectros Raman entre 3100 y 200 cm^{-1} de distintos solventes orgánicos. La reproducibilidad y estabilidad de las señales requirió la eliminación de micropartículas, especialmente de polvo ambiental, mediante filtrado, ya que al interactuar con los láseres enfocados producen señales

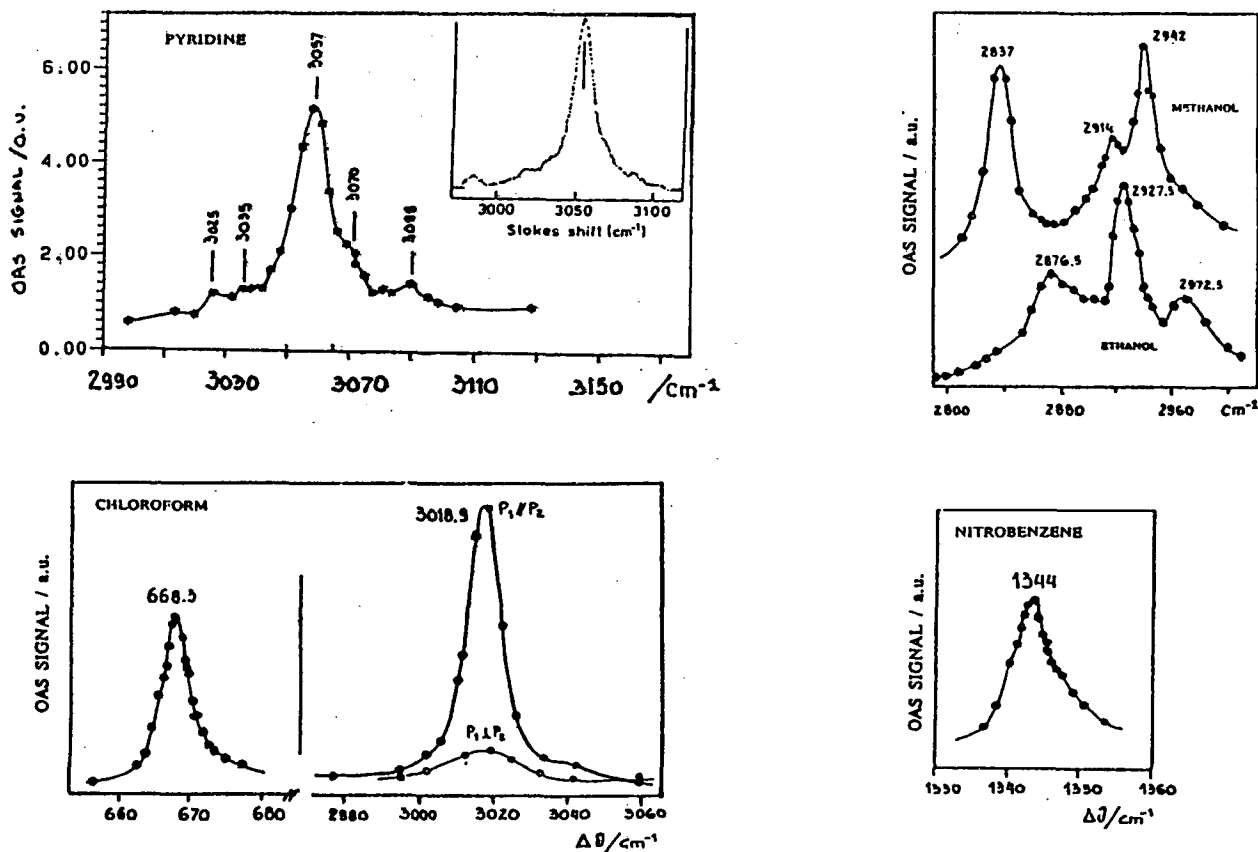


Figura 4: Espectros Raman para diferentes líquidos.

acústicas espurias que dificultan considerablemente las medidas. La figura 4 muestra resultados obtenidos en piridina, cloroformo, metanol, etanol y nitrobenzeno. En el caso de la piridina se muestra como comparación (línea de puntos), un espectro de la misma muestra obtenido con un equipo Raman convencional de alta resolución. En el caso de la línea $3018. \text{ cm}^{-1}$ del cloroformo se analizó el estado de polarización, empleando, por un lado los dos haces polarizados linealmente en la misma dirección ($P_1 // P_2$), y por otro lado con polarización perpendicular ($P_1 \perp P_2$).

CONCLUSIONES

La técnica desarrollada posee ventajas importantes en relación con otras técnicas Raman no lineales. En primer lugar, su posible aplicación a muestras en las que intervienen otros fenómenos de emisión que se superponen con la señal Raman (fluorescencia, scattering Rayleigh), los cuales en este caso no contribuyen a las señales acústicas medidas. La superposición espacial de los láseres por medio del detector de film, sumada a que se elimina el monocromador de alta resolución - imprescindible en los casos de detección óptica - transforma a esta técnica en más sencilla y menos costosa. La alta resolución accesible está limitada sólo por el ancho de banda de los láseres empleados. La linealidad de los espectros obtenidos con la potencia de

excitación de ambos láseres y con la sección eficaz Raman, permite una interpretación directa de los espectros sin necesidad de emplear métodos de deconvolución característicos de otras técnicas (CARS).

Entre las limitaciones más importantes conviene destacar el efecto de una eventual absorción de la muestra en la longitud de onda de algunos de los láseres, problema que puede solucionarse - como en este trabajo - utilizando dos láseres sintonizables para elegir la región espectral adecuada de excitación. Otra limitación importante de la técnica es que se requieren soluciones limpias de micropartículas, lo que implica un cuidadoso filtrado de las mismas.

REFERENCIAS

1. J. J. Barret, *Appl. Spectros. Rev.* 21 (4), 419 (1985).
2. C. K. N. Patel y A. C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* 34, 760 (1979).
3. G. M. Bilmes y S. E. Braslavsky, 6 *Internat. Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, Baltimore, USA, Agosto 1989.
4. A. C. Tam y C. K. N. Patel, *Opt. Lett.* 5, 27 (1980).
5. K. Heihoff y S. E. Braslavsky, *Chem. Phys. Lett.* 131, 183 (1986).