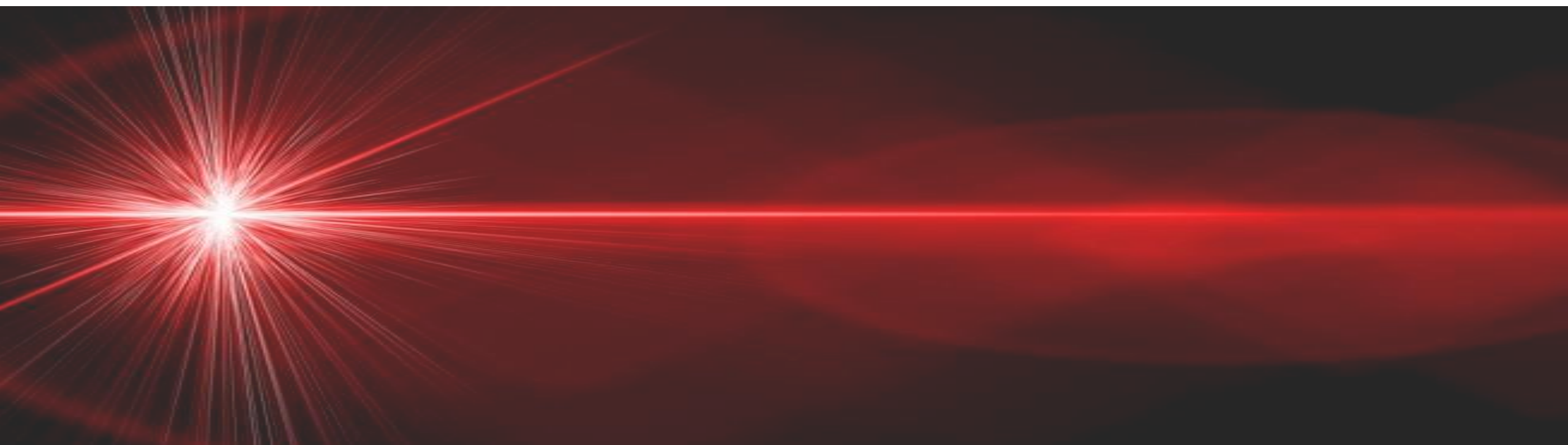


MICROSCOPIA RAMAN E MICROSCOPIA FTIR

DRA. ISABELA SODRÉ



VISÃO GERAL

- Princípios da microscopia óptica
- Princípios da microscopia vibracional
- Microscópio Raman: dispersivos, interferométricos, resolução espacial, resolução espectral, confocalidade, mapeamento
- Microscópio FTIR: Características, ATR, Reflectância, Transmissão, mapeamento



BREVE HISTÓRICO

- 300 a. C.: Conceito de Magnificação por Euclides
- Século 1: A. D. Seneca descreve o que seria magnificação por um globo de água
- ~ ano 1000: Alhazan escreve o maior trabalho de princípios de óptica, descreve a anatomia dos olhos e explica como as lentes focam as imagens
- 1590: Zacharias Jansen, na Noruega, propõe um microscópio óptico usando duas lentes finas: uma objetiva (lente convexa) e uma ocular (lente côncava). Requeria um tubo longo para posicionar as lentes a uma distância correta
- 1612: Galileo Galilei cria diferentes tipos de microscópios

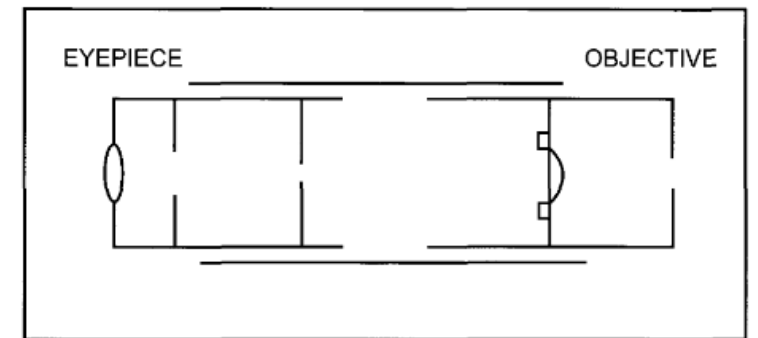
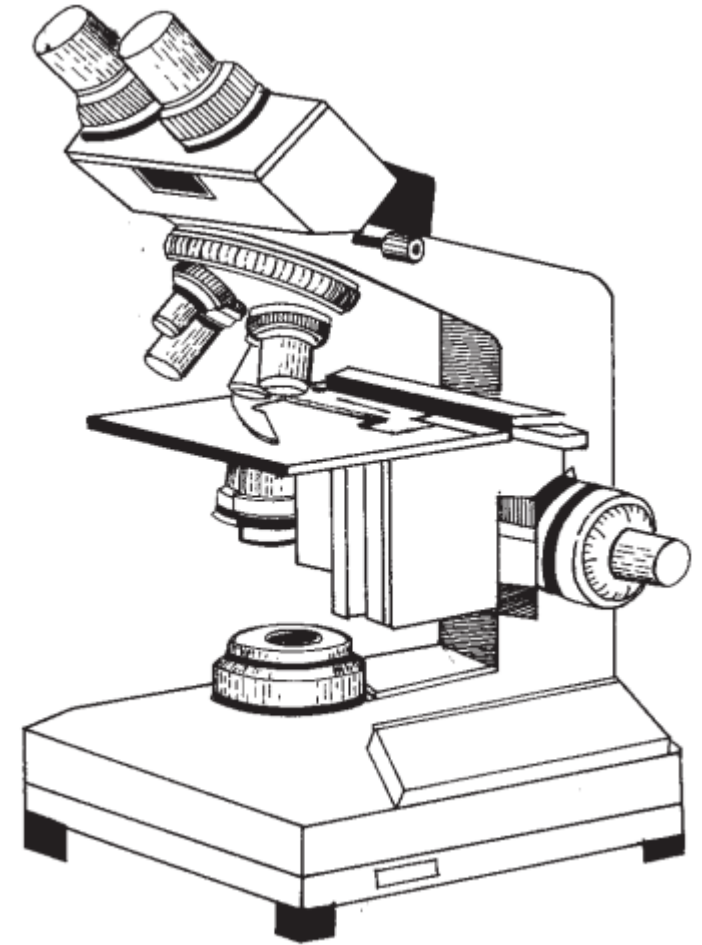


Figure II-1. Sketch of the optics of Jansen's microscope.

- 1624: é criado o termo microscópio na *Accademia Dei Lincei*, que incluía Galileu
 - * Conjugado do grego ***mikro***, usado para descrever algo pequeno; e do latim científico ***scopium***, que reflete a prática da observação
- 1671: o artesão Anton van Leeuwenhoek, na Holanda, cria microscópios para poder inspecionar a qualidade da sua produção de roupas (500 a 600 microscópios). De acordo com seus registros, ele foi capaz de obter até 500x de magnificação com resolução de 1 micrometro

- No mesmo período, Robert Hooke da Inglaterra fez importantes contribuições introduzindo sistemas de iluminação, plataformas e botões de ajustes para fino ajuste do foco
- Final do século 19: Charles A. Spencer introduziu objetivas com grande abertura numérica e melhorou a correção de cor combinando vidro com o mineral fluorita (CaF_2)
- O primeiro microscópio confocal foi criado em 1955 e patenteado em 1957 por Marvin Minsky (EUA)
- Nas décadas seguintes, o desenvolvimento instrumental permitiu o acoplamento ao espectrômetro Raman.

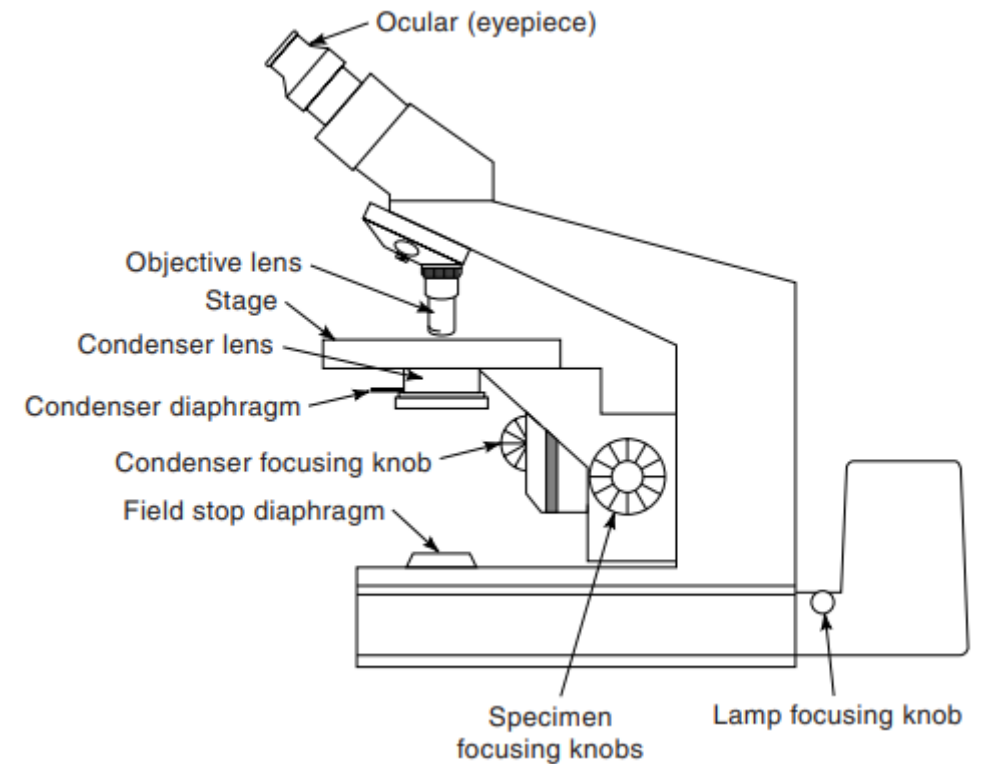


The microscope: A Practical Guide.
ICP TUB 001. India, 1999.

INTRODUÇÃO: COMPREENDENDO O MICROSCÓPIO ÓPTICO COMPOSTO

Formado por dois sistemas de lentes.

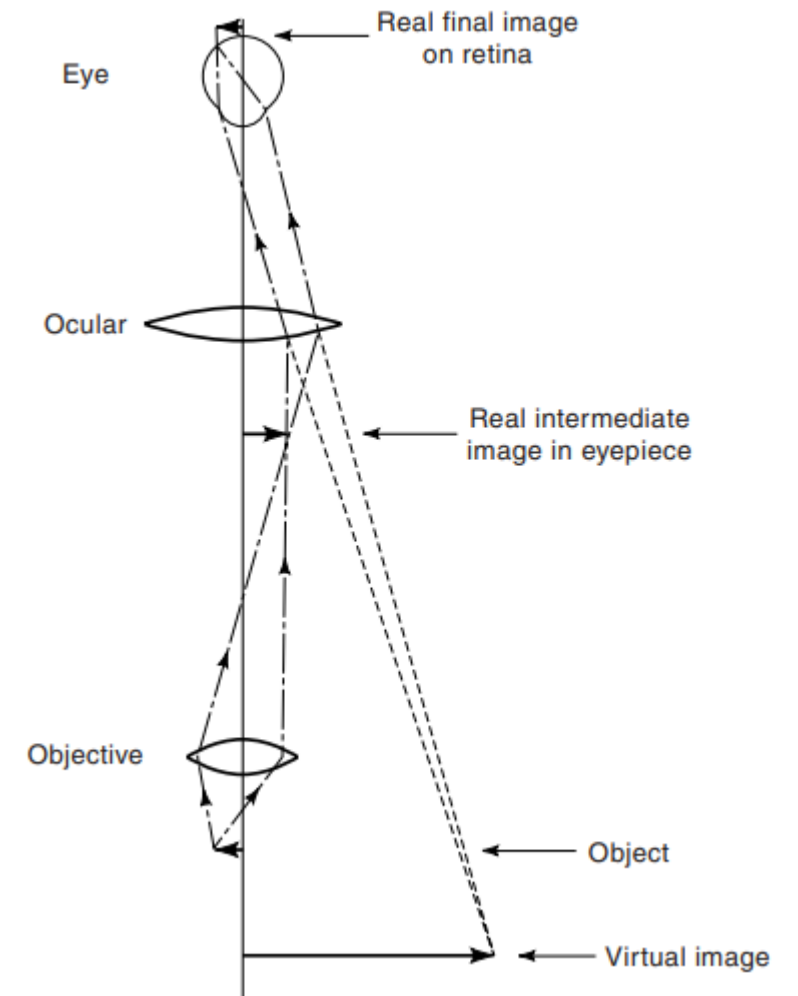
Emprega a luz visível para produzir uma magnificação de um objeto (projetado na retina do olho humano ou em um dispositivo gerador de imagem).



PRINCIPAIS ELEMENTOS DO MICROSCÓPIO ÓPTICO COMPOSTO

A lente objetiva coleta a luz difratada pela amostra e forma uma imagem real magnificada (no plano real da imagem intermediária) próximo às lentes oculares.

As lentes oculares irão projetar uma imagem real na retina, interpretada pelo cérebro como uma imagem virtual de aproximadamente 25 cm em frente aos olhos.



LENTES OCULARES

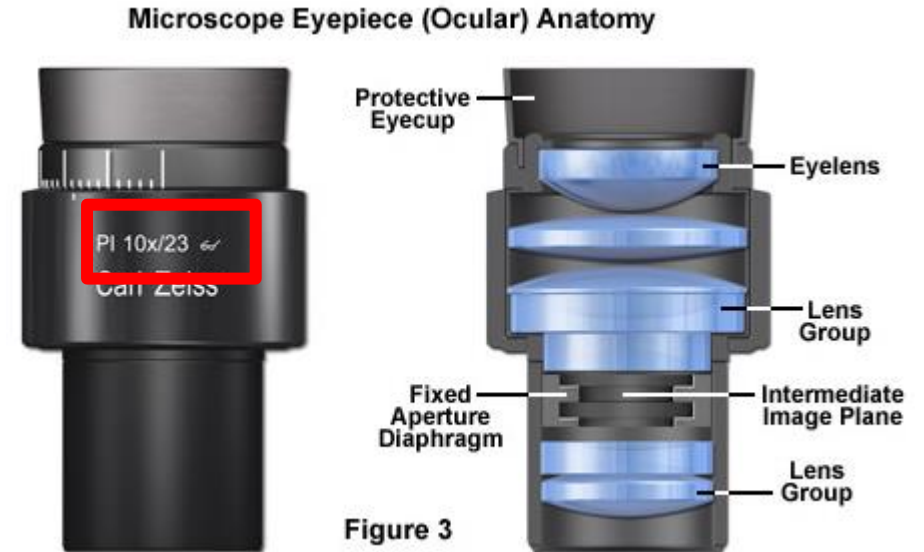
- Necessárias para magnificar a imagem captada pela objetiva.
- Magnificação:

$$M_{final} = M_{obj} \times M_{ocul}$$

10x/23 = magnificação de 10x, e 23mm de campo de visão

Na Magnificação Total com obj de 100x, o Campo de Visão é calculado:

$$\frac{23 \text{ mm}}{100} = 230 \mu\text{m}$$



LENTE OBJETIVAS

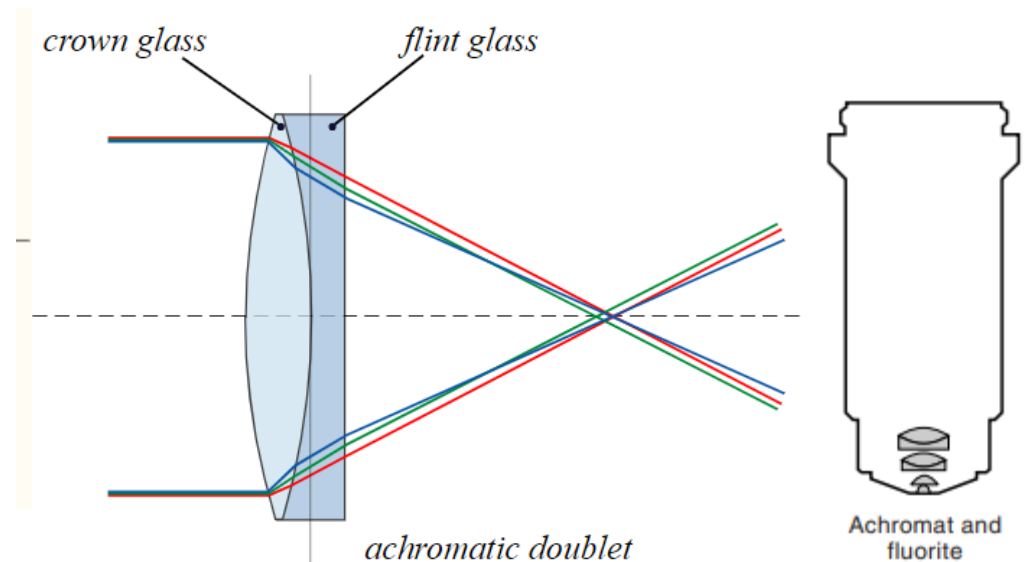
- **Lentes acromáticas:** eliminação de efeitos de aberração cromática (656 nm e 486 nm) e esférica (amarelo-verde – 540 nm).

Lente biconvexa + plano-côncava

Diferentes densidades

Comprimento de onda com foco no mesmo plano

Mais comuns – construção de baixo custo



LENTE OBJETIVAS

- Lentes de Fluorita ou semiapocromática:

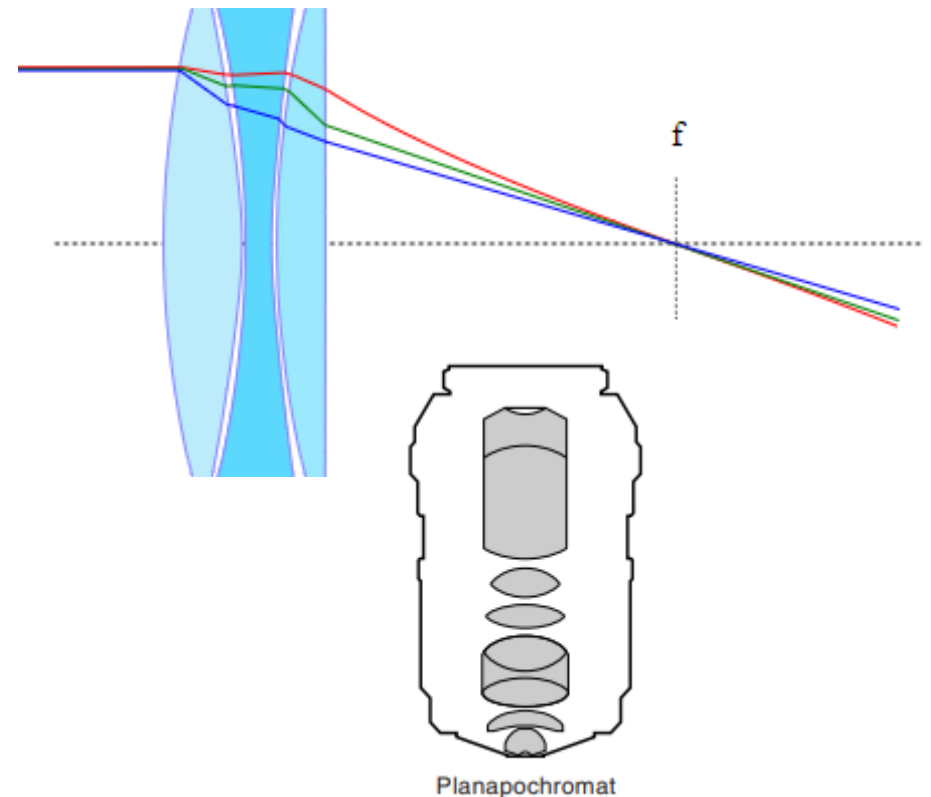
Contém CaF_2 . Fornecem baixa dispersão da cor.

Intervalo espectral mais amplo.

Corrige aberração cromática em três comprimentos de onda (azul, verde e vermelho).

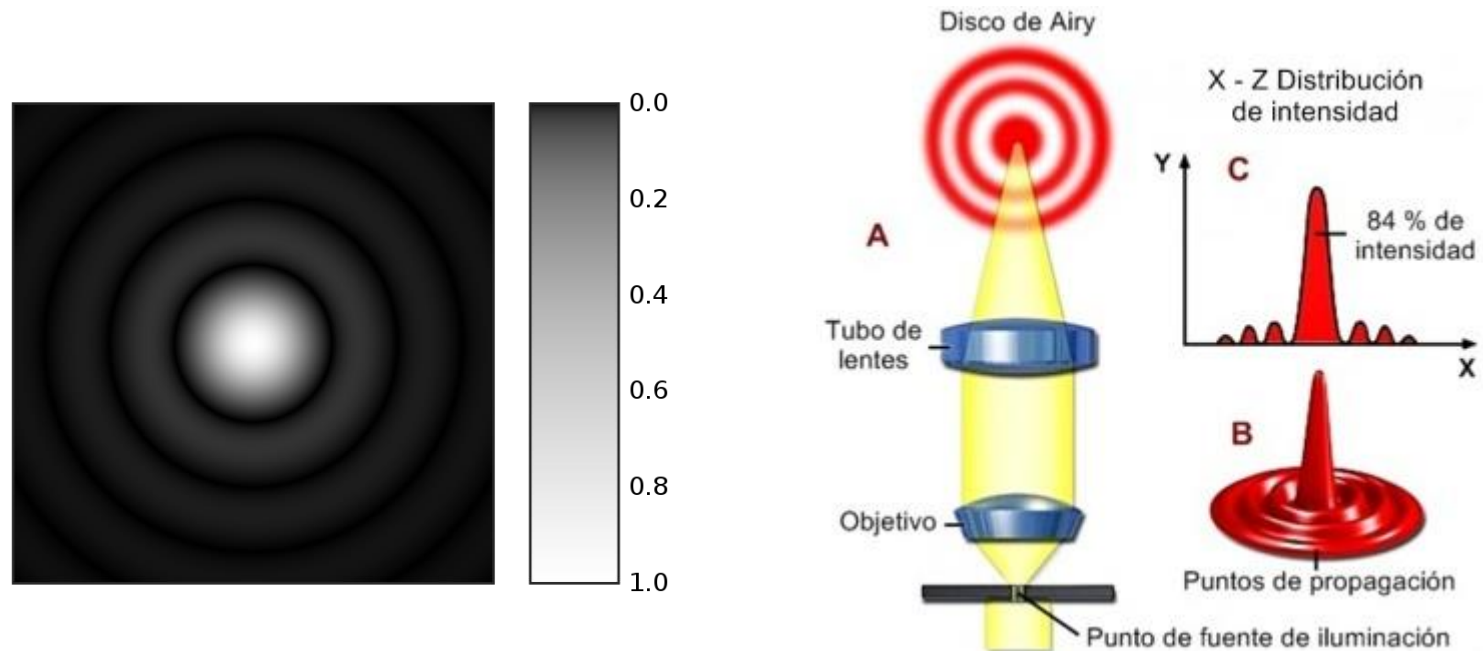
Corrige aberração esférica em dois comprimentos de onda (azul e verde).

Maior custo de construção



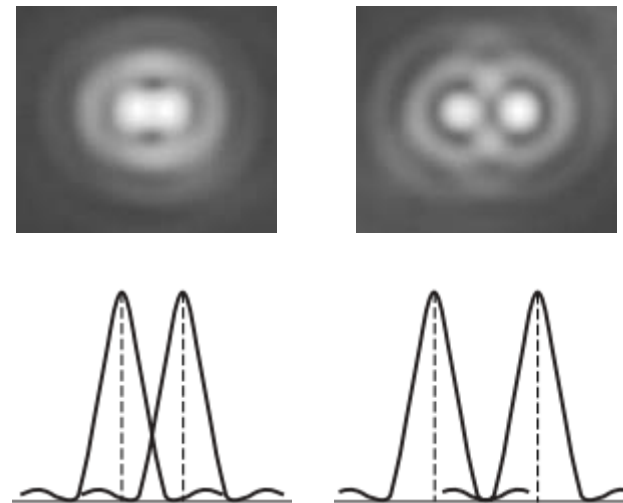
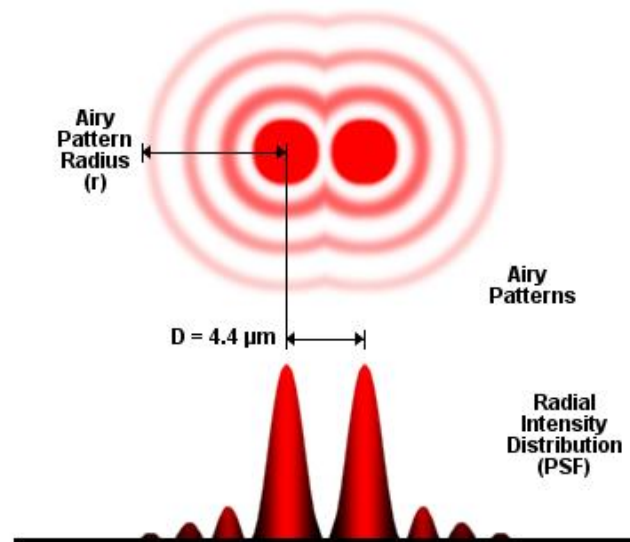
DIFRAÇÃO E RESOLUÇÃO LATERAL

A natureza ondulatória da luz e o fenômeno de difração, determinam que a imagem de um objeto pontual é um disco de difração de diâmetro finito.



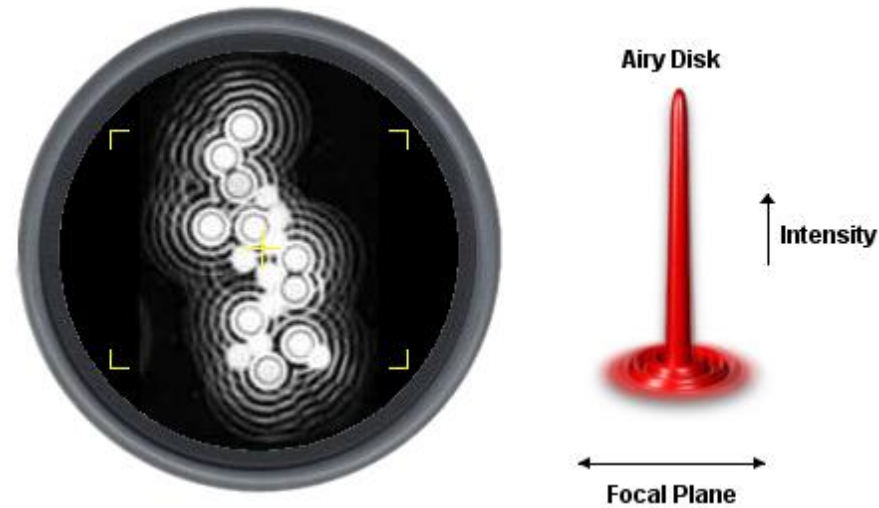
DIFRAÇÃO E RESOLUÇÃO LATERAL

De acordo com o critério de Rayleigh, dois pontos adjacentes serão resolvidos quando o ponto máximo (central) de um ponto coincide com o primeiro mínimo do outro no plano da imagem.



DIFRAÇÃO E RESOLUÇÃO LATERAL

A imagem completa de um objeto corresponde a padrões de sobreposição de pontos de difração. A localização de cada ponto (x,y) no objeto corresponde ao centro de um ponto de difração na imagem.



CONFIGURAÇÕES E ESPECIFICAÇÕES DE LENTES OBJETIVAS

■ Abertura Numérica:

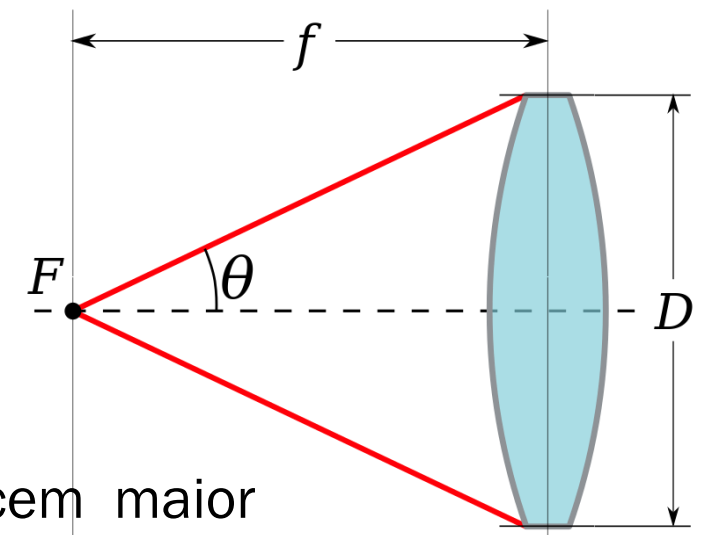
Para a formação da imagem, é preciso que a objetiva tenha uma abertura capaz de capturar os raios difratados pela amostra, o que é descrito em termos da abertura numérica (NA).

$$NA = n \sin \theta$$

n = índice de refração do meio circundante;

θ = ângulo de aceitação (meio abertura) da lente.

Lentes que capturam luz dentro de um largo ângulo, fornecem maior resolução em relação a lentes com ângulo mais estreito.



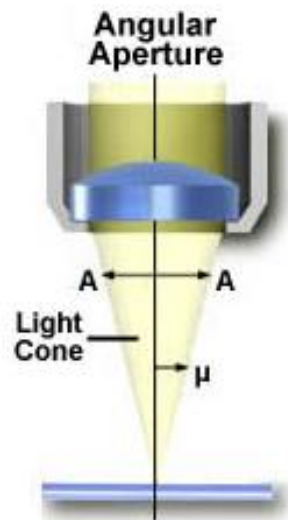
$$NA = n \sin \theta$$



Ar = 1

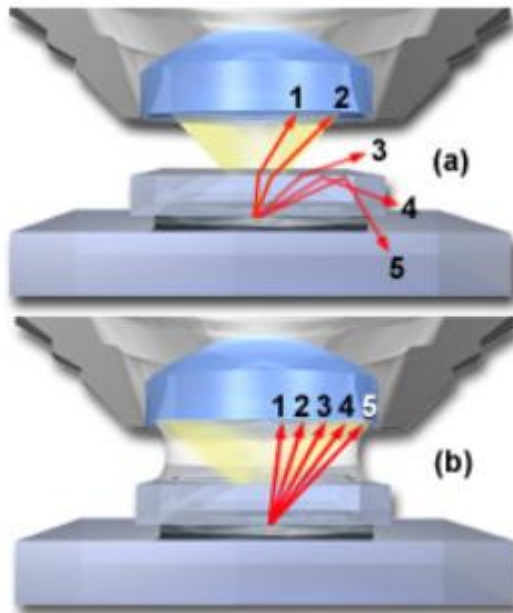
Água = 1,33

Óleo de imersão = 1,5*



A equação sugere que o fator limitante para obter maior abertura numérica é o índice de refração do meio (entre a lente e a amostra)

Oil Immersion and Numerical Aperture



No ar:

Amostra com $n = 1,5$

Raios $\geq 39^\circ$ sofrem reflexão interna

Lente projetada para trabalhar com

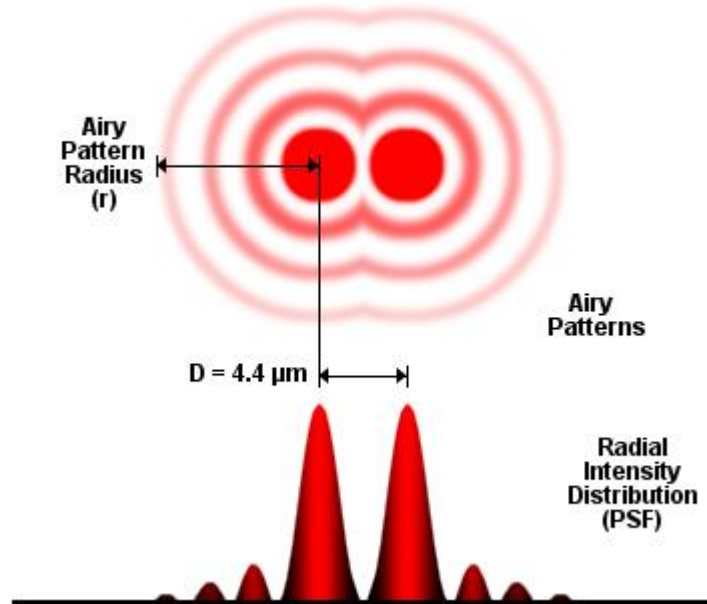
$n = 1,5$ permite a captação de mais luz

*Óleo de Rícino + Benzoato de Benzila

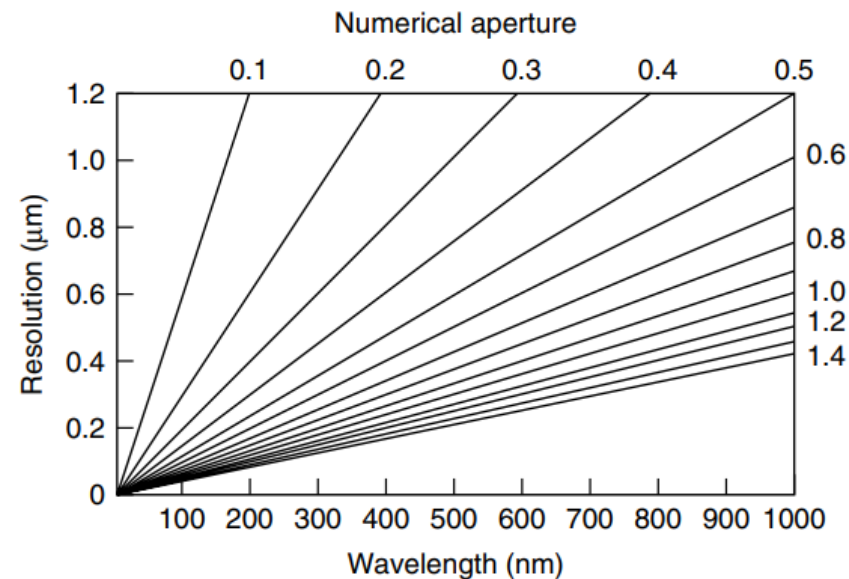
O CRITÉRIO DE RAYLEIGH E A ABERTURA NUMÉRICA (NA)

O poder de resolução é representado pela distância mínima (D) de resolução, e irá depender do comprimento de onda e da abertura numérica, de acordo com a equação:

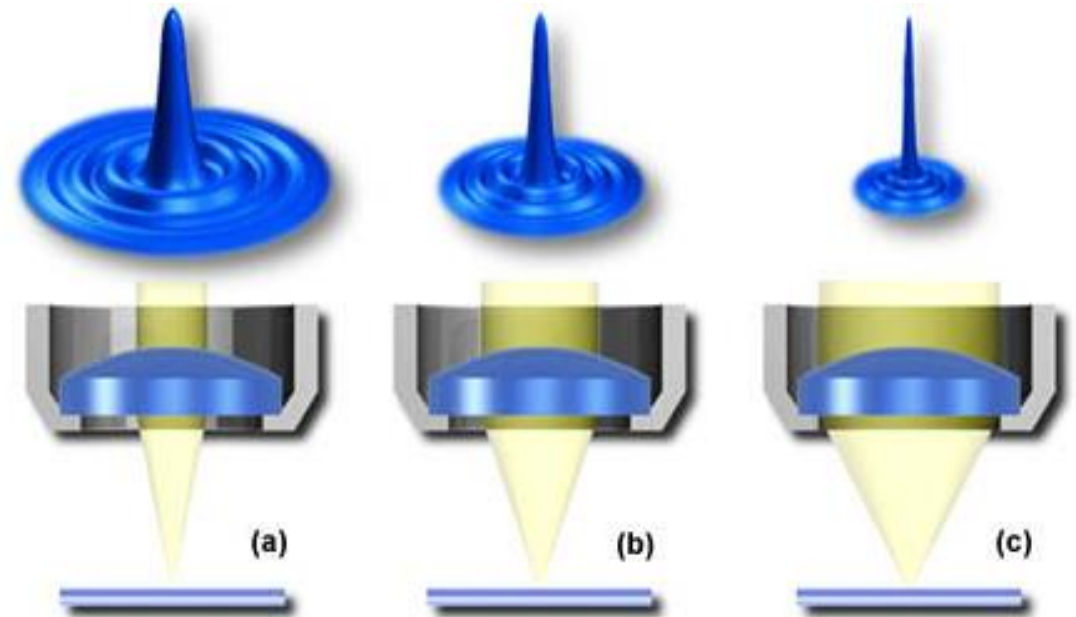
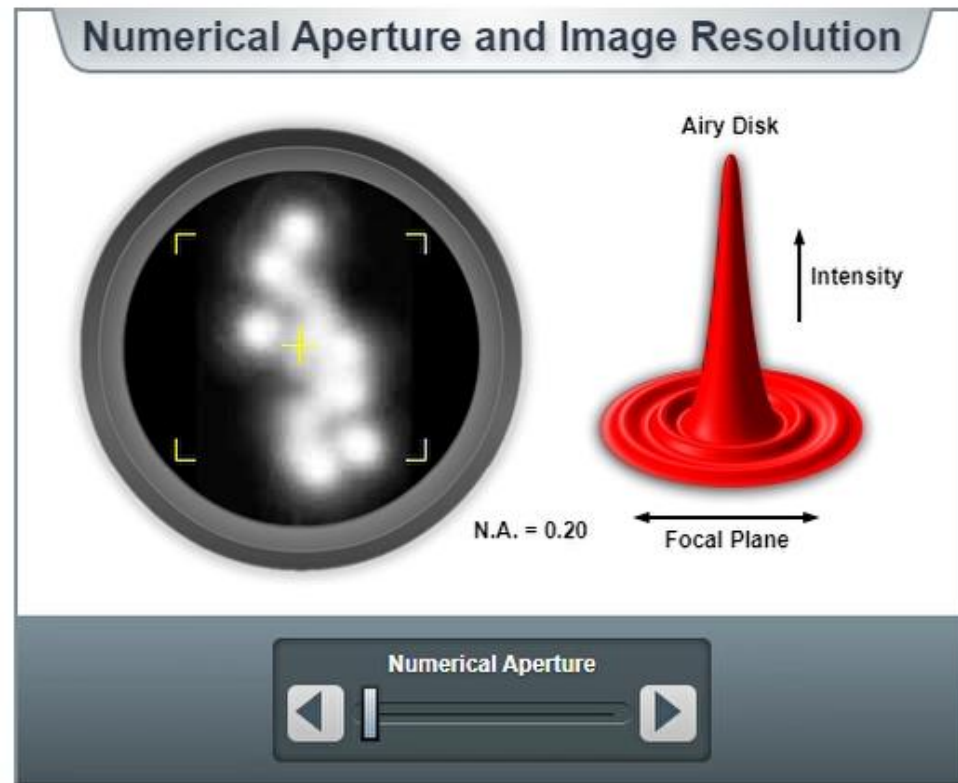
$$D = \frac{1,22\lambda}{2NA}$$



Portanto, quanto maior NA, maior o poder de resolução.



$$D = \frac{1,22\lambda}{2NA}$$

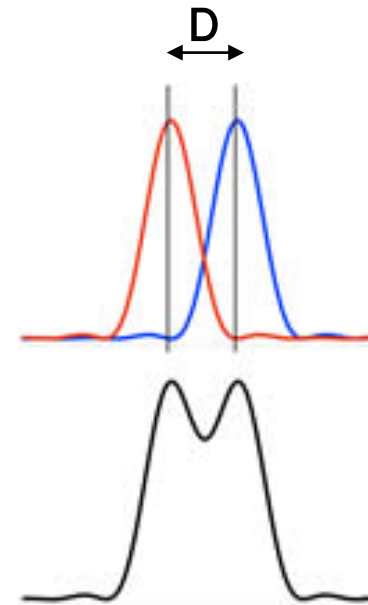


RESOLUÇÃO ESPACIAL – DEPENDENTE DA ESCOLHA DO LASER

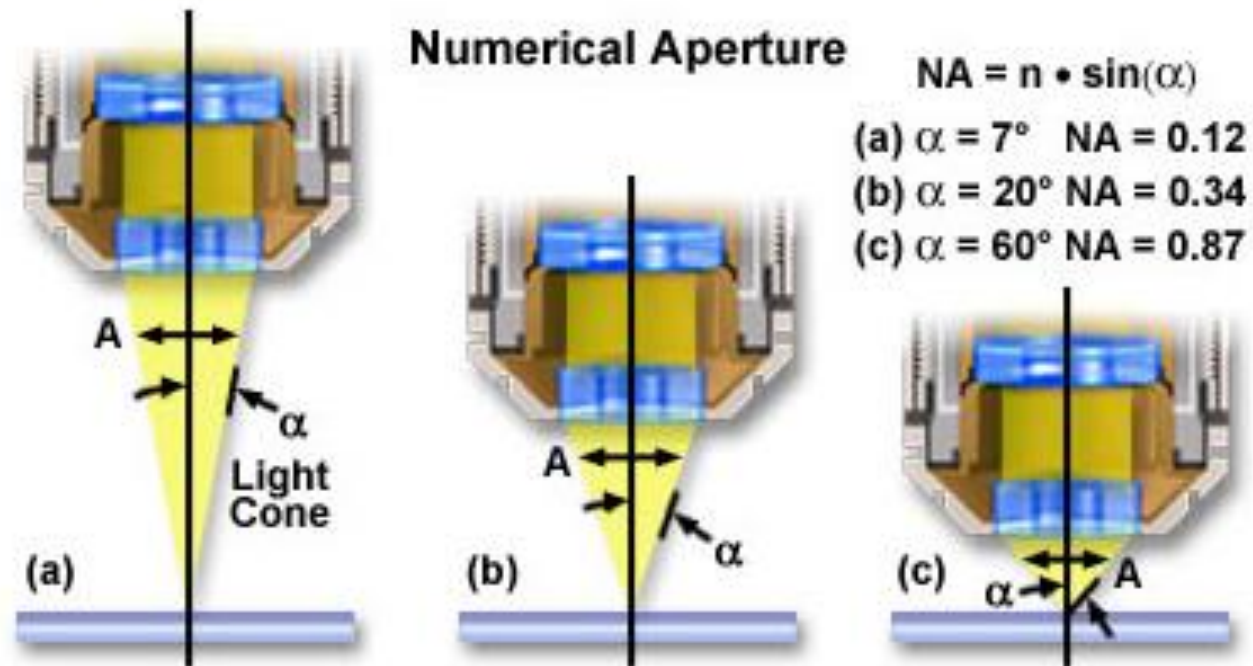
$$D = \frac{1,22\lambda}{2NA}$$

Obj. 100 x 0,90 NA

- $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$
D = 360 nm
- $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$
D = 532 nm



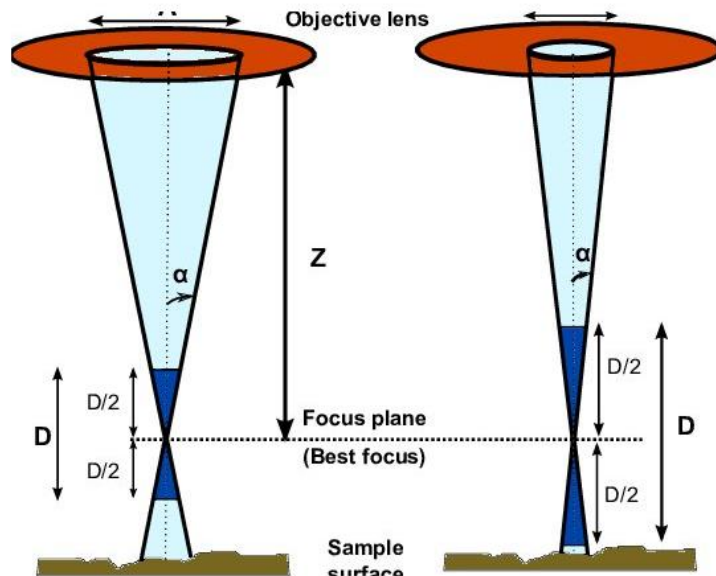
DISTÂNCIA DE TRABALHO (WD)



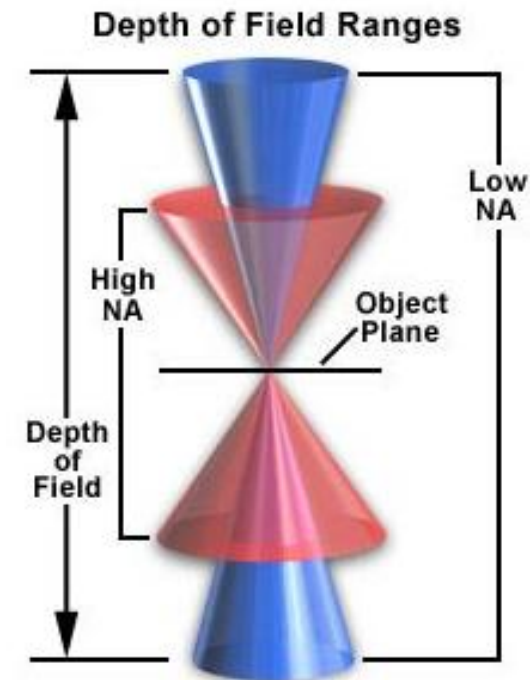
PROFUNDIDADE DE CAMPO

Diferentes NA darão diferentes resoluções axiais

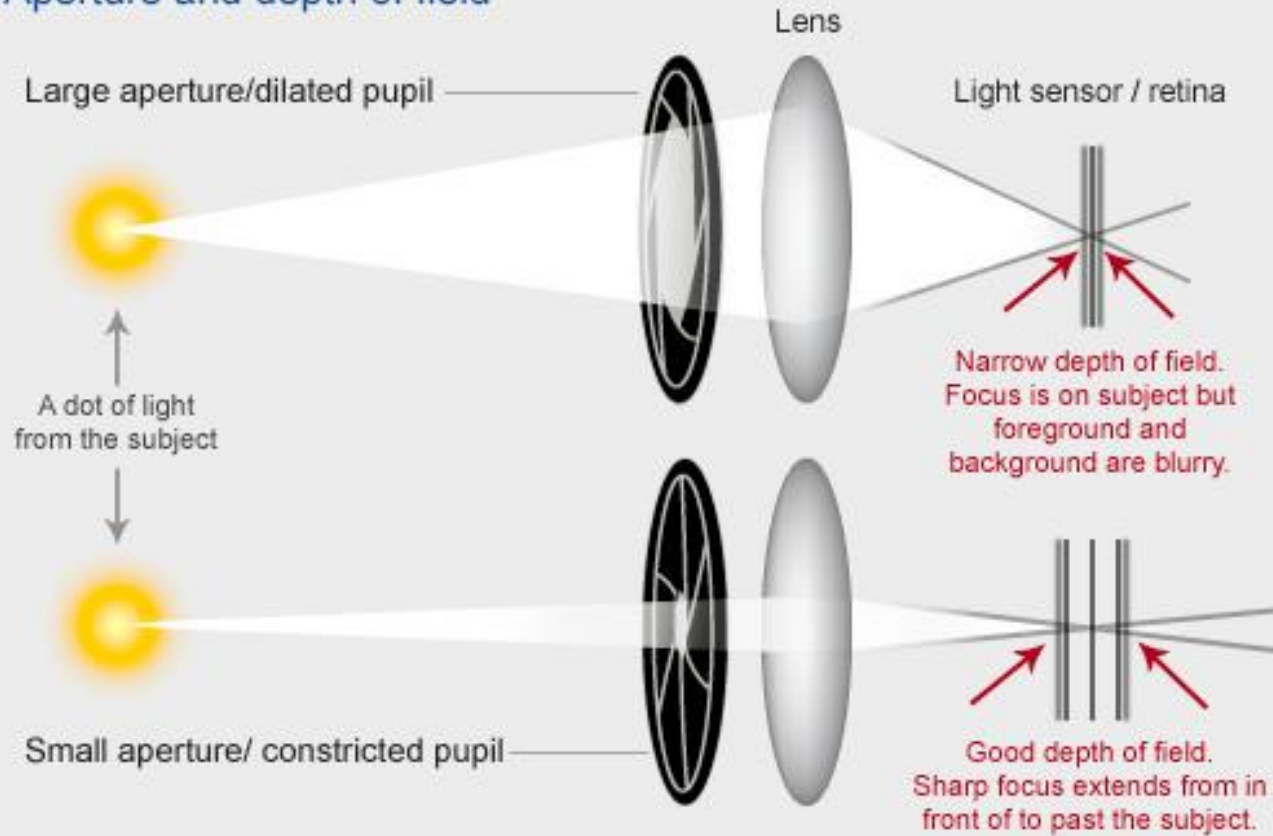
- Cone de luz
- Ponto focal e Plano óptico



A profundidade de campo é medida paralelo ao eixo óptico e depende apenas da NA da lente objetiva.

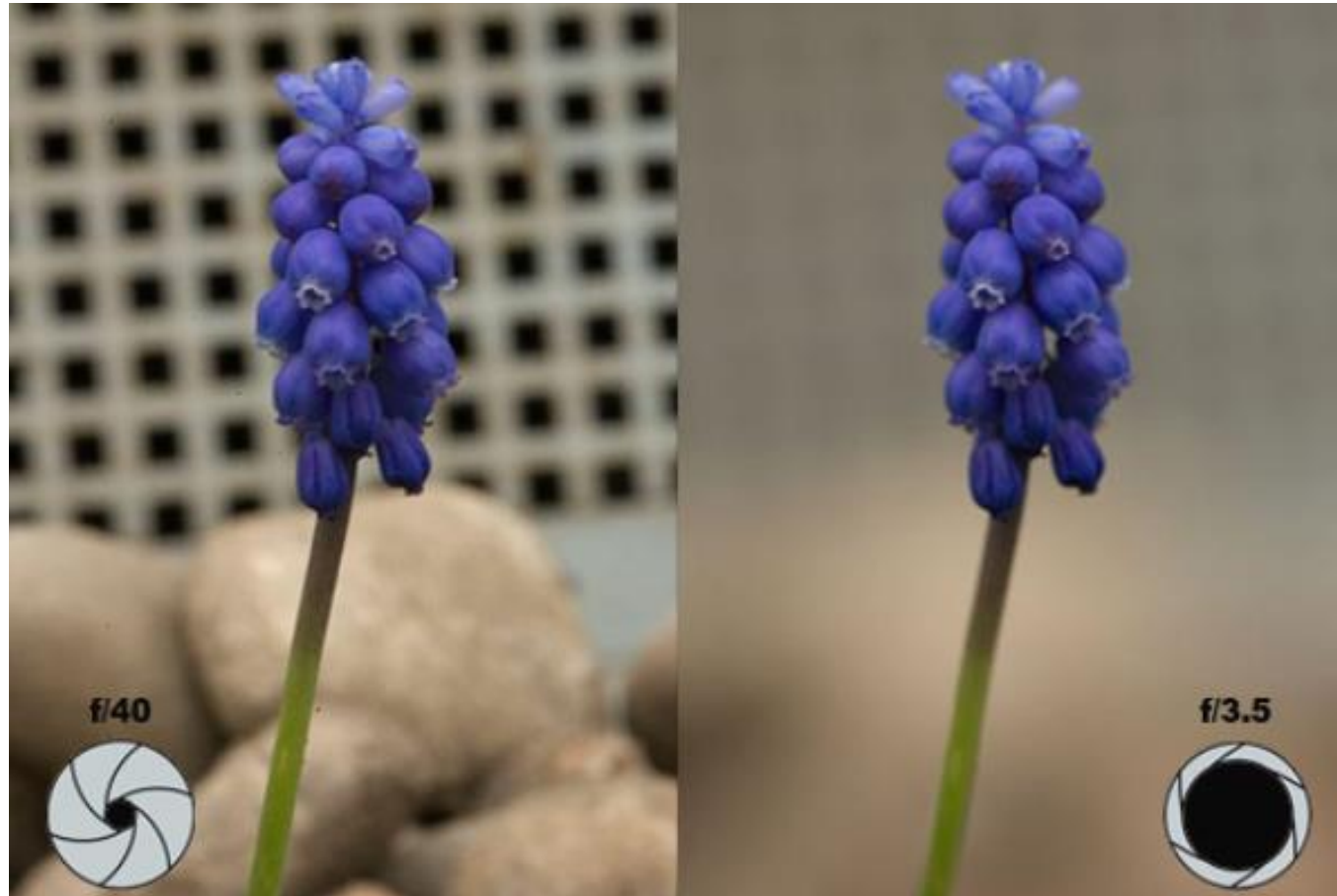


Aperture and depth of field



Importância da abertura numérica da objetiva:

NA pequenos proporcionam uma área focal mais extensa



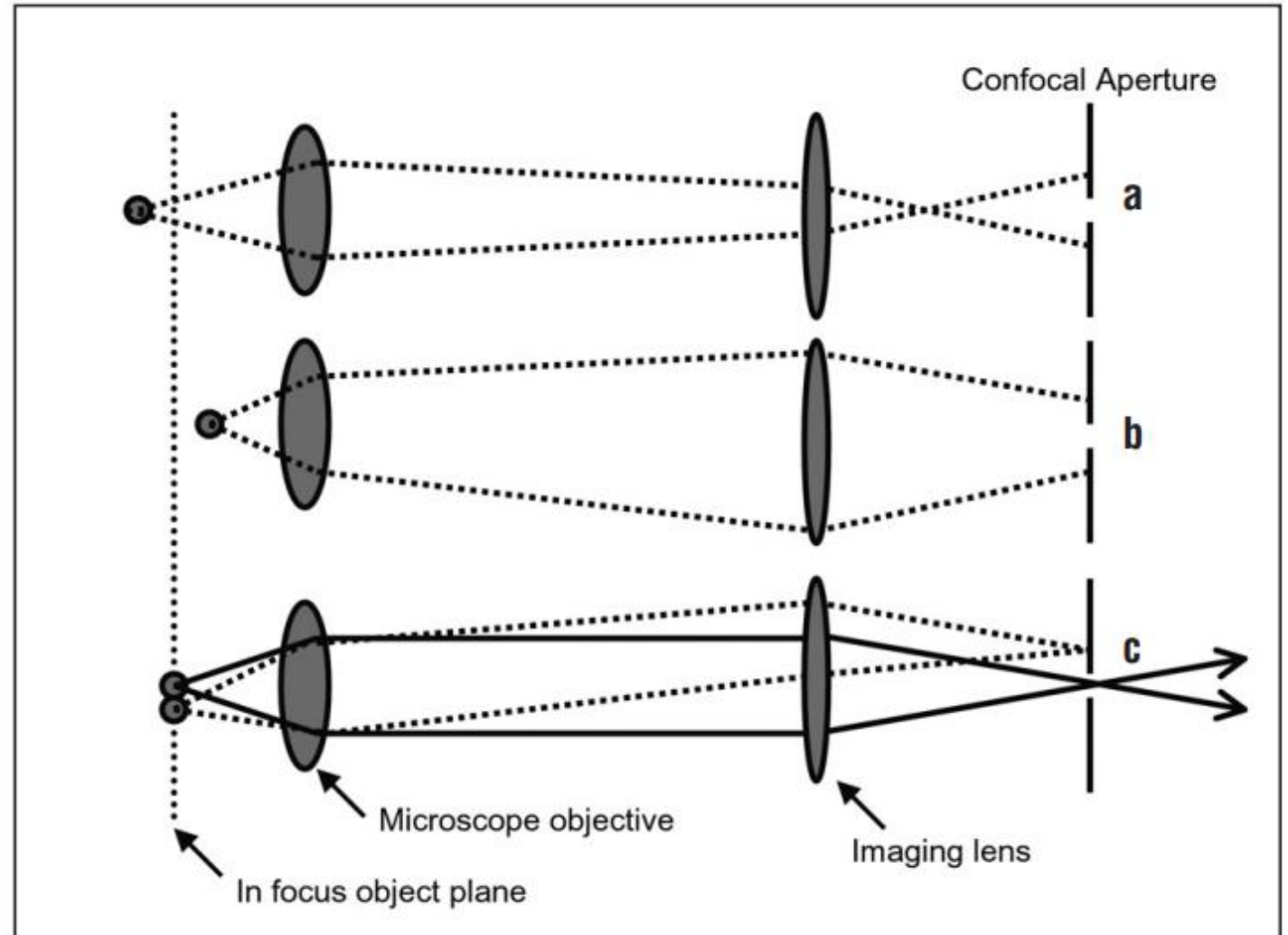
Baixo valor de NA
Maior profundidade de campo
Baixa confocalidade (todos os planos são capturados pelo detector)

Alto valor de NA
Menor profundidade de campo
O plano focal capturado pelo detector é bastante estreito, rejeitando contribuições indesejáveis = **confocalidade**

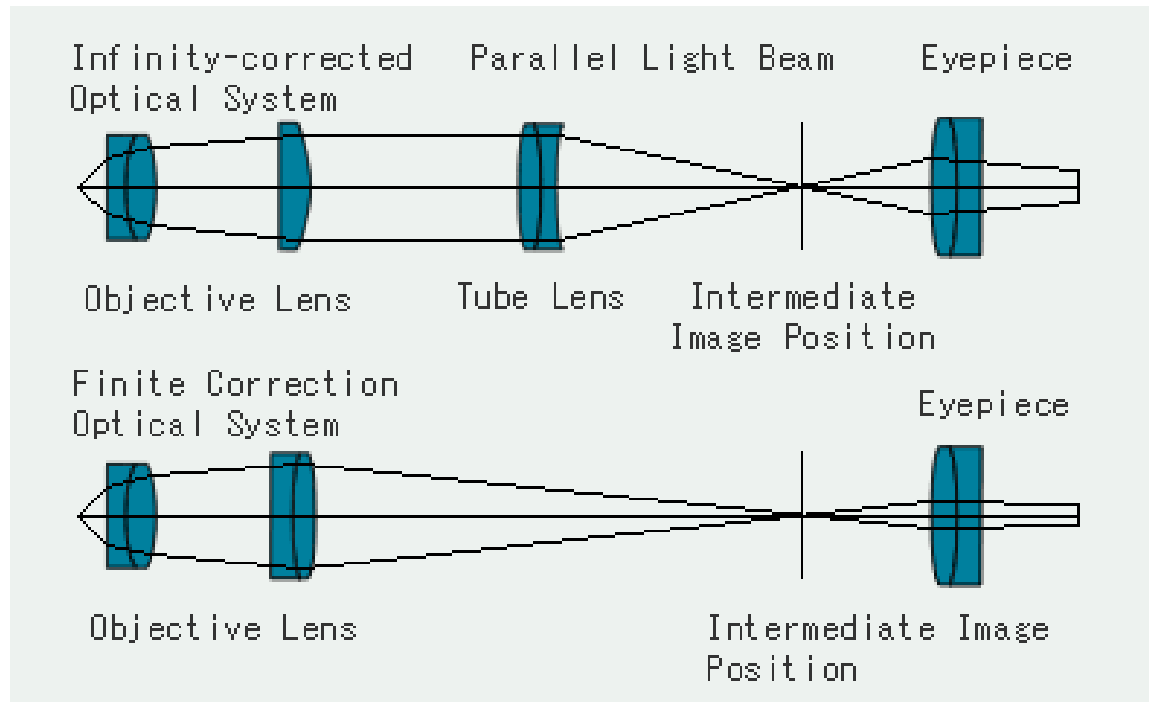
ALTA CONFOCALIDADE

Para melhorar a resolução espacial, os equipamentos podem ser operados na configuração de alta confocalidade - um arranjo óptico que insere um filtro espacial (abertura confocal) no plano da imagem.

A coleta de radiação espalhada é seletiva e não há nenhuma contribuição da vizinhança na radiação coletada.



OBJETIVAS COM CORREÇÃO INFINITA (∞)



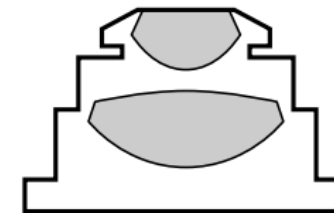
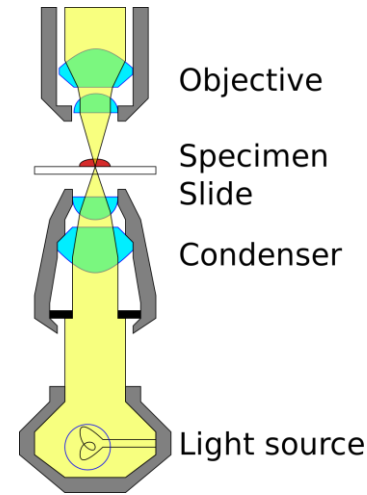
A objetiva não forma a imagem que entra como um feixe paralelo infinito.

Permite a inserção de elementos (polarizadores, iluminadores) entre a objetiva e oculares não afeta a formação de imagem.

CONDENSADORES

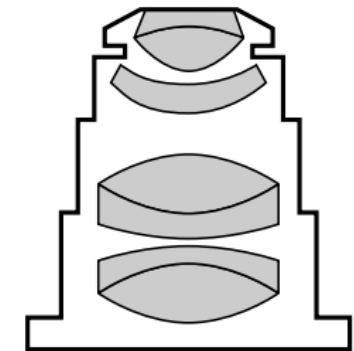
- Presente microscópios de luz transmitida.
- Tem a função de concentrar e focar a luz uniformemente no campo de visão.
- $NA_{obj.} = NA_{condensador}$

Portanto, para lentes de imersão, o condensador também deve estar em contato com o óleo.



Abbe

Mais comum; aberrações podem ser aparentes, mesmo em condensadores de alta performance.



Aplanatic-achromat

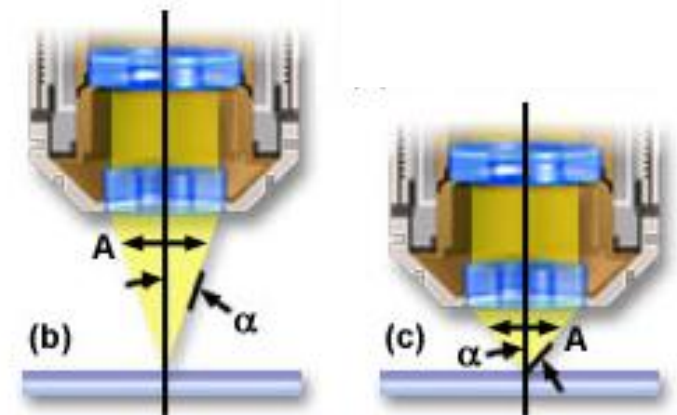
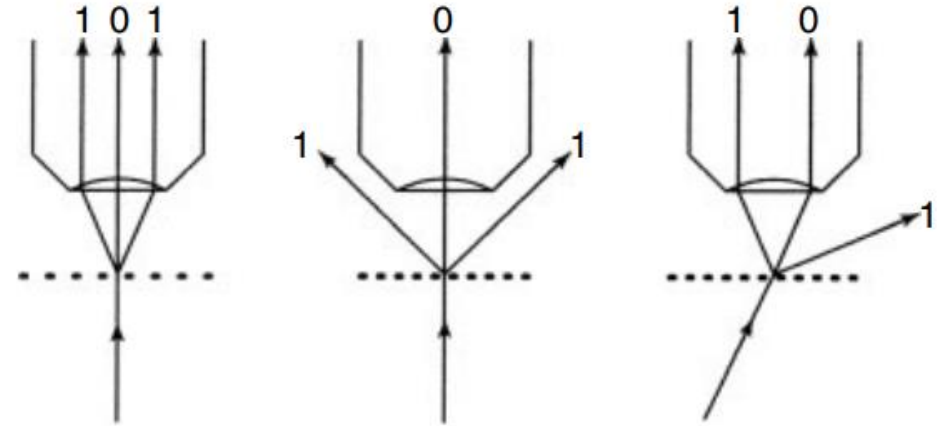
Superior. Correção para aberração esféricas de curvatura de campo. Exibe aberração cromática.

ALGUMAS CONSEQUÊNCIAS DA DIFRAÇÃO

Raios difratados são produzidos quando a luz interage com a amostra. Quanto mais fino os detalhes, maior o ângulo com que os raios são difratados.

Para resolver os detalhes dessa amostra, é necessário capturar os raios e ao menos um dos raios difratados de primeira ordem.

- A qualidade da imagem melhora quanto mais raios difratados são coletados.
- Lentes com menor WD e maior NA são necessários.

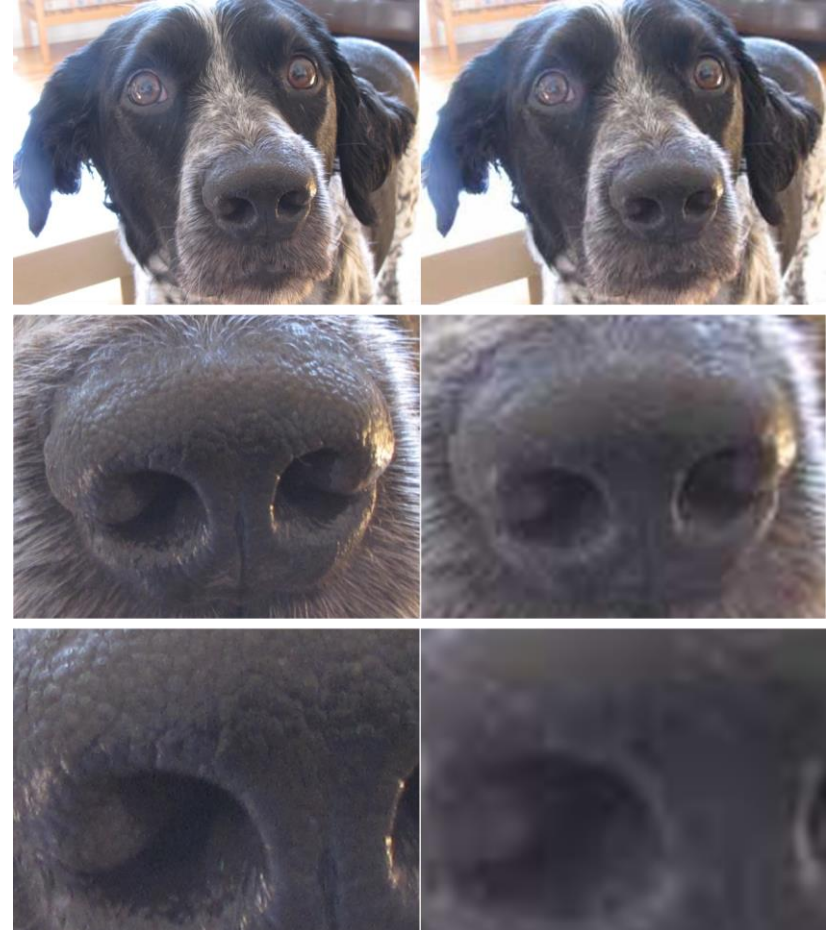


LIMITES NA COMBINAÇÃO DE LENTES OBJETIVAS E OCULARES

$$M_{final} = M_{obj} \times M_{ocul}$$

- A lente ocular não pode ampliar além do limite que a lente obj. pode resolver.
- Para que a magnificação seja realizada em sua forma ótima, M_{final} deverá ser 500 a 1000 vezes maior que a NA da objetiva utilizada.

“Empty Magnification” – imagem borrada



Exemplo

Objetiva 100x/NA 1,4

Ocular 10x

$$M_{final} = 100 \times 10 = 1000$$

$$\frac{1000}{1,4} = \sim 714$$



Ocular 20x

$$M_{final} = 100 \times 20 = 2000$$

$$\frac{2000}{1,4} = \sim 1429$$

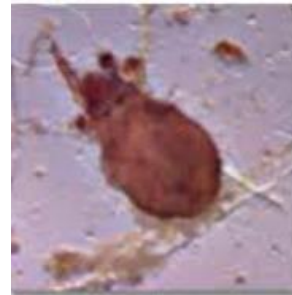


TABLE 4-1. Characteristics of Selected Objective Lenses^a

M	Type	Medium (n)	WD (mm)	NA	d_{\min} (μm)	DOF (μm)	B
5	Achromat	1	9.9	0.12	2.80	38.19	0.1
10	Achromat	1	4.4	0.25	1.34	8.80	0.4
20	Achromat	1	0.53	0.45	0.75	2.72	1.0
25	Fluorite	1.515	0.21	0.8	0.42	1.30	6.6
40	Fluorite	1	0.5	0.75	0.45	0.98	2.0
40	Fluorite	1.515	0.2	1.3	0.26	0.49	17.9
60	Apochromat	1	0.15	0.95	0.35	0.61	2.3
60	Apochromat	1.515	0.09	1.4	0.24	0.43	10.7
100	Apochromat	1.515	0.09	1.4	0.24	0.43	3.8

M = magnificação;

n = índice de refração

wd = distância de trabalho

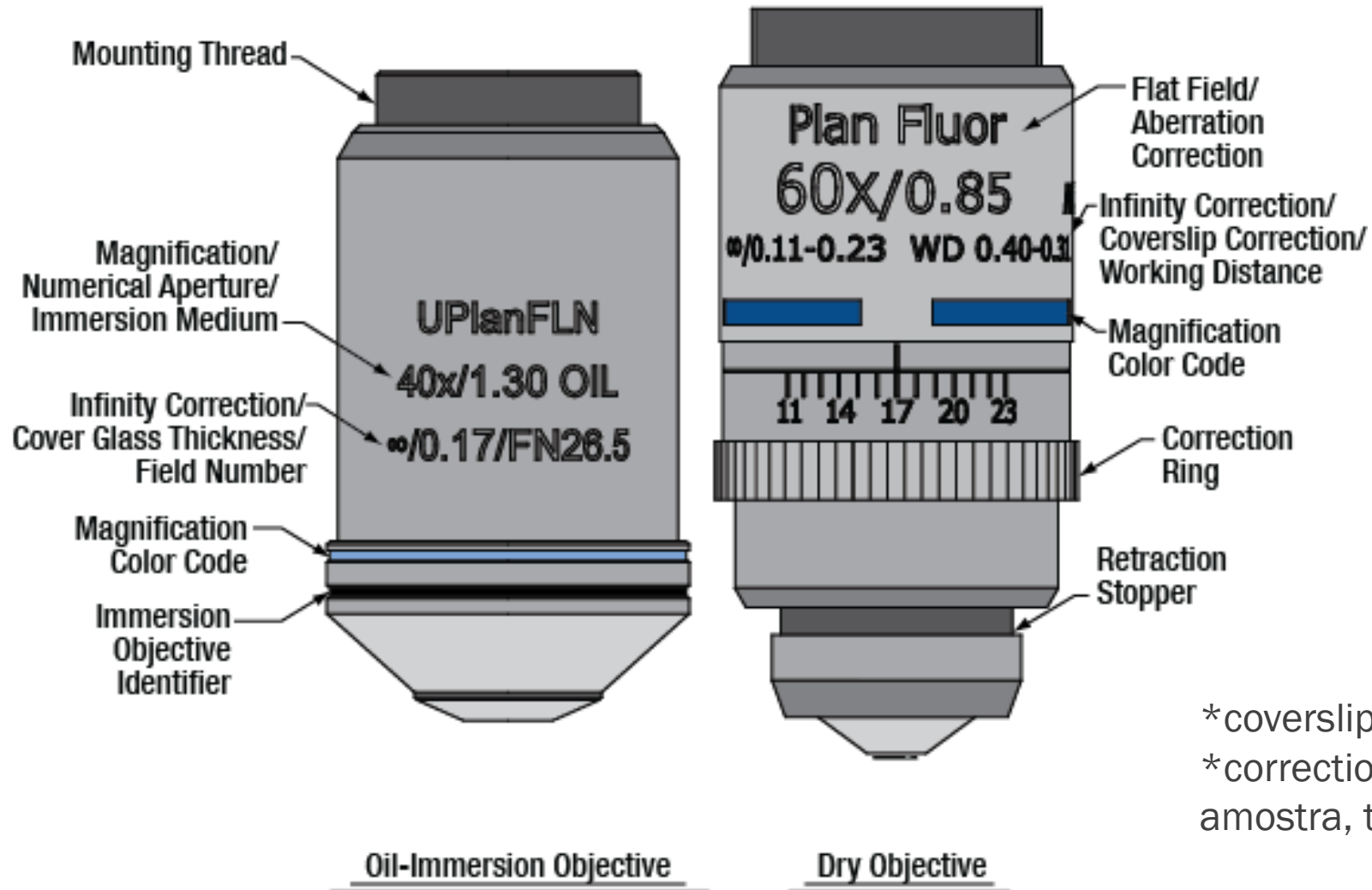
NA = abertura numérica

d_{\min} = distância de resol.

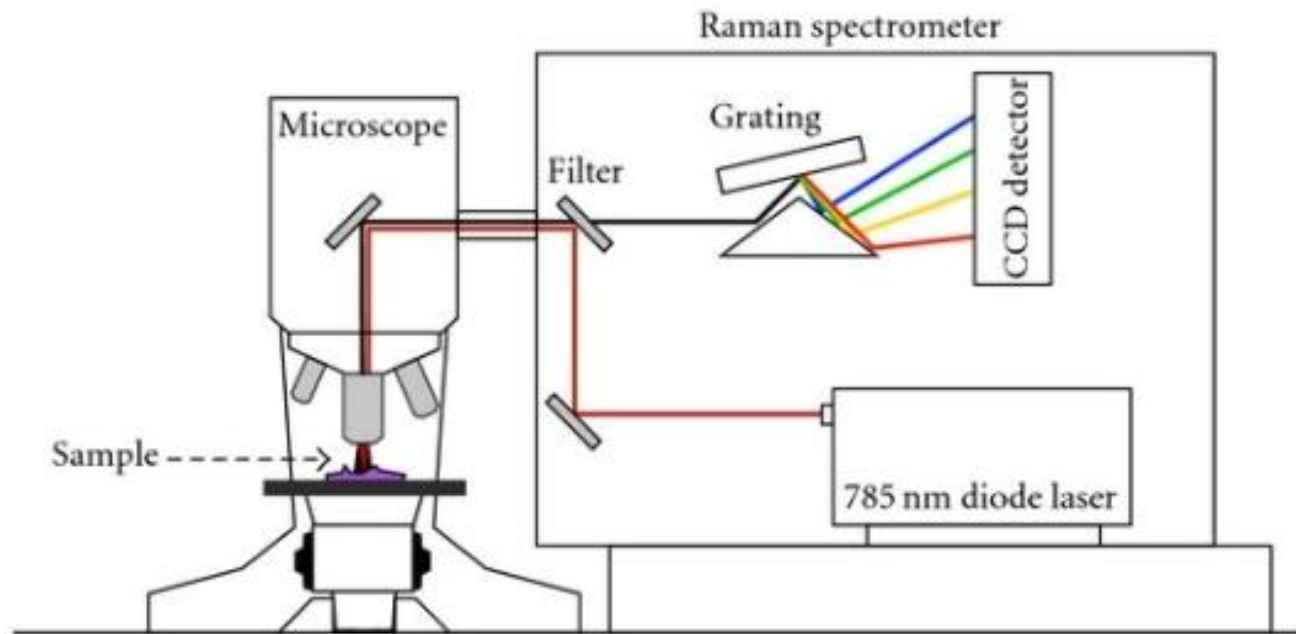
DOF = profundidade de campo

B = brilho (relação entre a abertura numérica e a magnificação)

Objective Identification



*coverslip correction - aberrações
*correction ring – espessura da amostra, temperatura etc.



ESPECTROSCOPIA RAMAN – ASPECTOS GERAIS

Fenômenos associados à interação da radiação com a matéria:

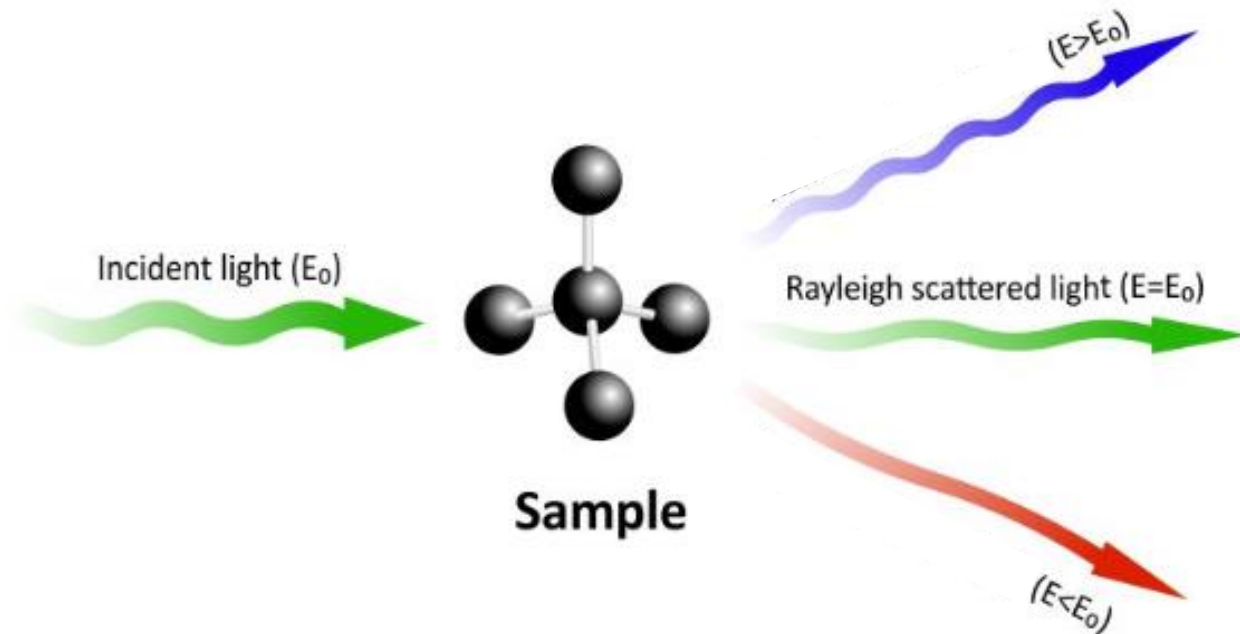
- Absorção
- Emissão
- Dispersão (espalhamento)

Dispersão sem alteração de energia:

Espalhamento Rayleigh

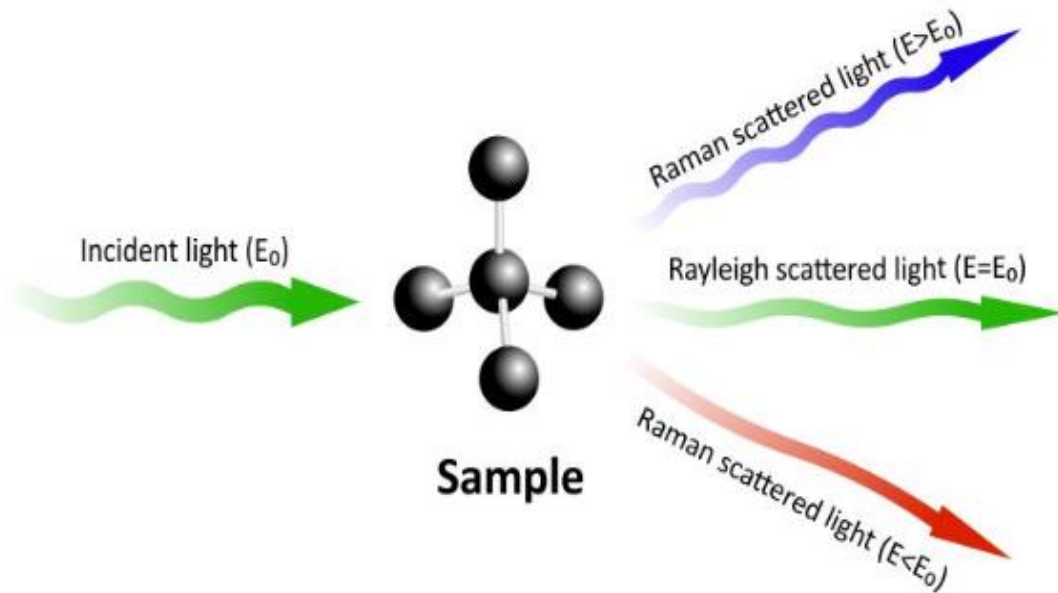
Dispersão com alteração de energia:

Espalhamento Inelástico



ESPECTROSCOPIA RAMAN – ASPECTOS GERAIS

Espalhamento inelástico



Previsto teoricamente pelo austríaco Adolf Smekal em 1923

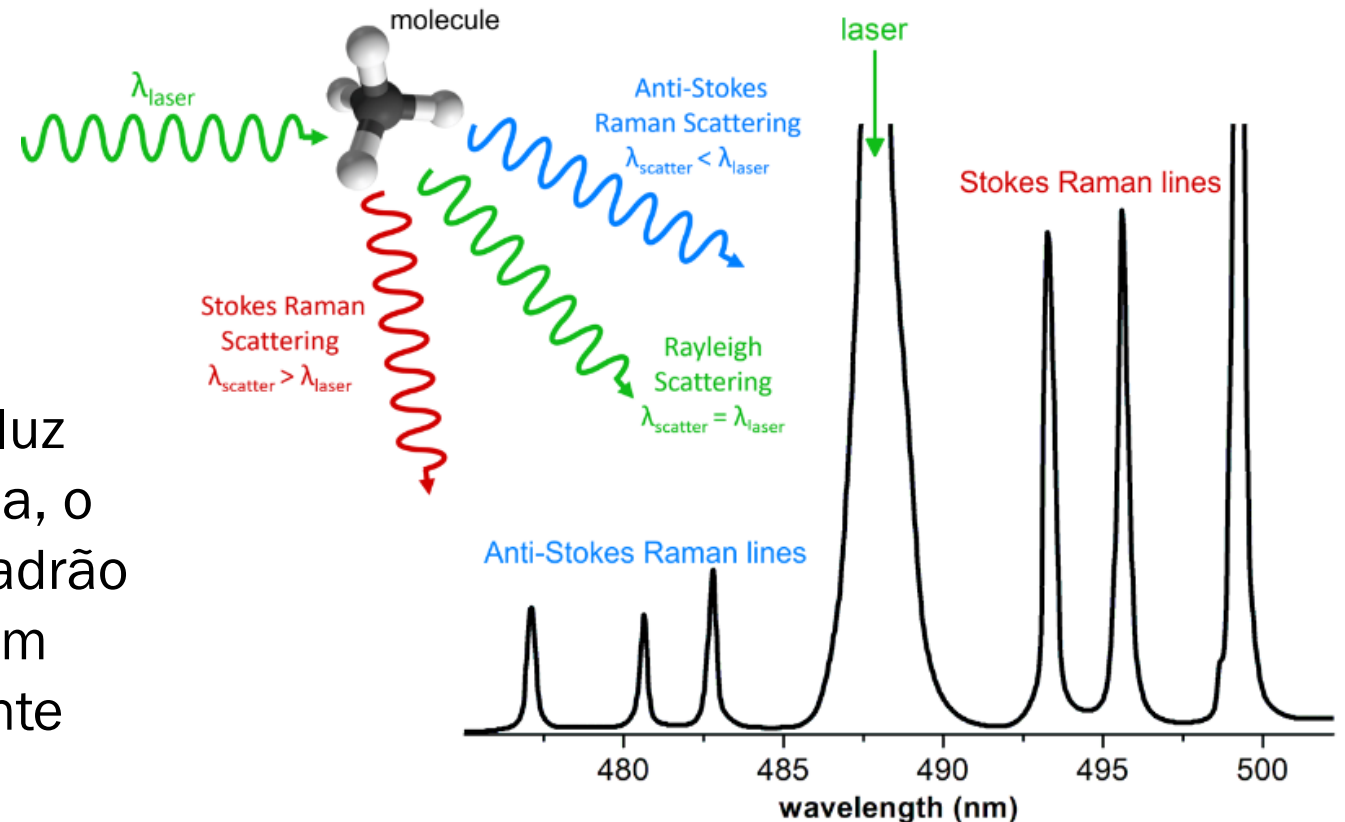


Descoberto experimentalmente por Chandrasekhara V. Raman e K.S. Krishnan em 1928
Prêmio Nobel



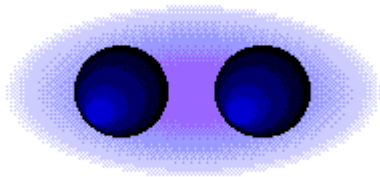
ESPECTROSCOPIA RAMAN – ASPECTOS GERAIS

Espalhamento Raman

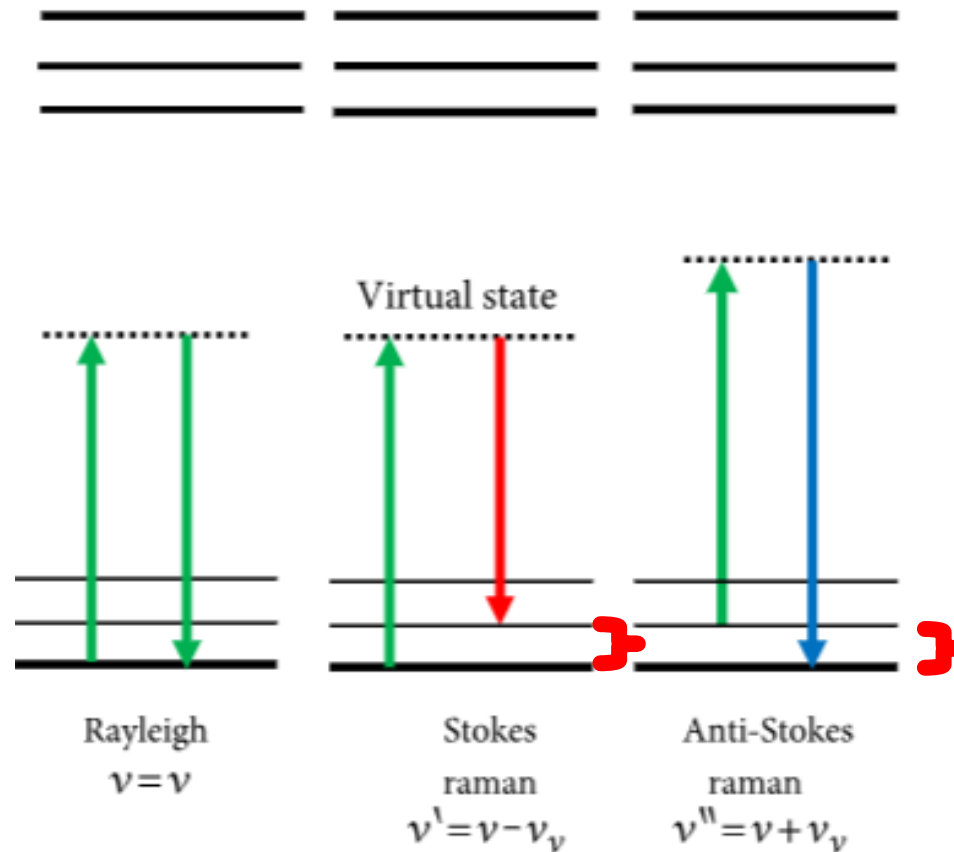


A descoberta de Raman consistiu na observação de que quando um feixe de luz monocromática de frequência ν_0 é usada, o espectro da luz espalhada mostra um padrão de linhas com frequências deslocadas em relação à frequência da radiação incidente (**espectro Raman**)

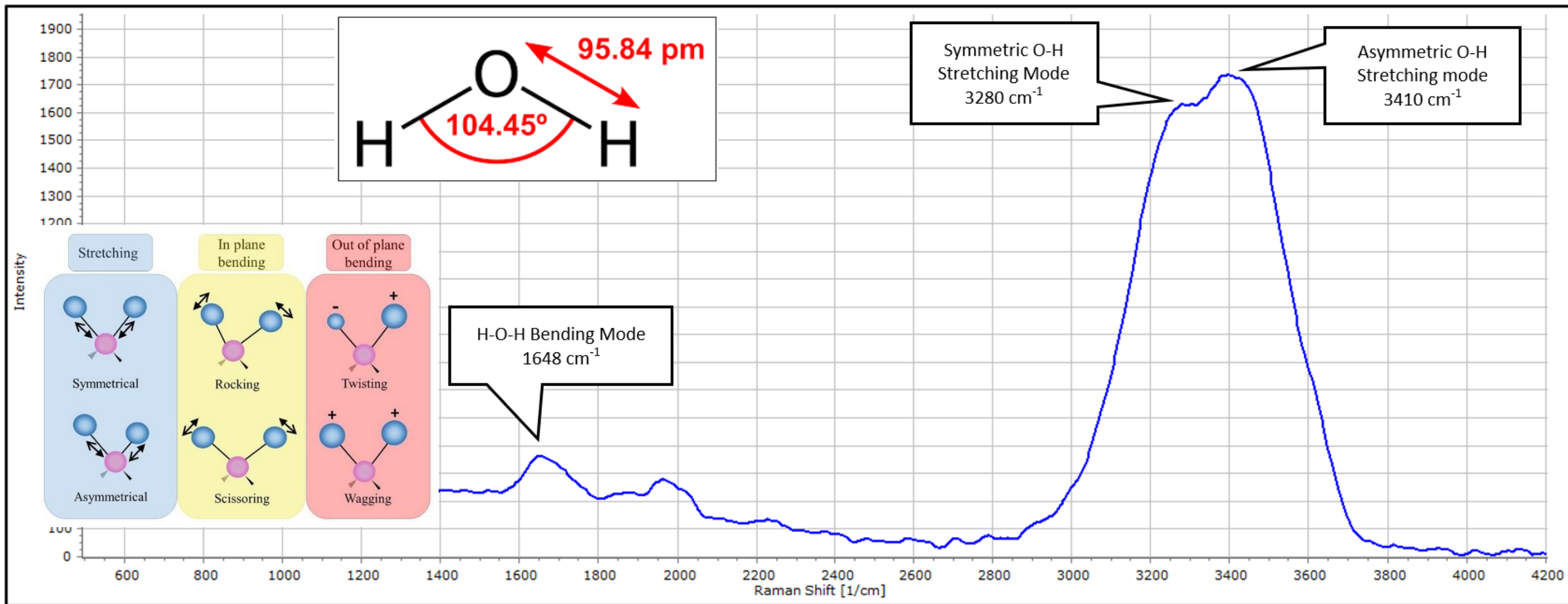
ESPECTROSCOPIA RAMAN – ASPECTOS GERAIS



A espectroscopia Raman se baseia na mudança de polarizabilidade de uma molécula em certas frequências nas quais ela pode espalhar radiação.



As diferenças de energia ($E_s - E_0$) correspondem às energias de transições vibracionais



As transições vibracionais são características dos modos normais de vibração da molécula

*Stokes

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

O grande interesse na espectroscopia Raman como técnica de caracterização ocorreu a partir da década de 1960 devido ao surgimento do laser (Dr. Sérgio P. S. Porto).

*Os primeiros microscópios Raman de alta luminosidade, no entanto, só começaram a ser comercializados na década de 1990 – baixa manutenção, facilidade de operação e inúmeras possibilidades de aplicação

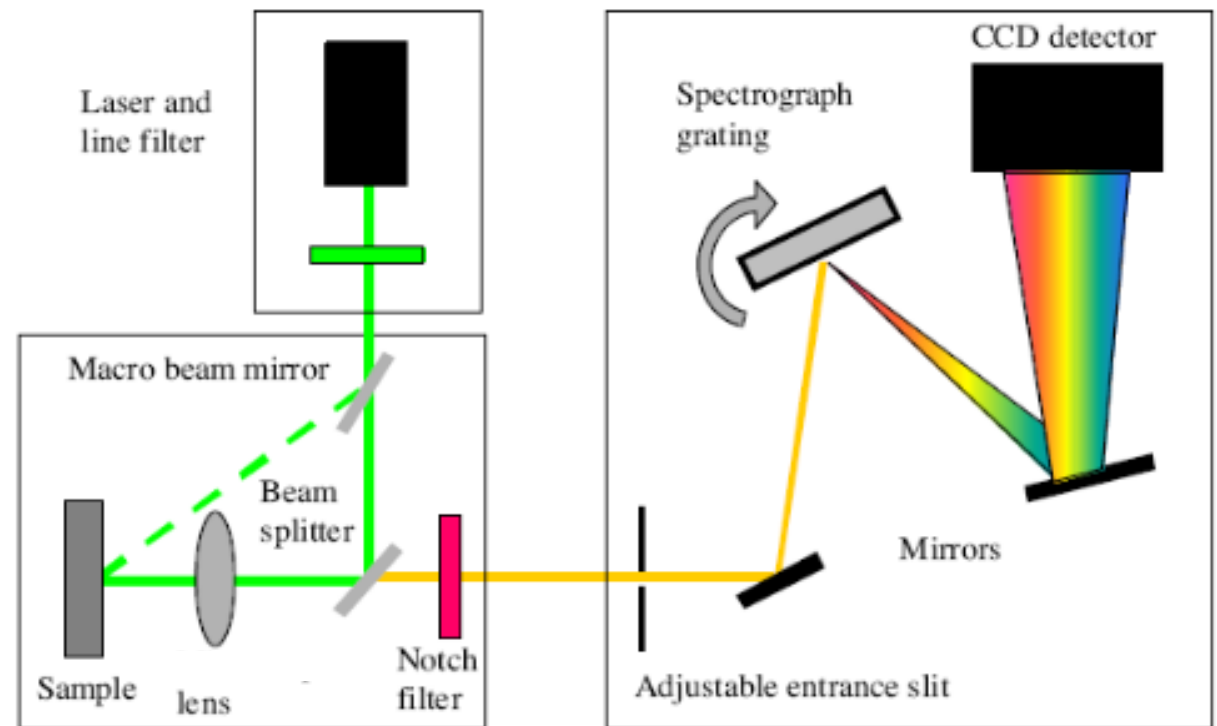
CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

A intensidade de uma banda Raman depende das características do equipamento (eficiência ótica), da quarta potência da radiação espalhada, da intensidade da radiação excitante (I_0), do número de espalhadores (N) e da polarizabilidade (S):

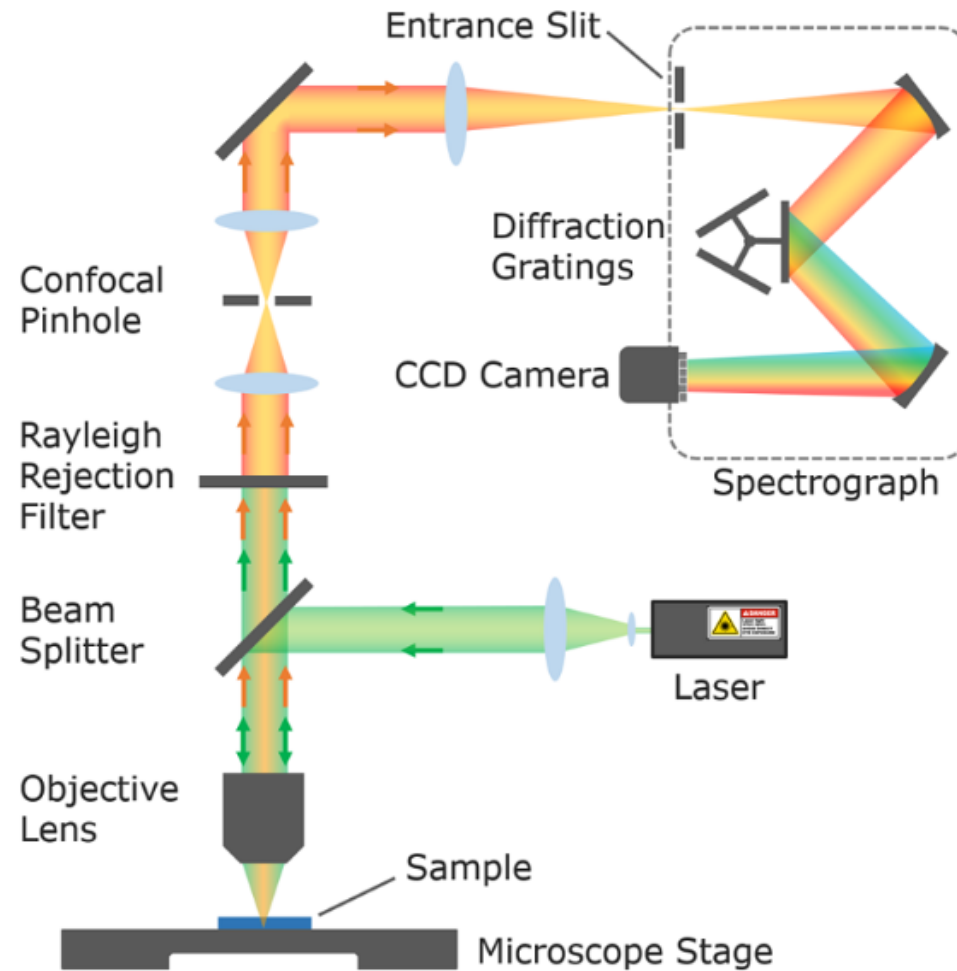
$$I_R = \text{const.} \cdot (\nu_0 - \nu_i)^4 N \cdot I_0 \cdot B^{-1} \cdot S \cdot \nu_i^{-1}$$

Cerca de 1 a cada 10^8 fótons são espalhados inelasticamente

ESPECTRÔMETRO RAMAN CONVENCIONAL



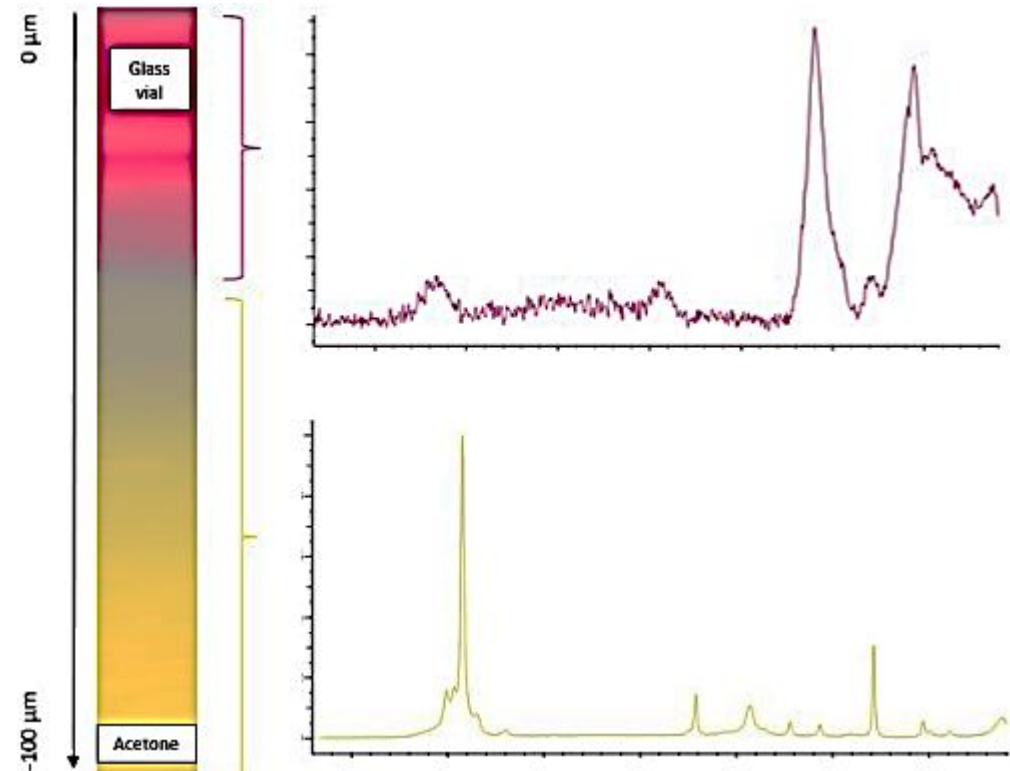
MICROSCÓPIO RAMAN DISPERSIVO



ALTA CONFOCALIDADE

Uma das principais vantagens do acoplamento do espectrômetro Raman ao microscópio óptico.

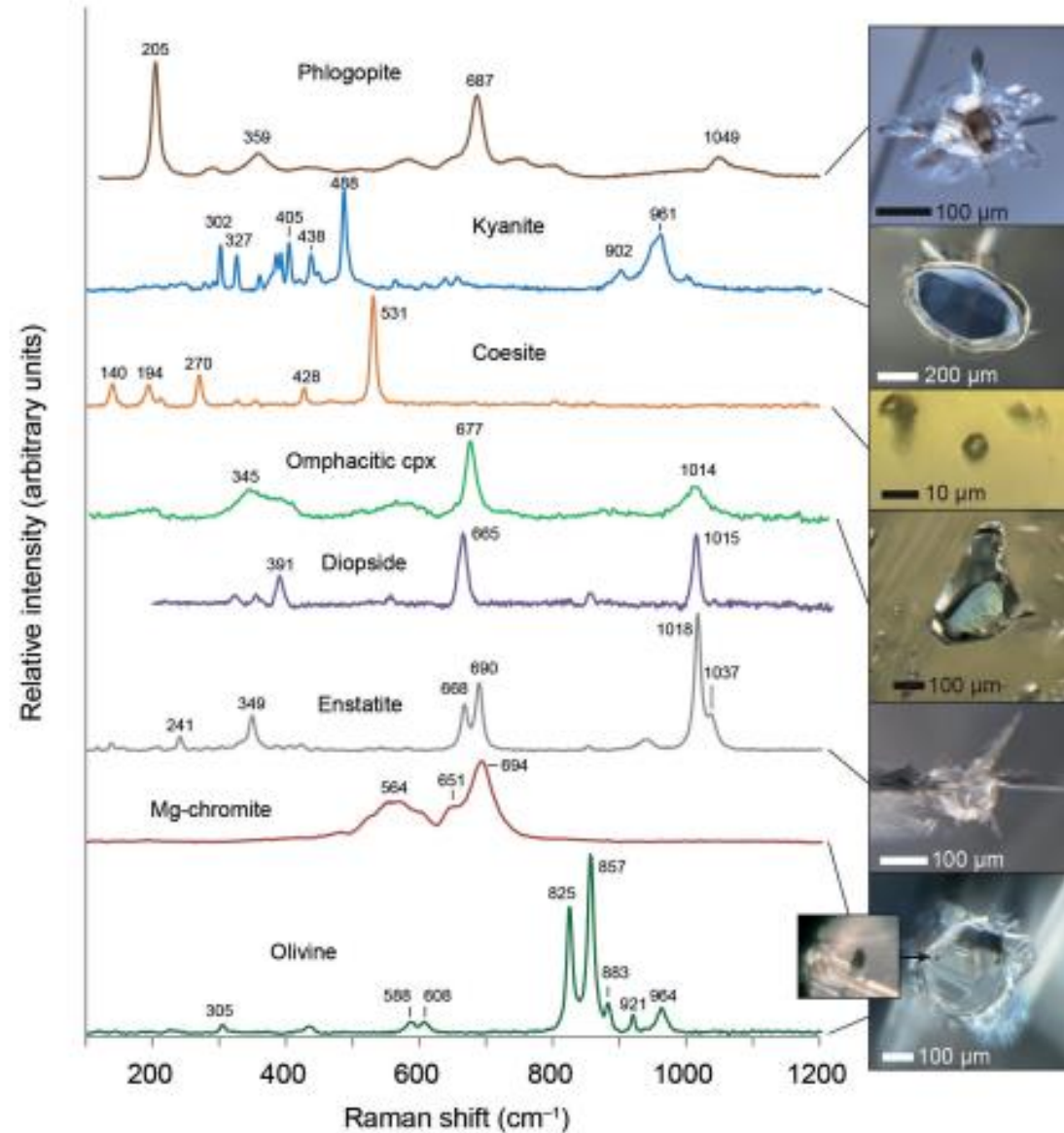
O sinal analítico do Raman será mais intenso precisamente na região focal. Isso permite obter espectros de substâncias dentro de frascos, sacos, simplesmente focando o laser no interior de um objeto.

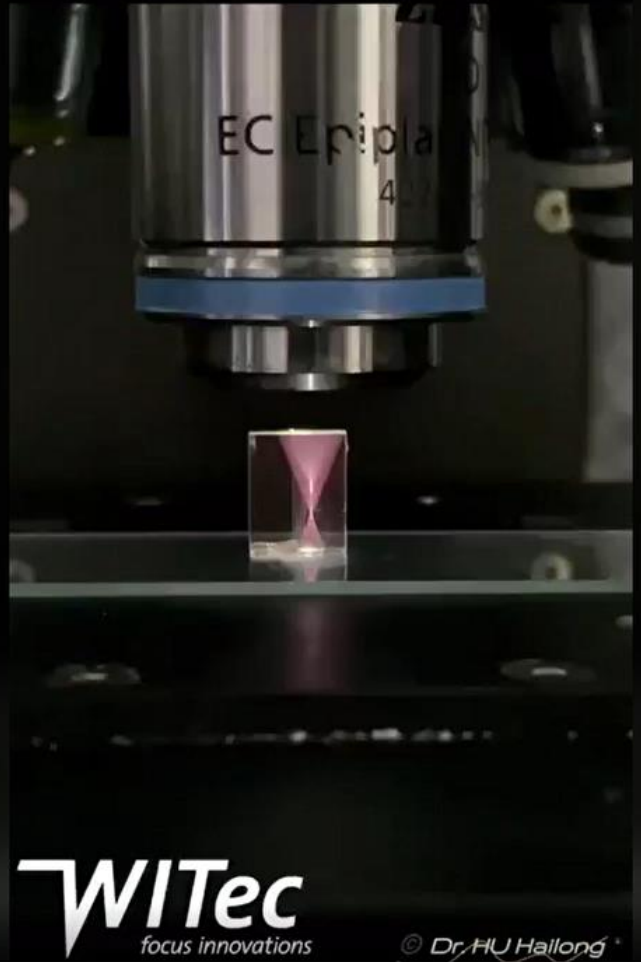


ALTA CONFOCALIDADE

Raman Identification of Inclusions in Diamond

Reviews in Mineralogy & Geochemistry
Vol. 88 pp. 451-474, 2022
Copyright © Mineralogical Society of America





WITec
focus innovations

© Dr. HU Hallong



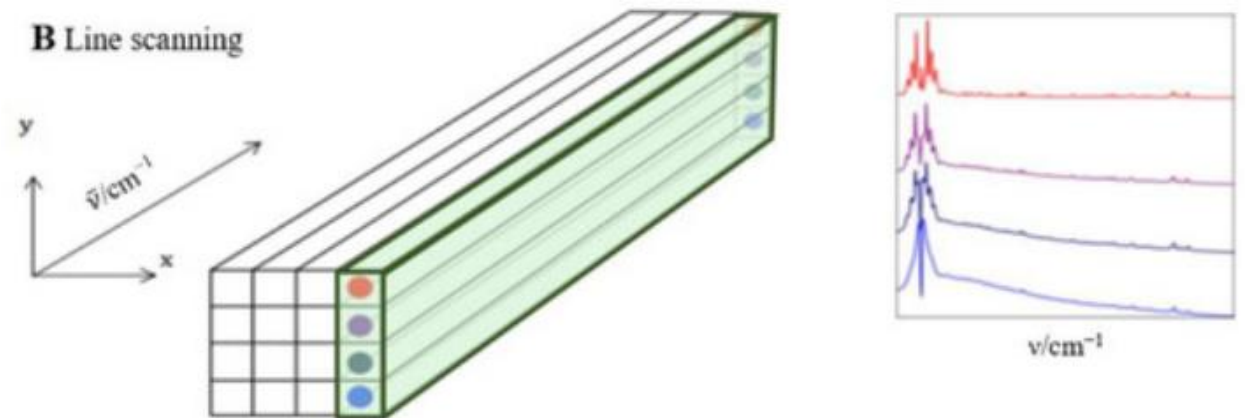
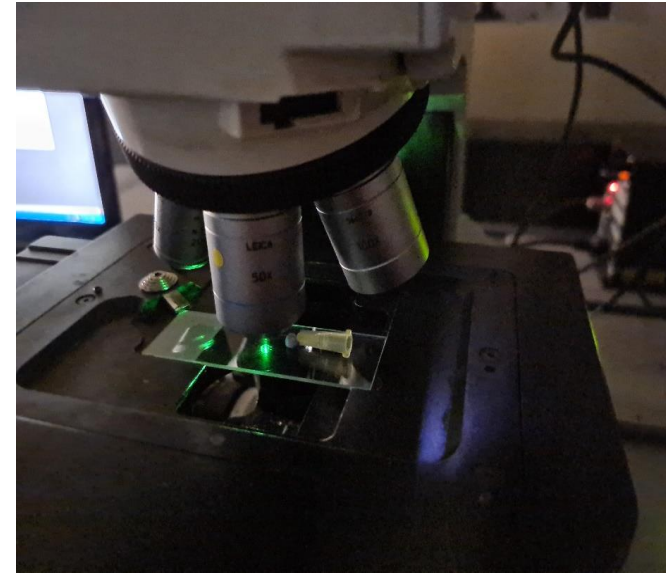
0:00



IMAGEAMENTO RAMAN

A microscopia Raman permite a obtenção de mapas químicos a partir da obtenção de cubos de dados (data hypercube).

Os dados podem ser representados em uma figura de 3 dimensões: **coordenadas espaciais (x,y)**, que correspondem às coordenadas dos pixels; e a dimensão λ (cm^{-1}) que corresponde ao **espectro Raman** obtido para cada pixel.



IMAGEAMENTO RAMAN

Amostra da carnação de uma escultura de um altar, no contexto do barroco mineiro (bens culturais)

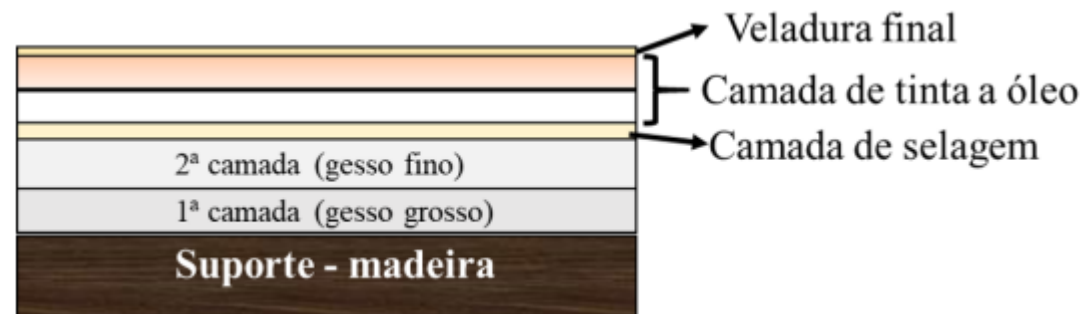
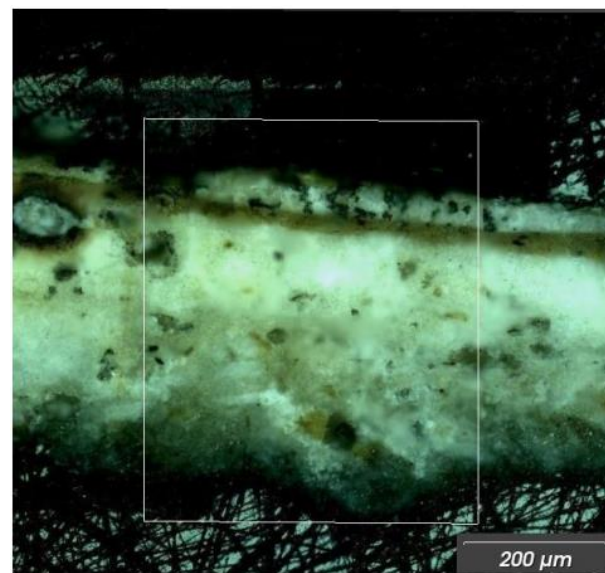
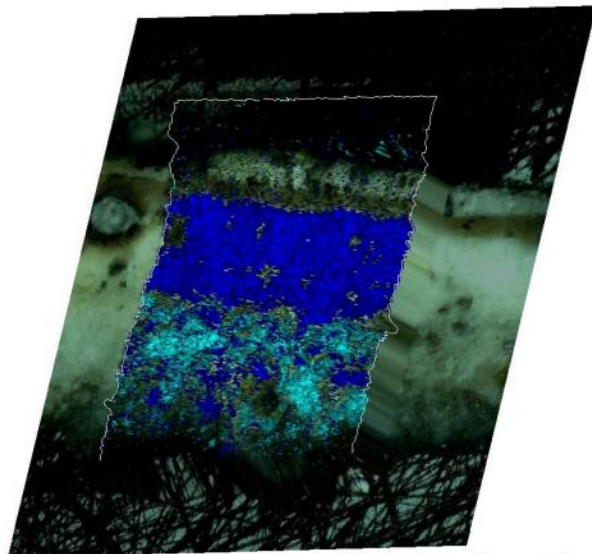


Figura 1.3: Altar-mor da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas, MG.



IMAGEAMENTO RAMAN

~600 μm x 400 μm



Gesso fino

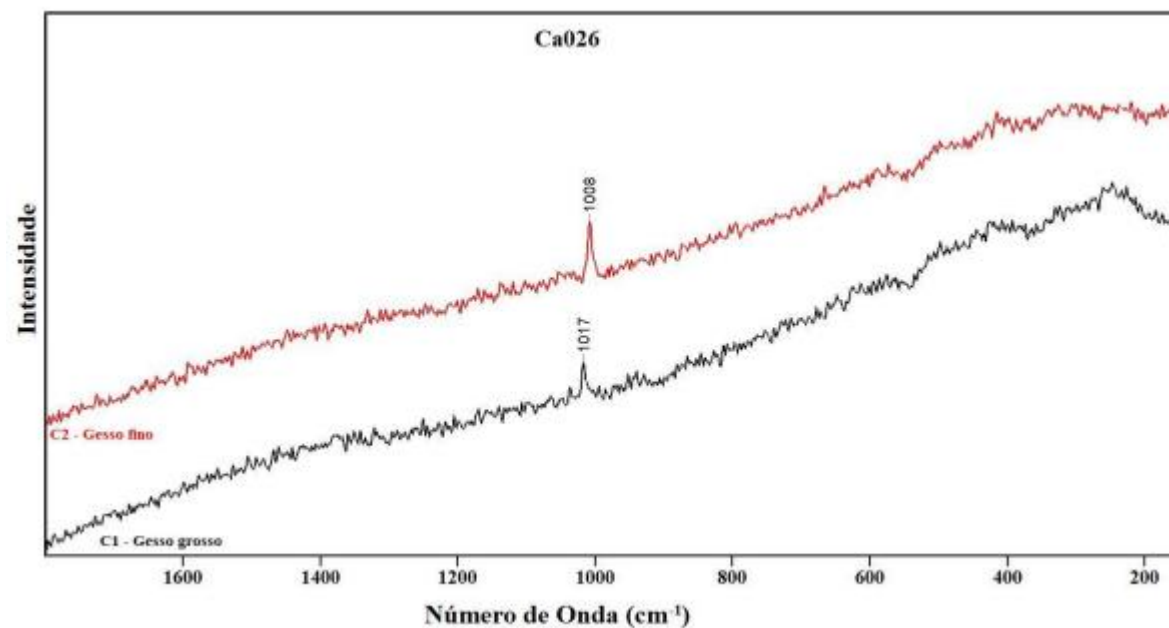
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Azul claro

Gesso grosso

CaSO_4 anidro

Azul escuro

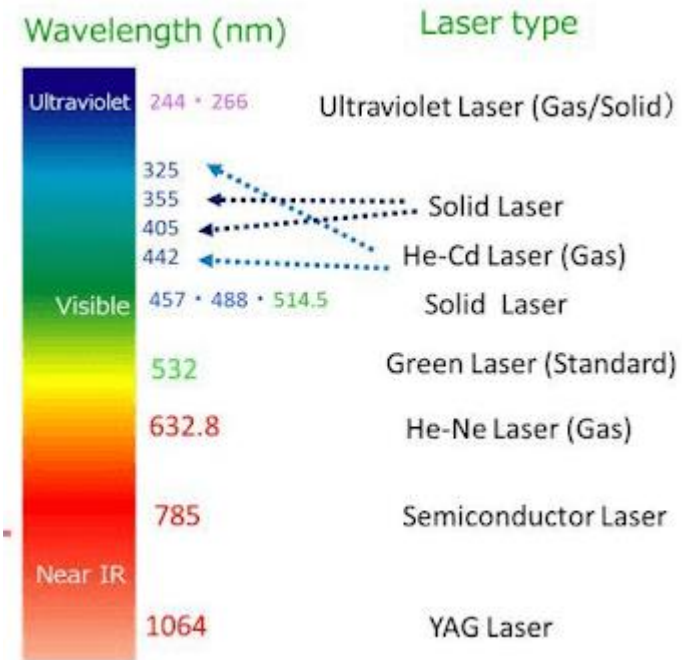
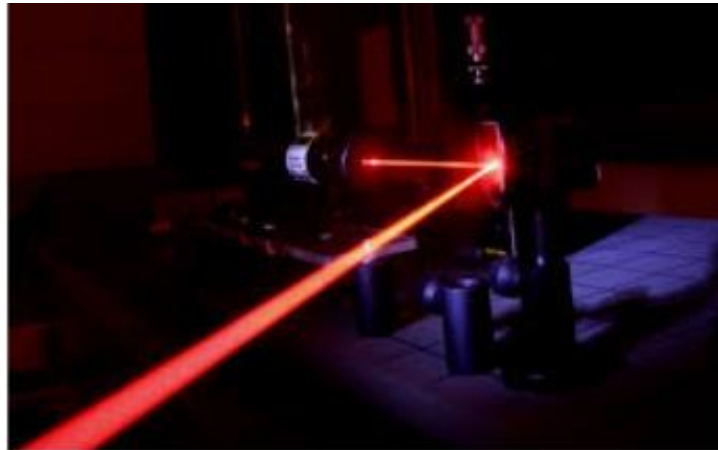


FONTES DE EXCITAÇÃO – LASER

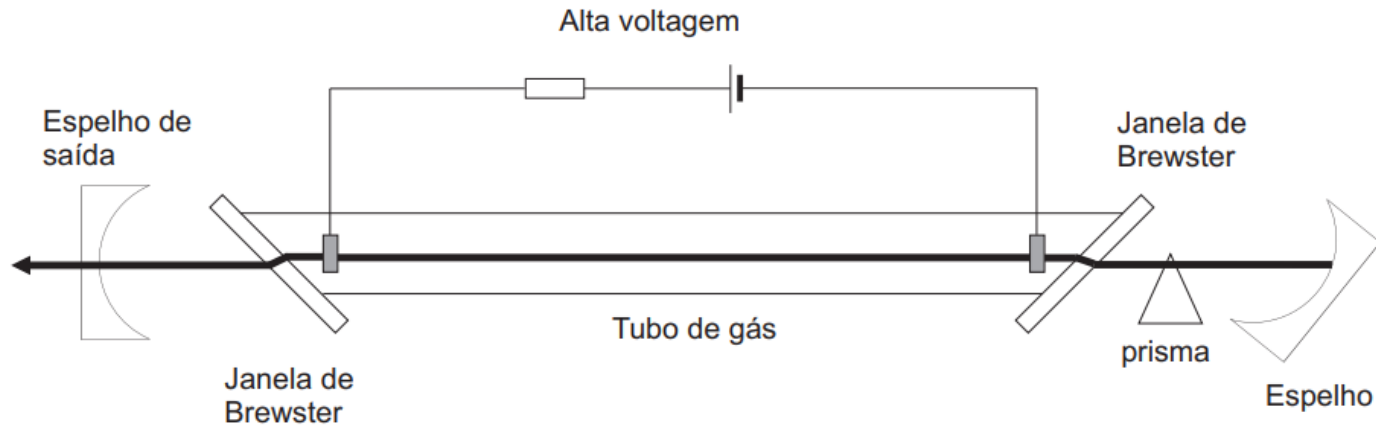
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Fornece excitação monocromática com linhas extras de baixa potência.

Dependendo da sua composição, possibilita a excitação em toda a região do visível, UV e infravermelho próximo.



LASER BASEADO EM GASES IÔNICOS



Fótons são gerados pela mistura de gases submetida a alta voltagem para produzir plasma (exemplo: Ar^+ e Kr^+).

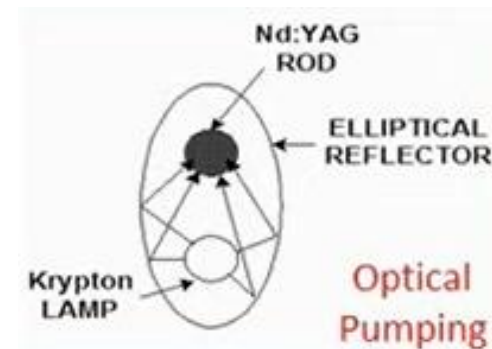
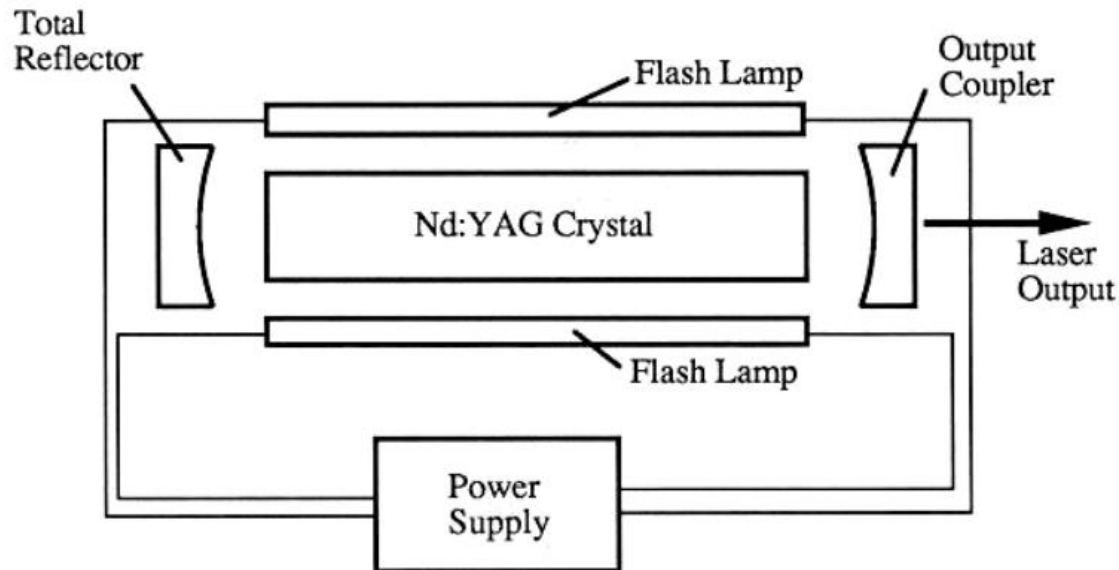
Janelas de Brewster fecham o tubo - angulação promove o laser linearmente polarizado.

Cavidade ressonante: dois espelhos (um de saída semitransparente e outro altamente reflexivo) - efeito cascata.

O feixe emerge no espelho de saída. De acordo com a posição do prisma inserido, um feixe de um único comprimento de onda é selecionado.



LASER DE ESTADO SÓLIDO



Nd: YAG – composto de ítrio e alumínio. Uma classe mineral de fórmula $Y_3Al_5O_{12}$, dopada com neodímio (Nd).

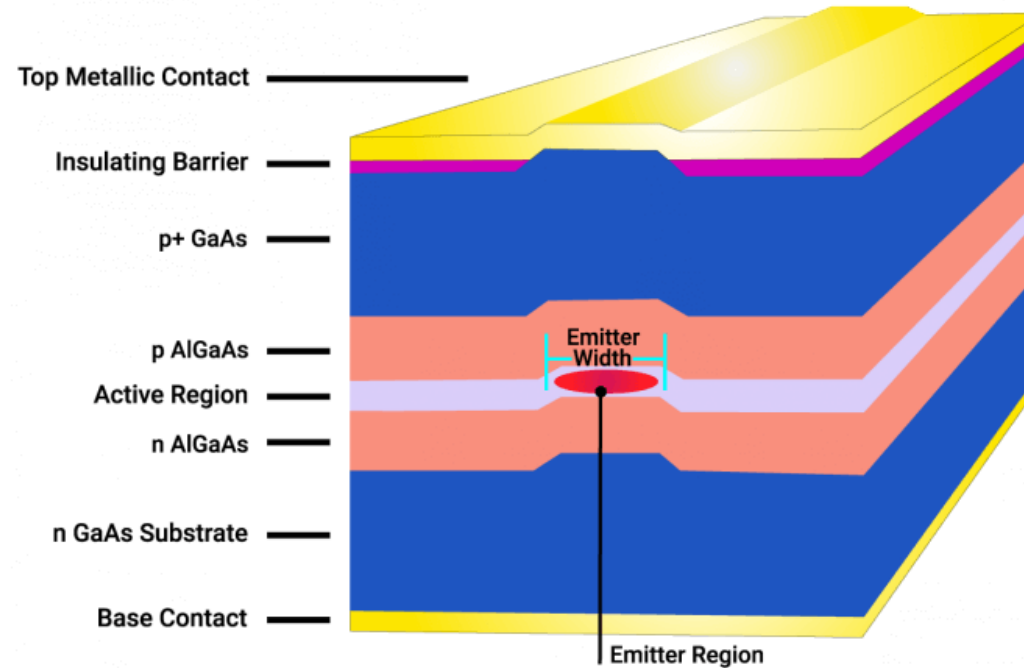
O YAG funciona como uma matriz sólida para os íons Nd^{3+} , que são responsáveis pela emissão da radiação laser.

A emissão é estimulada por uma fonte luminosa (por exemplo, lâmpada de arco de Kr, lasers de diodo).

LASER DE DIODO

O diodo laser Fabry-Perot (FP) é o tipo mais comum (cavidade com dois espelhos)

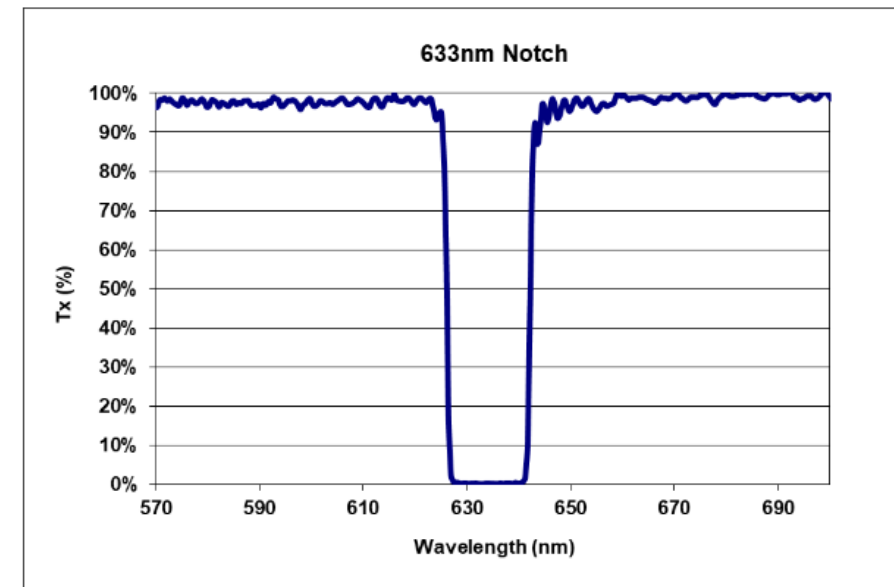
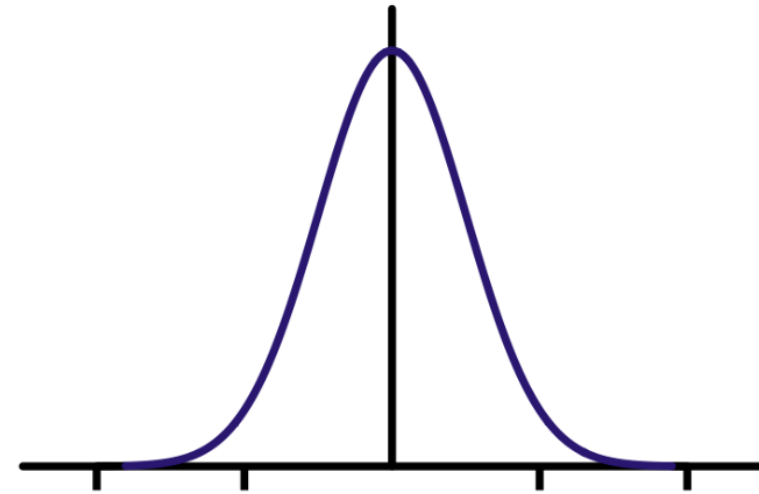
Anatomy of a FP Laser Diode



Formado por camadas de AlGaAs dopadas (semicondutores dopados p e n). A emissão estimulada ocorre dentro da camada ativa de arseneto de gálio (GaAs) Somente os fótons com frequência do modo ressonante podem viajar na cavidade. Os fótons são refletidos e amplificados até serem emitidos de forma coerente.

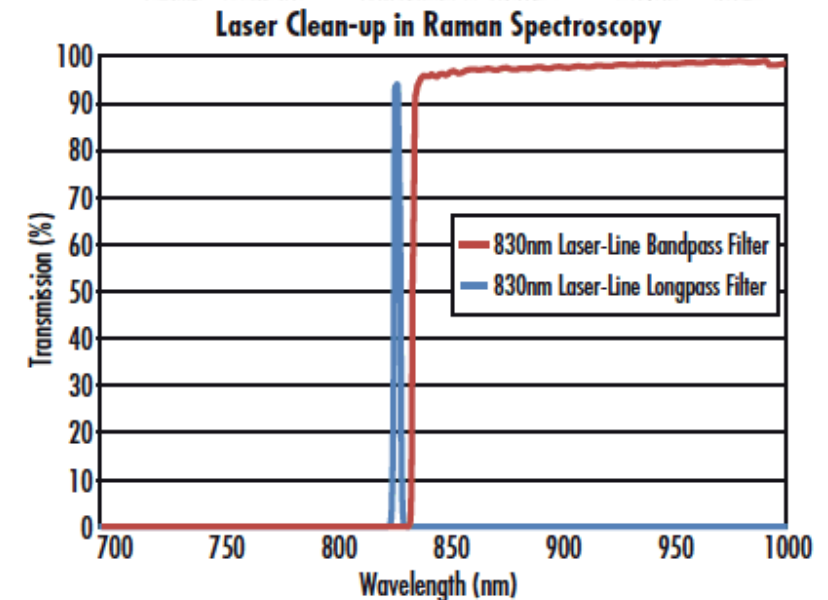
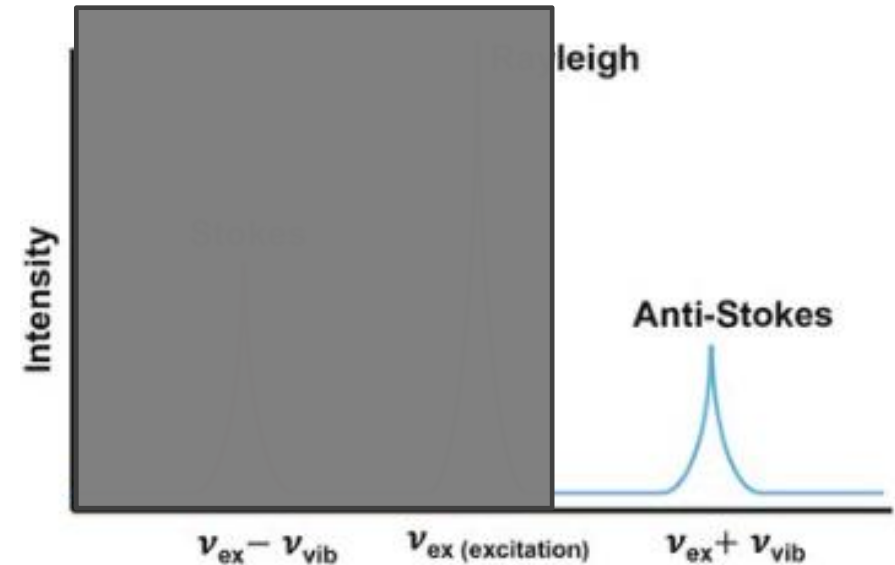
FILTROS DE PLASMA - BANDPASS

- Projetado para filtrar linhas de emissão do plasma, selecionando o comprimento de onda da radiação laser.



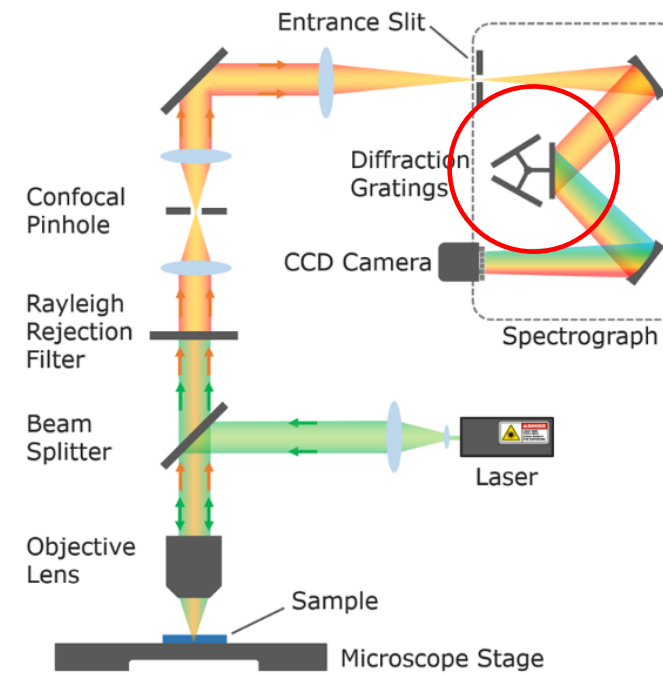
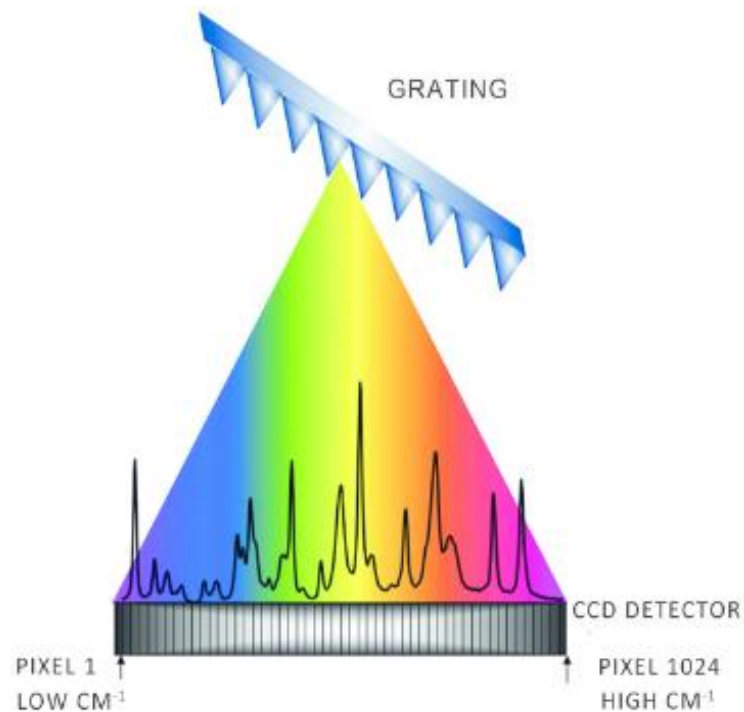
FILTROS DE RAYLEIGH - LONGPASS

- A radiação Rayleigh tem alta intensidade, podendo danificar o detector.
- O filtro *longpass* permite que apenas os comprimentos de onda maiores que o da radiação incidente cheguem ao detector.
- A desvantagem é que apenas as componentes Stokes do espectro Raman podem ser sondadas.



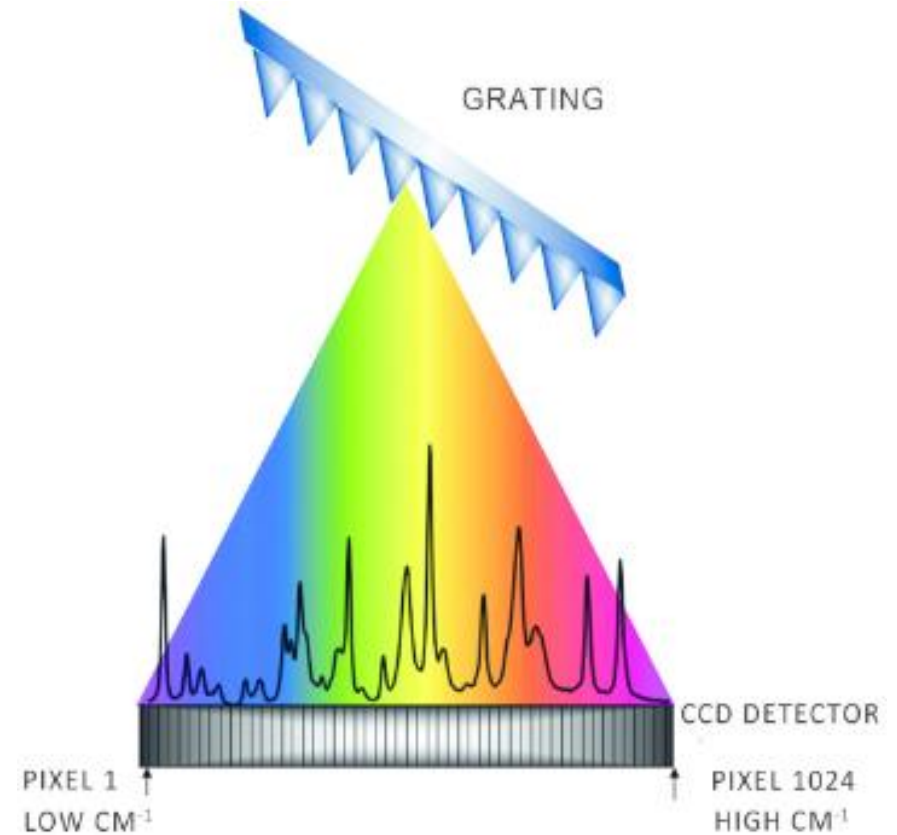
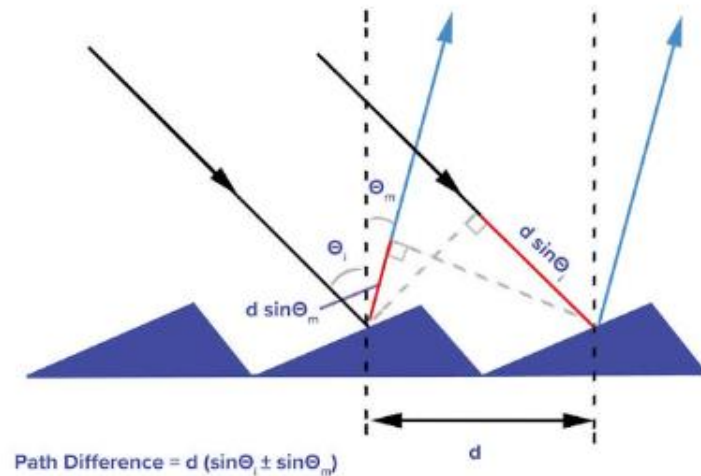
REDES DE DIFRAÇÃO

Projeta os comprimentos de onda da radiação espalhada inelasticamente no detector.



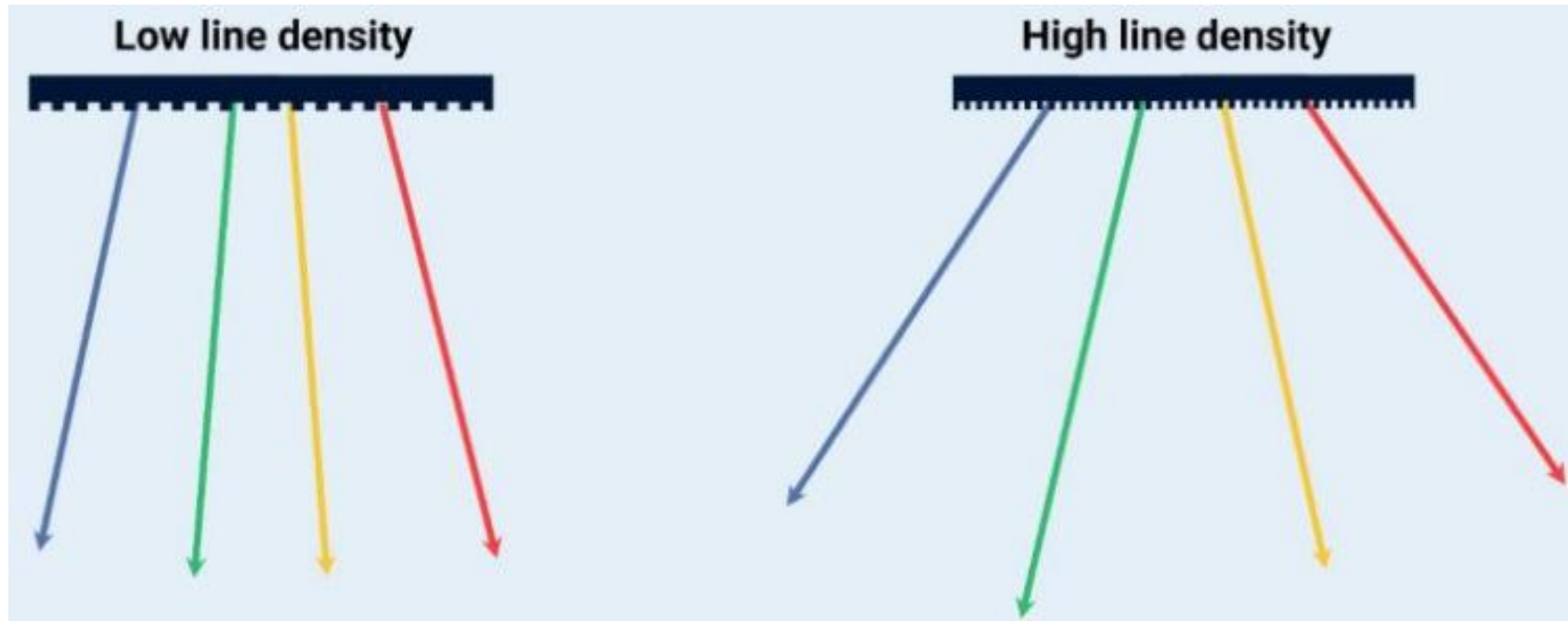
REDES DE DIFRAÇÃO

A resolução aumenta com o número de sulcos (dispersão - princípio de Huygens-Fresnel) – densidade de linhas



REDES DE DIFRAÇÃO

Influência da Densidade de Linhas (linhas/mm)



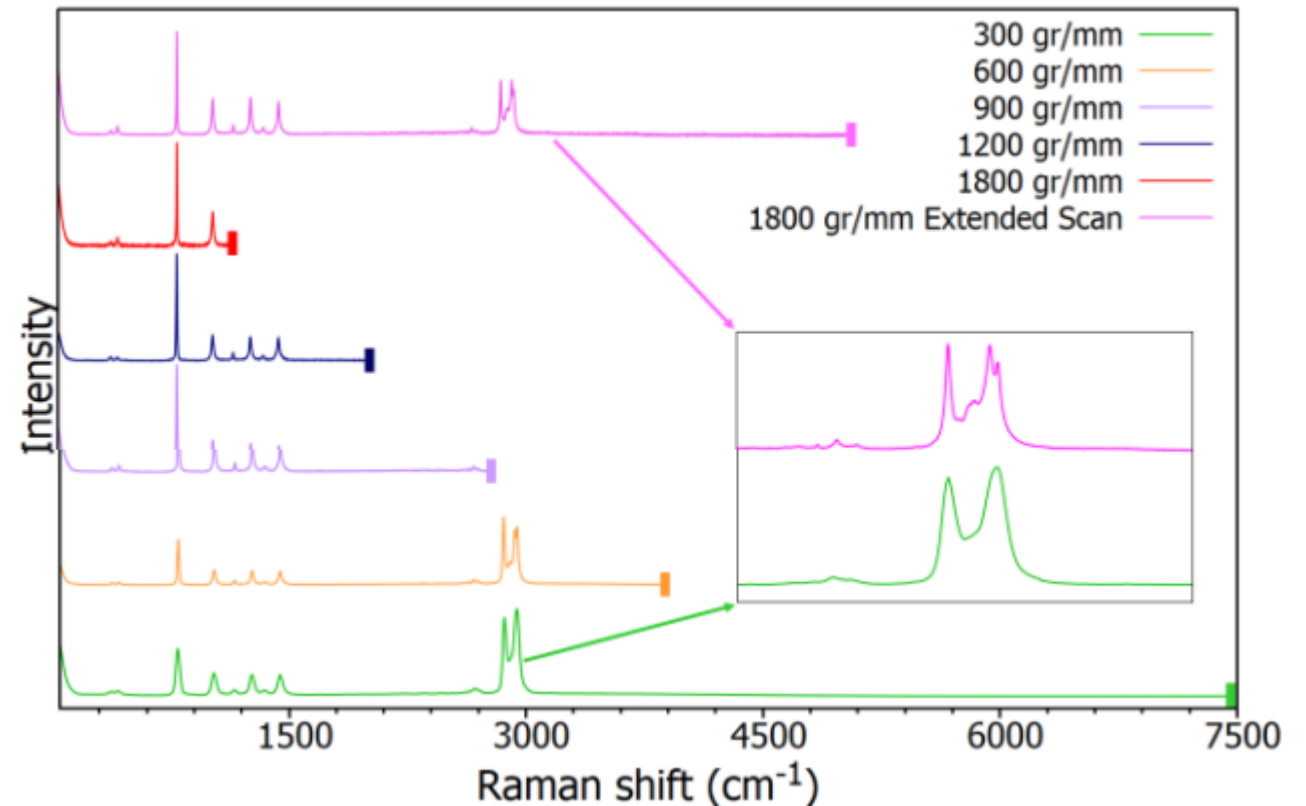
REDES DE DIFRAÇÃO

É possível projetar o espectro Raman de uma só vez no detector?

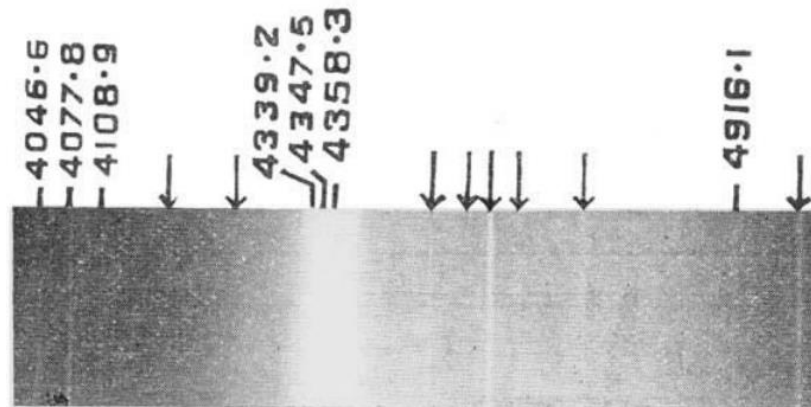
Rede com baixa densidade de linhas (300 linhas/mm):
100 a 3500 cm^{-1} .

*No entanto, maior resolução requer mais densidade de linhas (maior efeito dispersivo)

Exemplo: 2400 l/mm fornece 1000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .

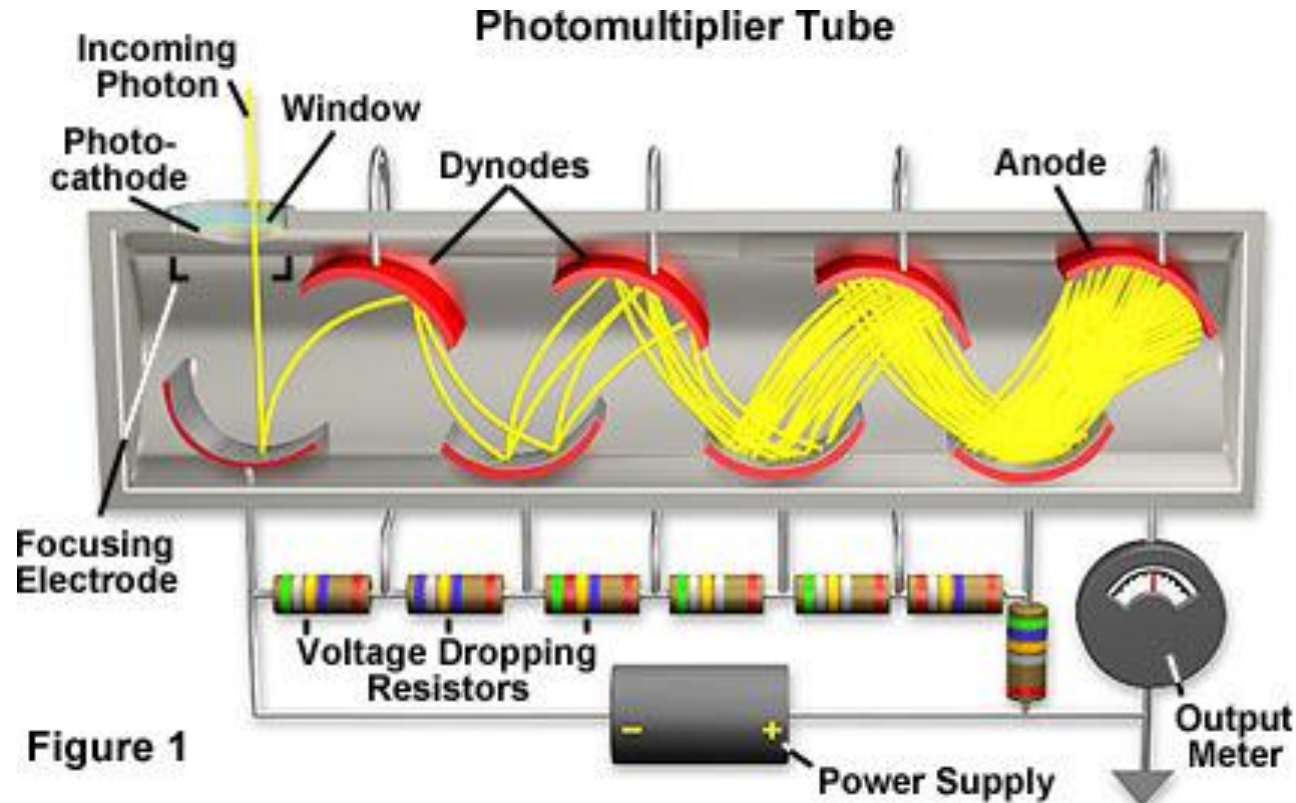


DETECTORES



Espectro Raman de benzeno líquido,
obtido por Raman e Krishnan (1928)

DETECTORES - FOTOMULTIPLICADORA



O fóton espalhado inelasticamente atinge o detector.
O elétron gerado é injetado no sistema e percorre os dinodos com tensão crescente.
A cada etapa mais elétrons são gerados.
O sinal interpretado é detectado.

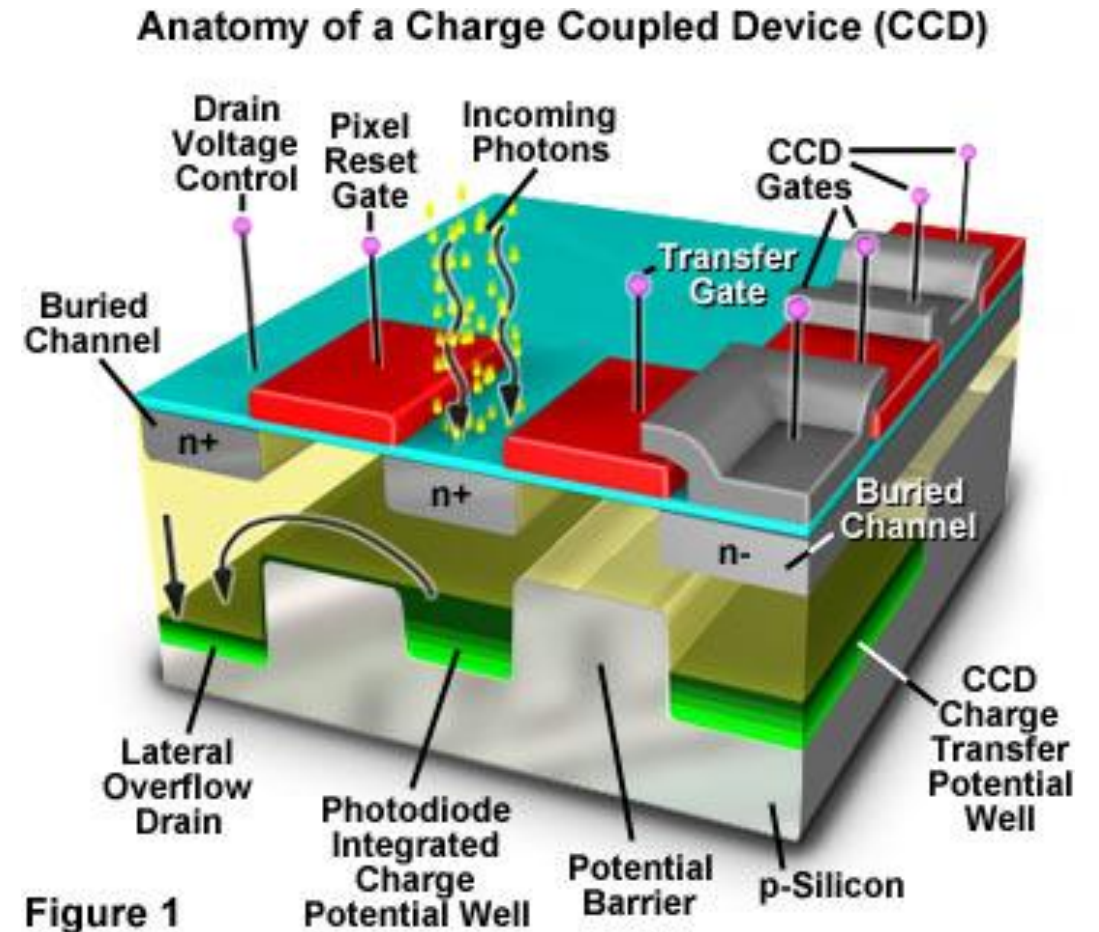
CCD (CHARGE COUPLED DEVICE)

Criado no final dos anos 1960 por pesquisadores da Bell Laboratories

Multicanal – Permite a detecção de todo o espectro Raman em uma única aquisição.

Detector de luz UV, Visível e Infravermelho próximo (NIR), baseado em silício.

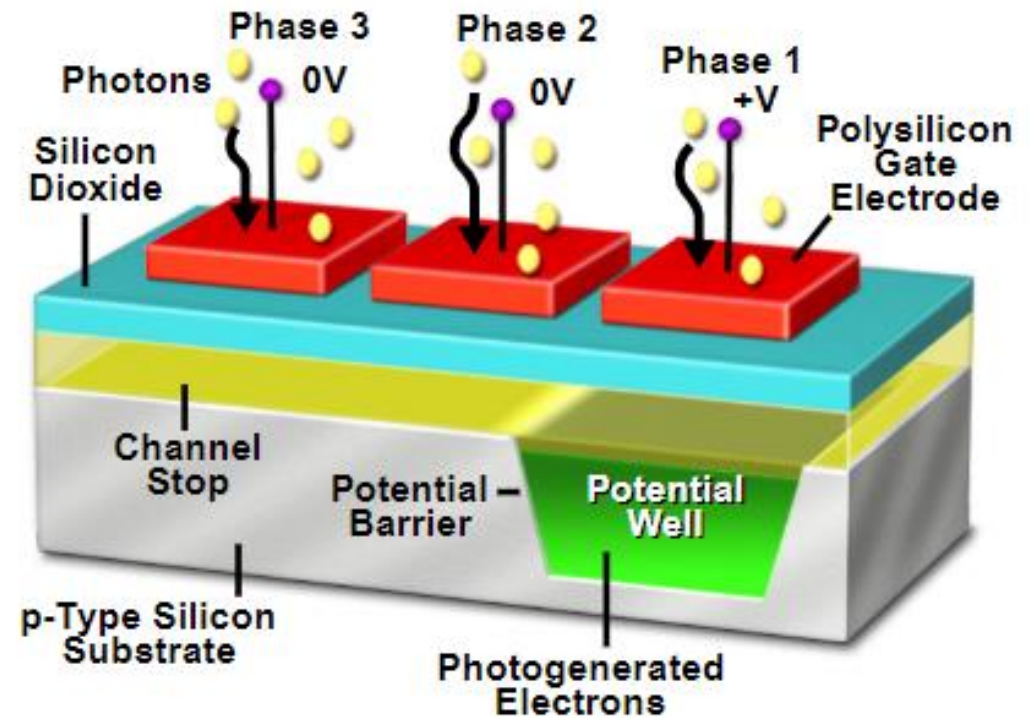
Podem ser unidimensionais (linear) ou bidimensional (área), composto por centenas ou milhares de elementos de detecção individuais (pixel).



CCD (CHARGE COUPLED DEVICE)

Os fótons incidem na superfície do detector que devido ao efeito fotoelétrico geram elétrons.

Os elétrons são armazenados em poços potenciais.

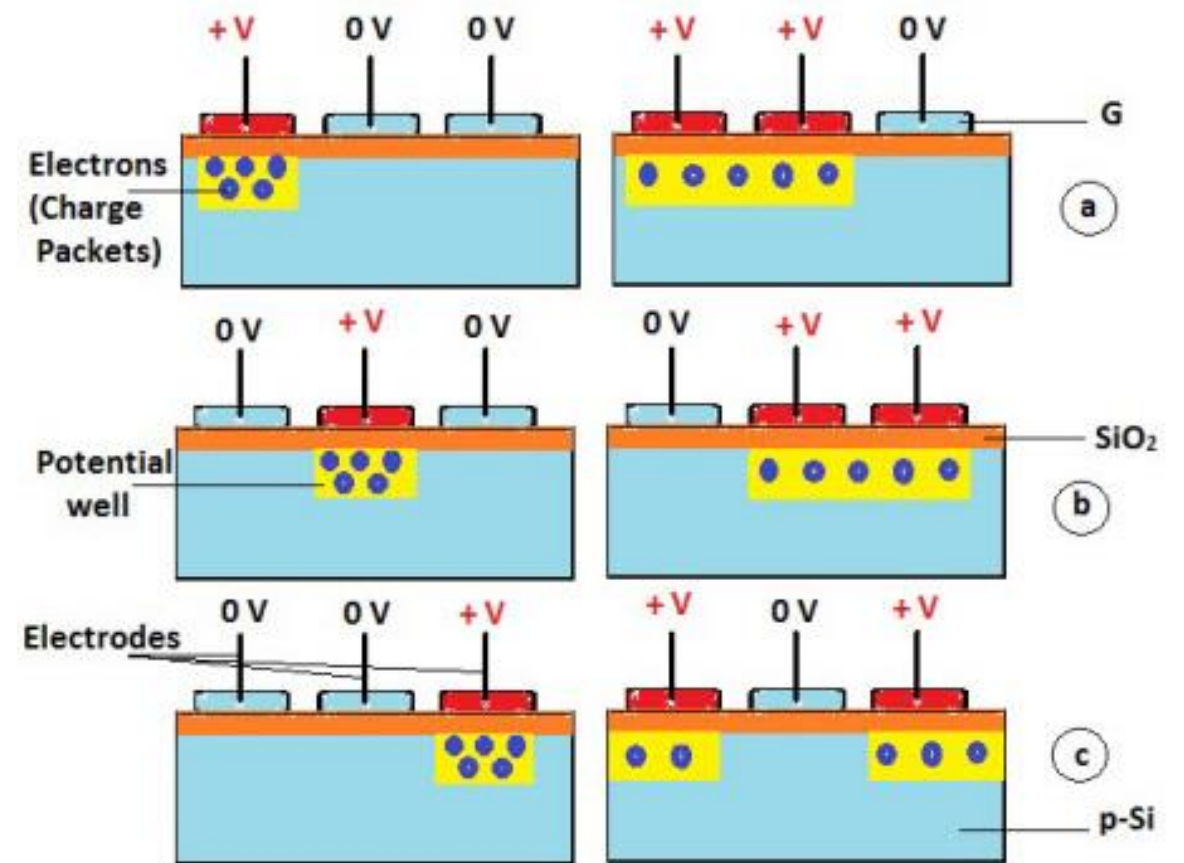


CCD (CHARGE COUPLED DEVICE)

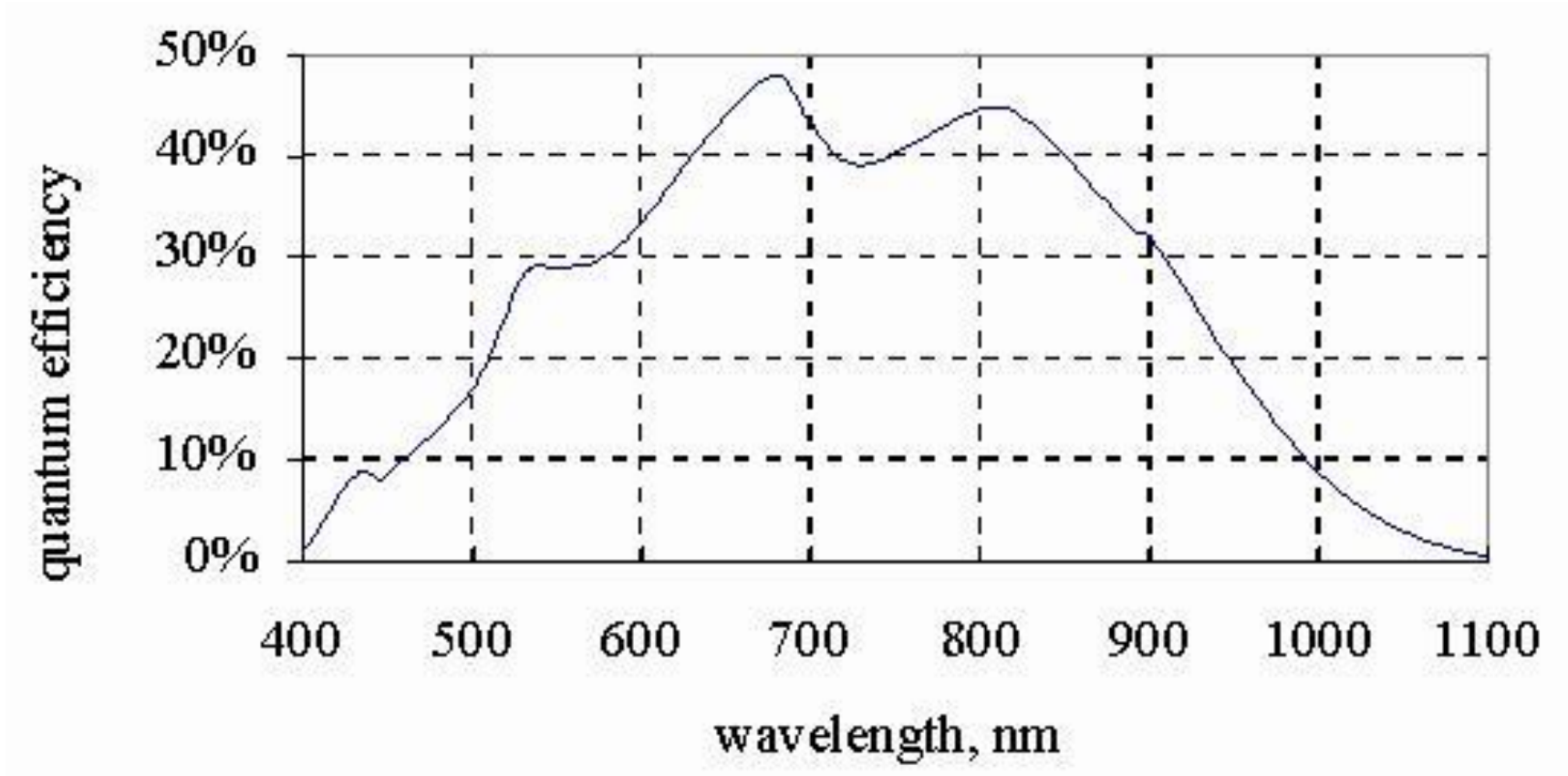
As cargas são transportadas para o analisador na sequência que são geradas.

Isso permite a correlação espacial (imageamento).

Os CCDs requerem resfriamento.
(*Peltier* $< -90^{\circ}\text{C}$ (semicondutores),
Nitrogênio líquido)



CCD (CHARGE COUPLED DEVICE)



FT-RAMAN (EQUIPAMENTO INTERFEROMÉTRICO)

$\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$

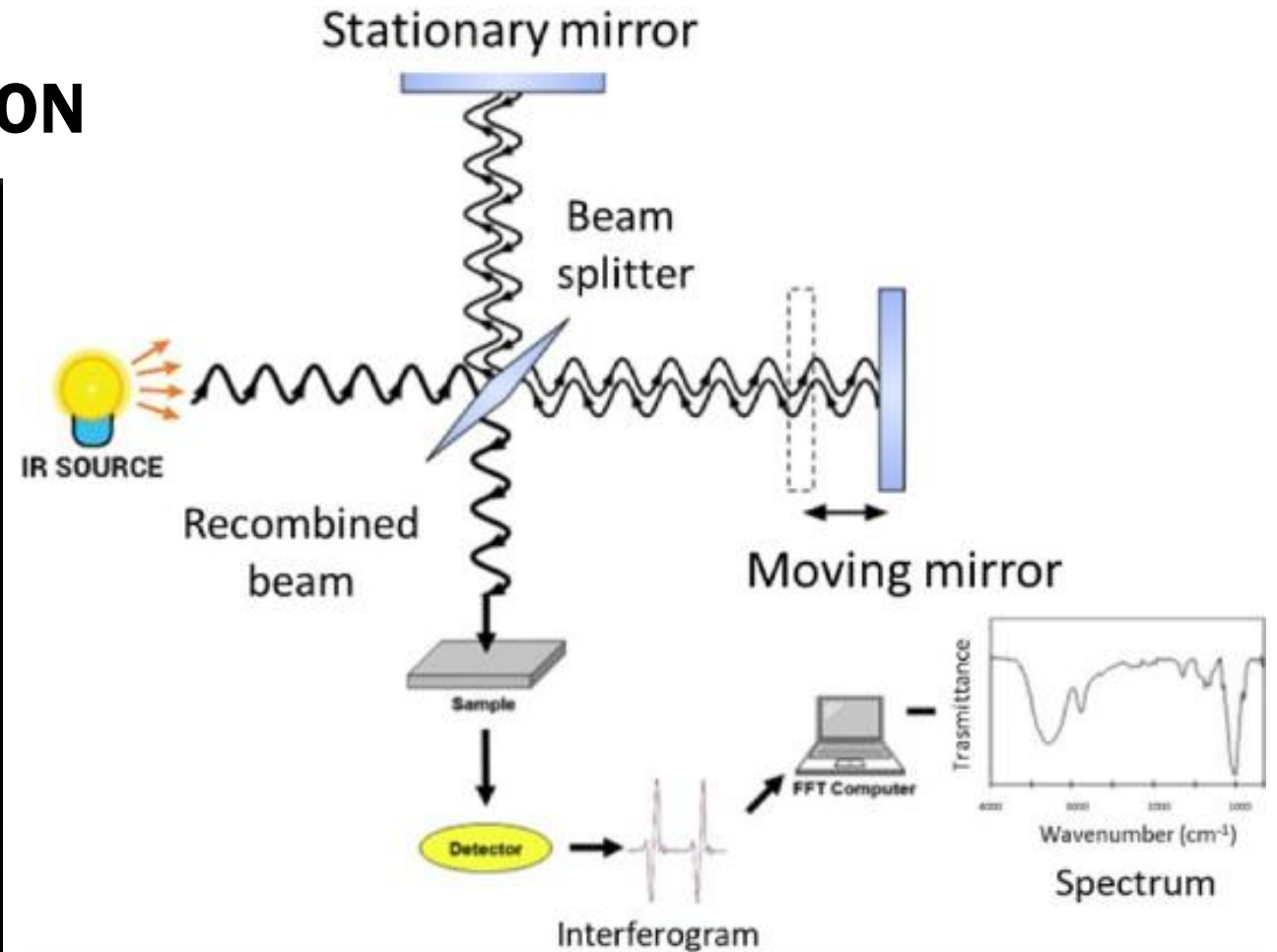
Fotodetector resfriado a nitrogênio líquido de Ge ou InGaAs (arsenieto de gálio e índio).

Espectrômetros Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram disponibilizados a partir de 1987.

Laser Nd:YAG (1064 nm) acoplados a um interferômetro.



INTERFERÔMETRO DE MICHELSON

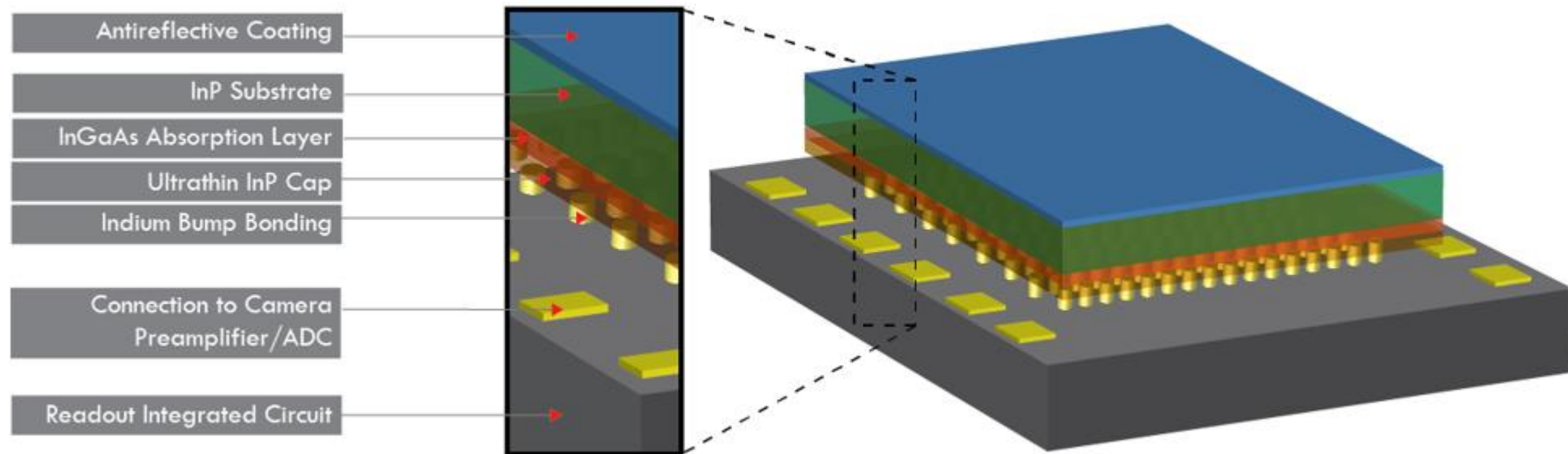


Resolução espectral do equipamento interferométrico é o inverso da distância do caminho óptico (OPD, δ)

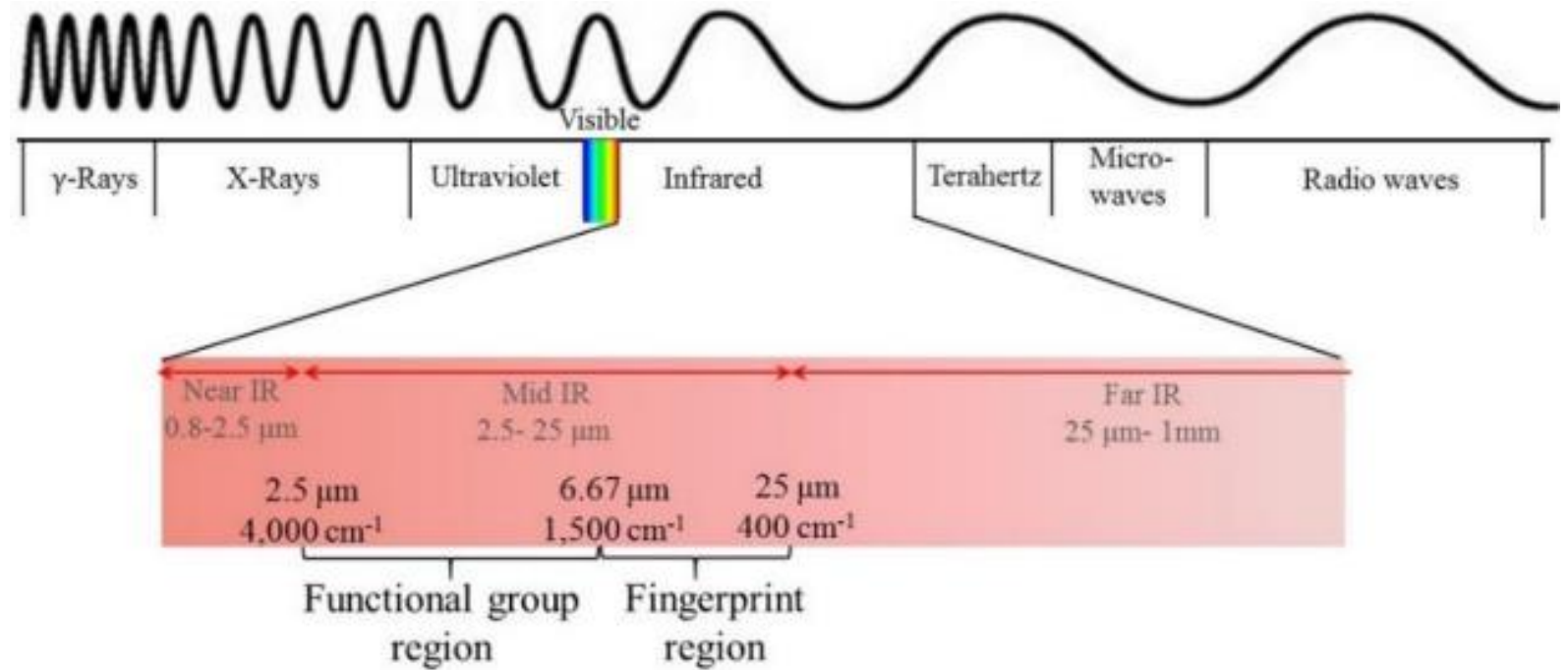
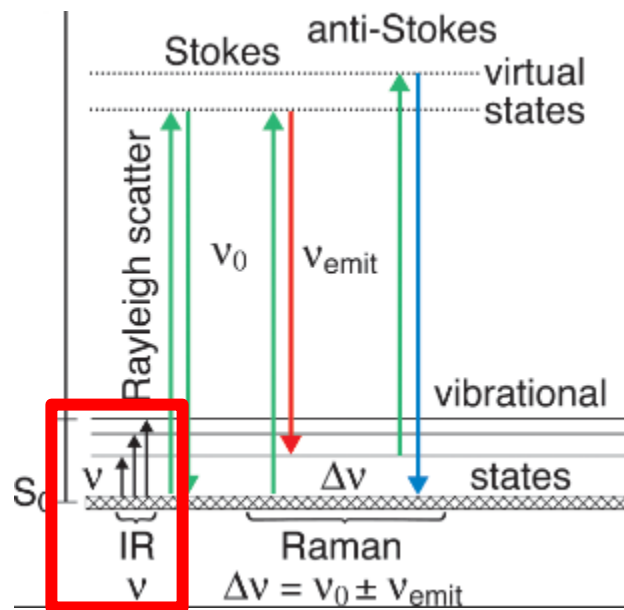
$$\text{Exemplo, resolução } 0,5 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\delta}$$
$$\delta = 2 \text{ cm}$$

FOTODETECTOR RESFRIADO A NITROGÊNIO LÍQUIDO DE GE OU INGAAS (ARSENIETO DE GÁLIO E ÍNDIO).

Matriz bidimensional de fotodiodos: substrato de fosfeto de índio (InP), uma camada de absorção de InGaAs e uma tampa ultrafina de fosfeto de índio (InP) ligada a um circuito integrado de leitura.



FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO - FTIR



FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA FTIR

Raman x FTIR



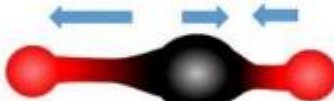
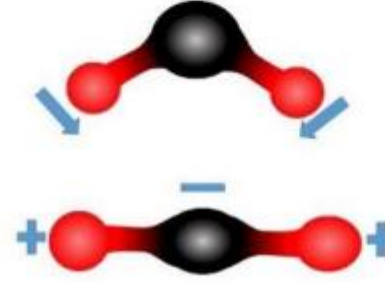
Por serem baseadas em fenômenos físicos diferentes, nem todos os modos normais de vibração podem ser observados no IR e no Raman.

REGRAS DE SELEÇÃO

IR: modos são ativos caso haja variação no momento de dipolo molecular $\partial\mu/\partial Q \neq 0$

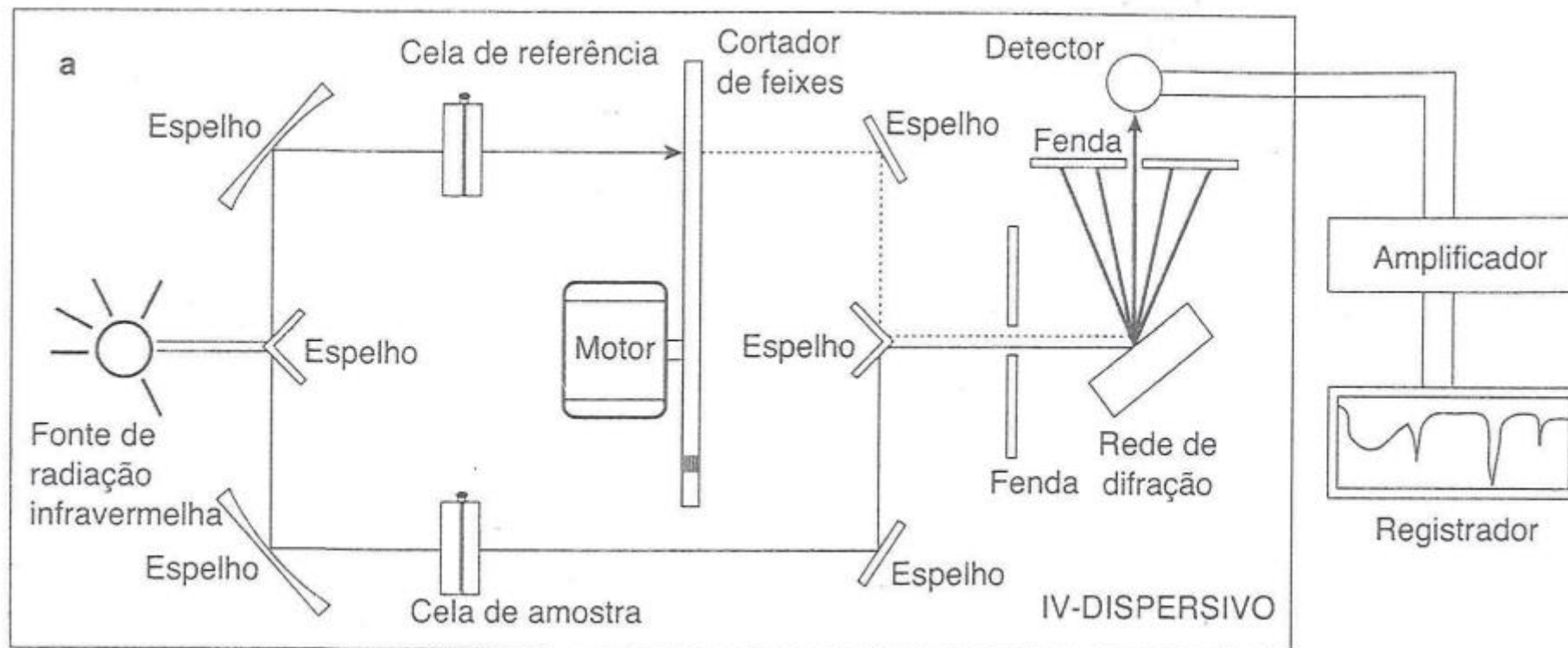
Raman: modos são ativos caso haja mudança na polarizabilidade durante a vibração $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$

As técnicas, portanto, são complementares.

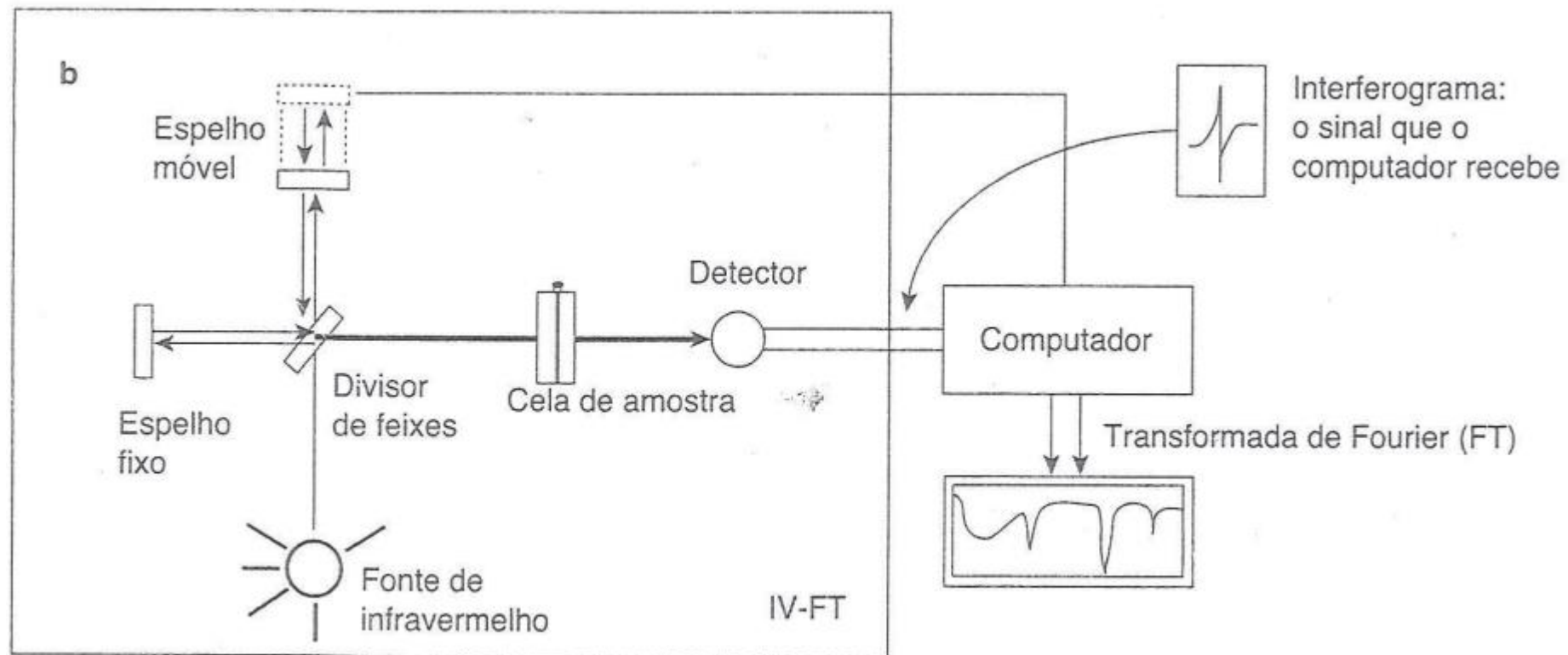
Vibrational mode	Molecular structure	IR and Raman activity
Equilibrium structure		No activity at equilibrium position
Symmetrical stretch		$\partial\mu/\partial Q = 0$ IR inactive $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$ Raman active $\omega = 1388 \text{ cm}^{-1}$
Asymmetrical stretch		$\partial\mu/\partial Q \neq 0$ IR active $\partial\alpha/\partial Q = 0$ Raman inactive $\omega = 2349 \text{ cm}^{-1}$
Bending		$\partial\mu/\partial Q \neq 0$ IR active $\partial\alpha/\partial Q = 0$ Raman inactive $\omega = 667 \text{ cm}^{-1}$

Modos vibracionais do CO_2 /Atividade IR e Raman

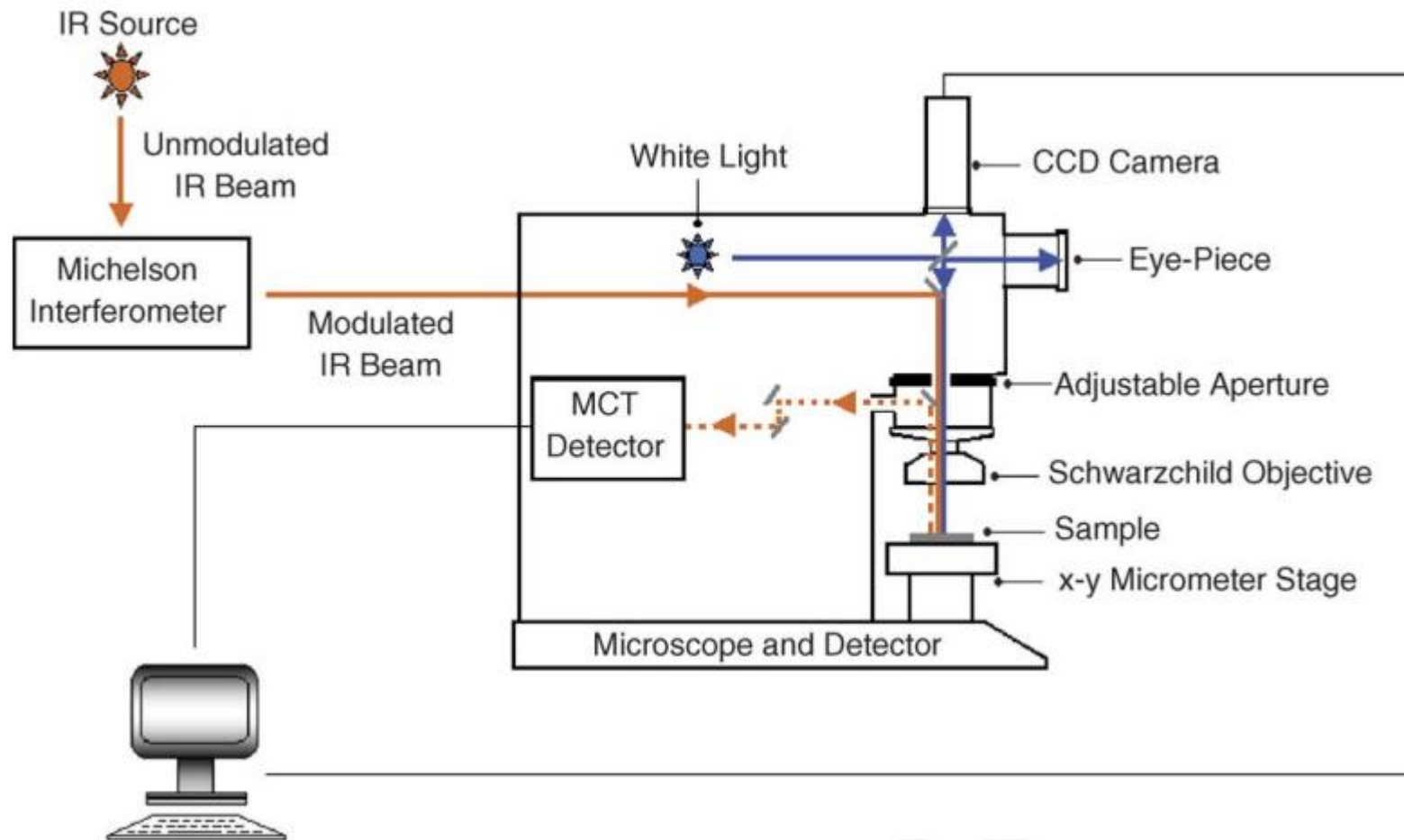
ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO EQUIPAMENTO DISPERSIVO



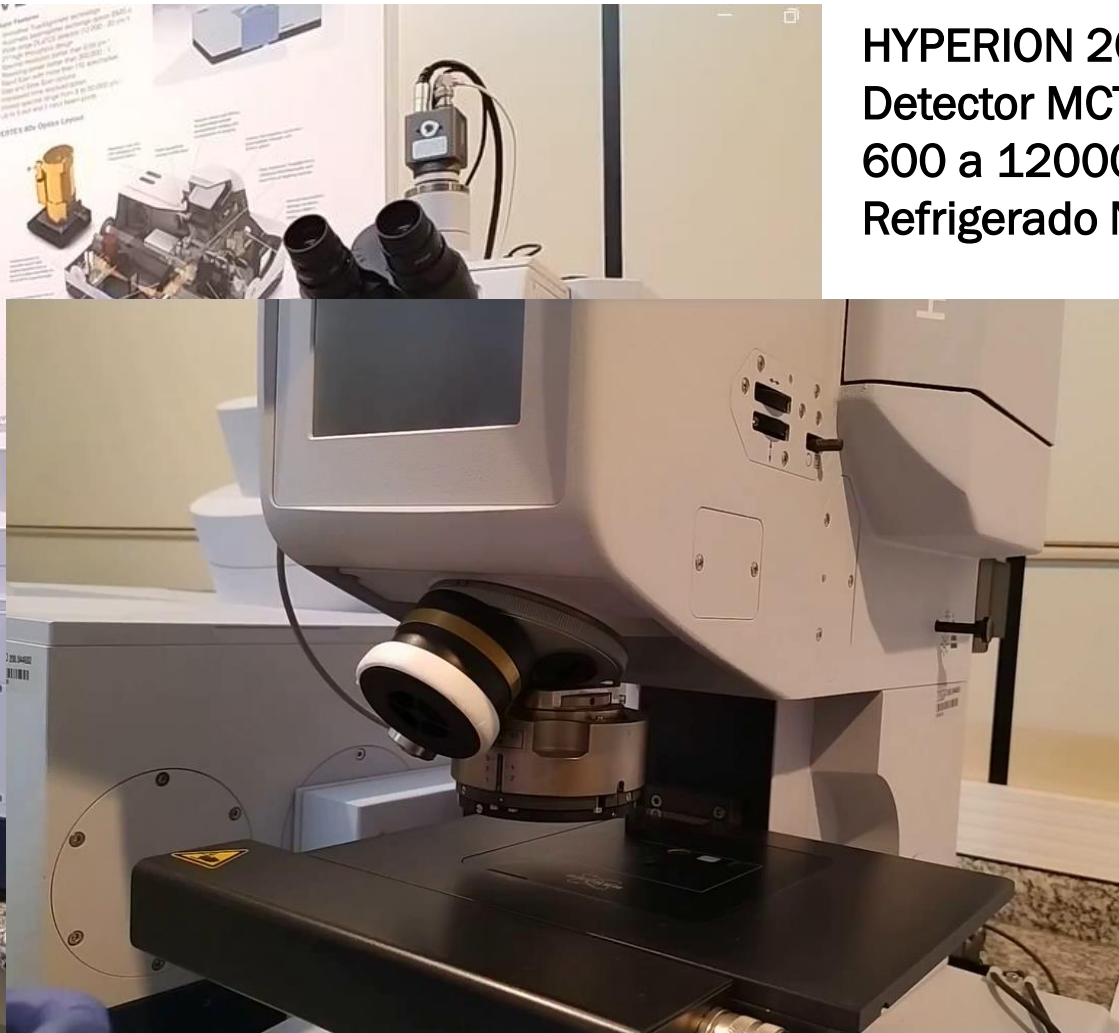
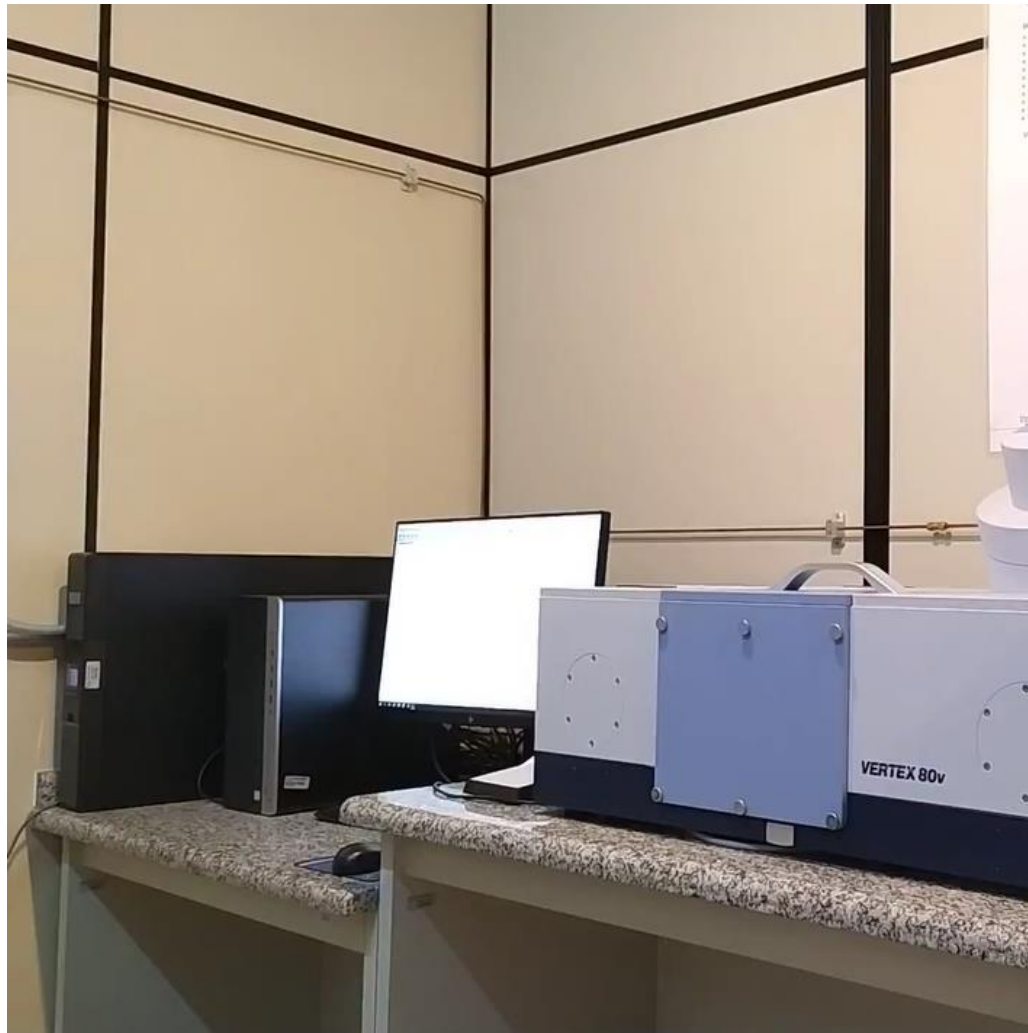
ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO EQUIPAMENTO INTERFEROMÉTRICO (FTIR)



FTIR ACOPLADO AO MICROSCÓPIO ÓPTICO



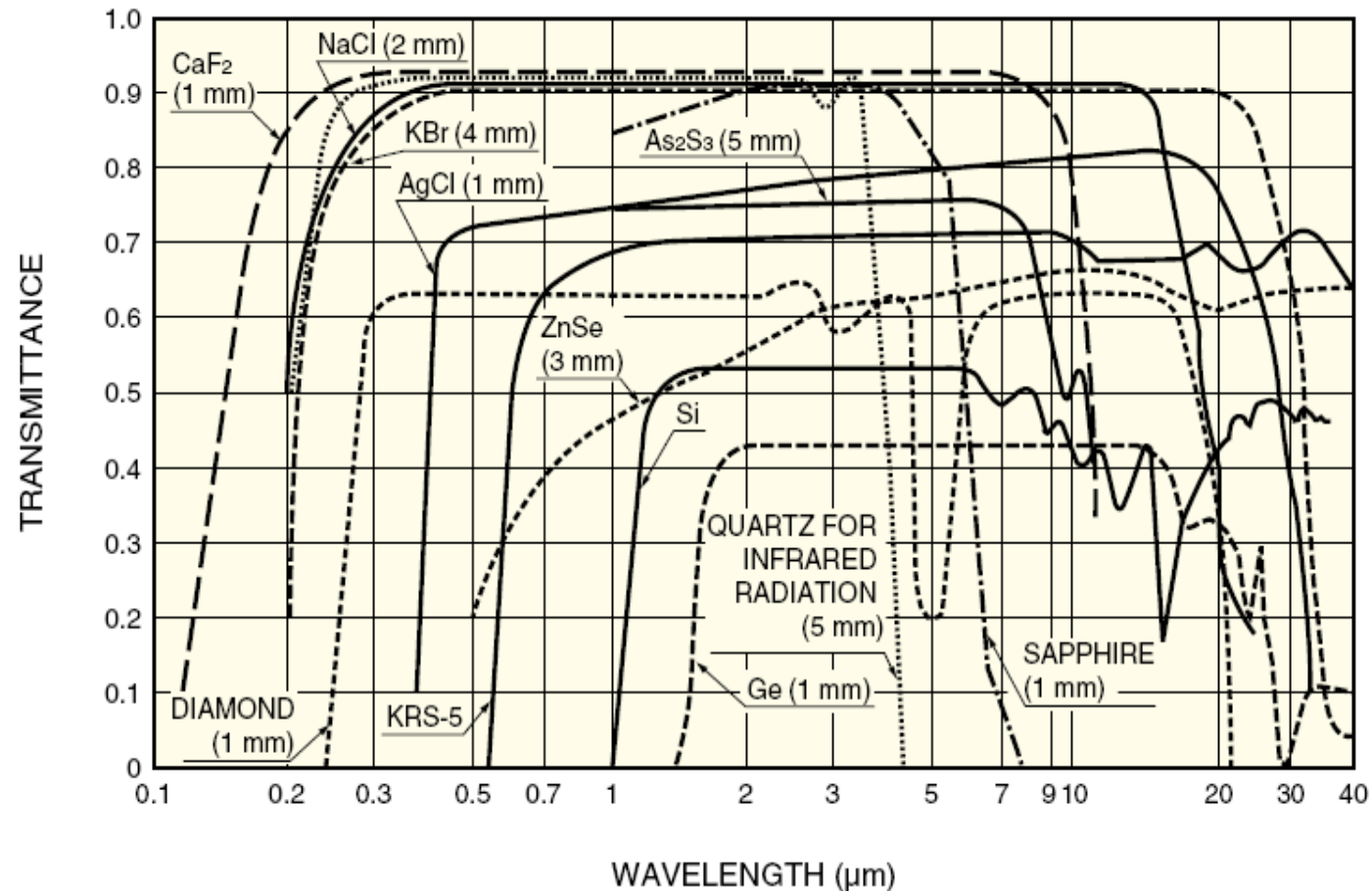
MICROSCÓPIO FTIR



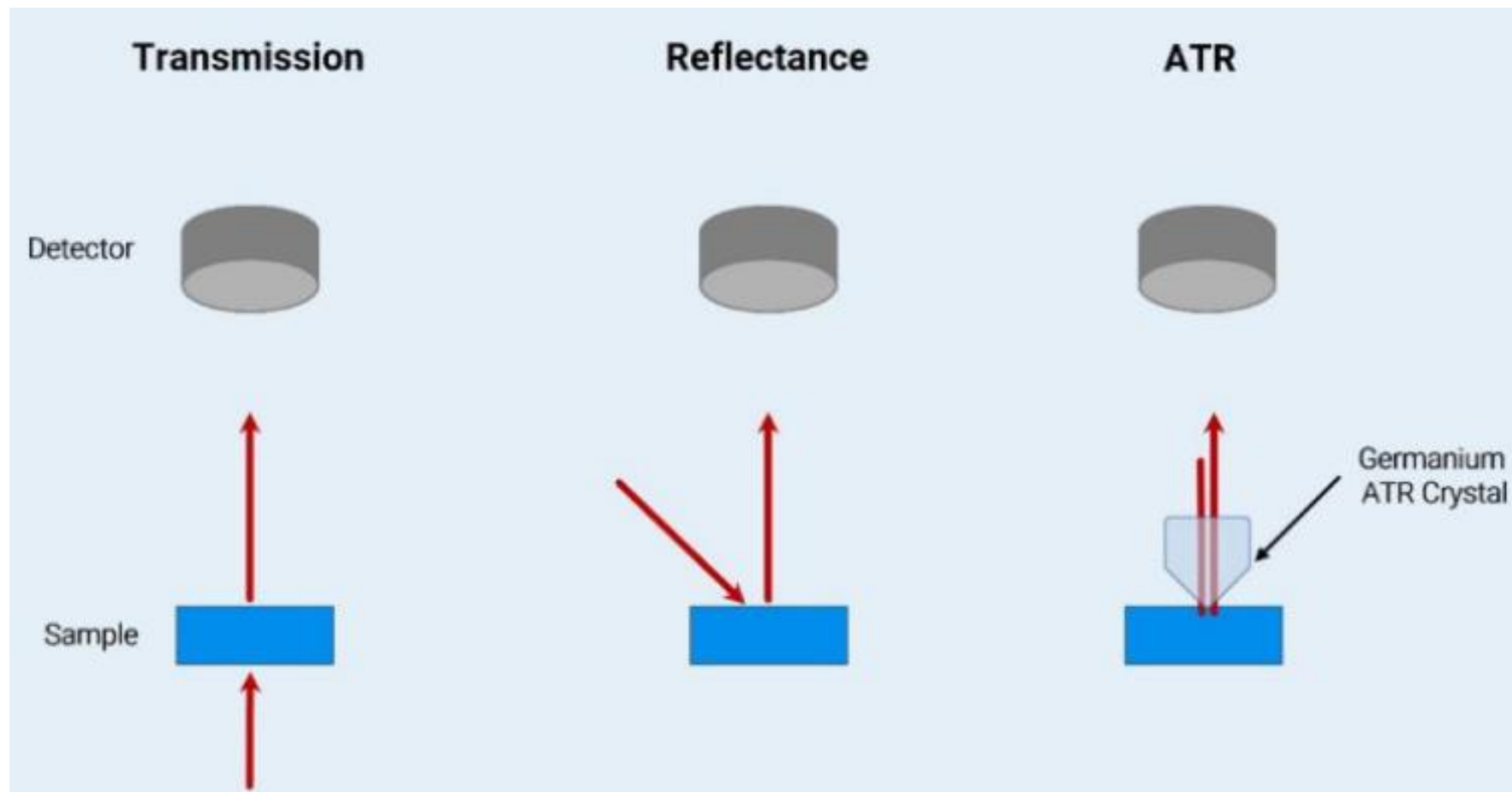
HYPERION 2000
Detector MCT,
600 a 12000 cm^{-1}
Refrigerado N_2

COMPONENTES ÓTICOS (CRISTAIS, JANELAS, SUPORTES)

Os componentes ópticos empregados necessitam apresentar alta transmitância no espectro IR



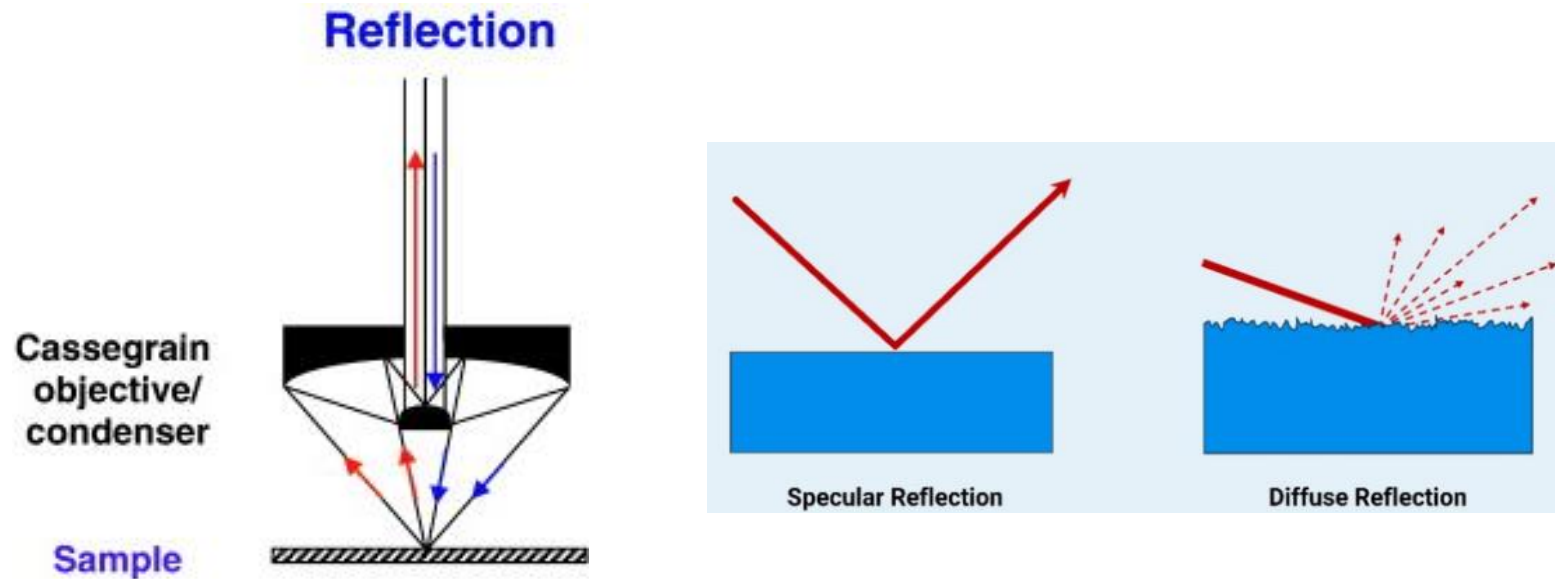
MODOS DE OBTENÇÃO ESPECTRAL - FTIR



MICROSCÓPIO FTIR



OBJETIVAS PARA FTIR – CASSEGRAIN



Reflectância Especular

As propriedades ópticas do material podem ser descritas pelo índice de refração complexo η :

$$\eta = n - i\kappa \quad (1)$$

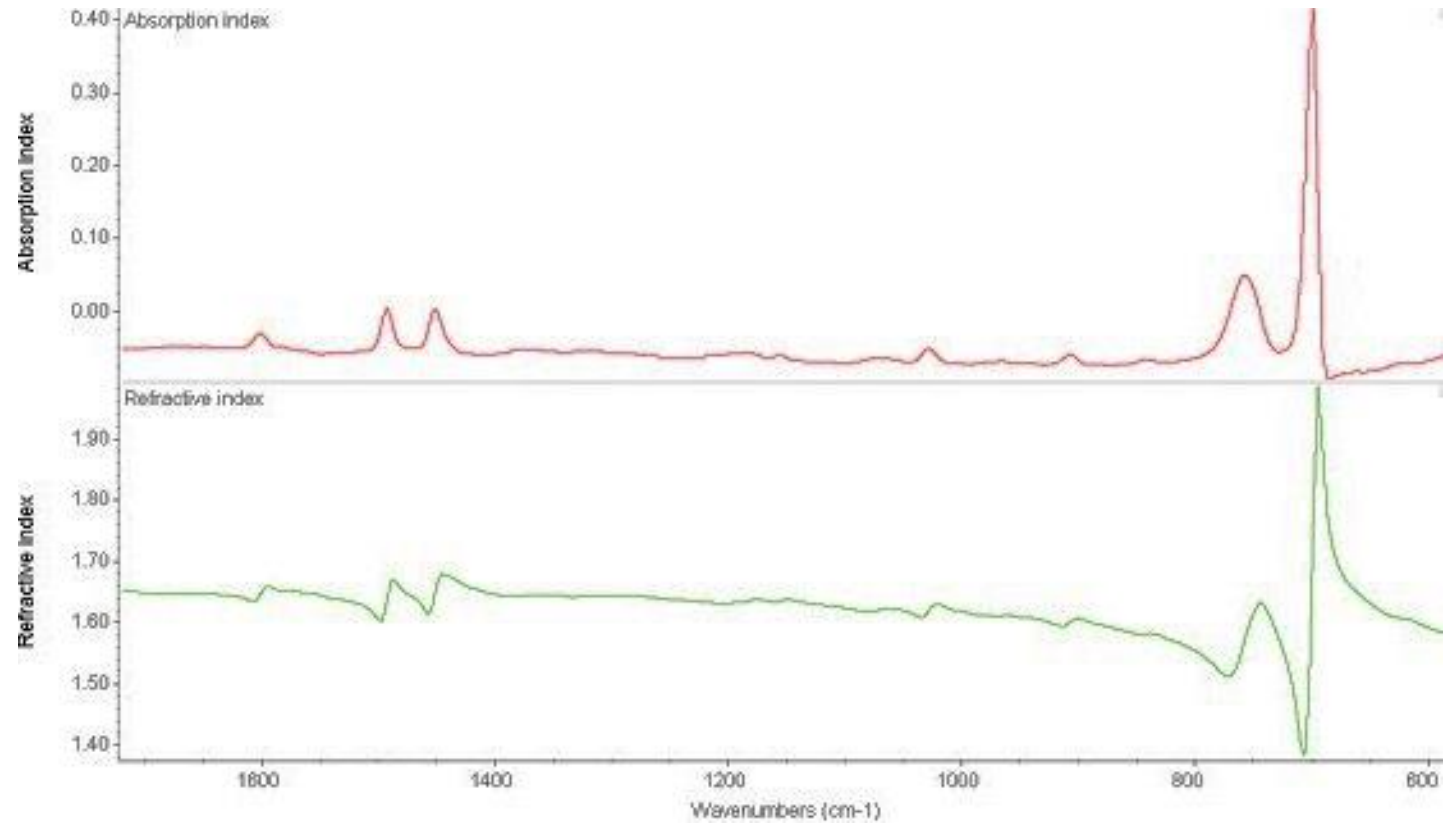
$$\eta = n - i \frac{2.3 \varepsilon \lambda C}{4\pi} \quad (2)$$

A obtenção de espectros FTIR no modo de reflexão será modelada pelas relações de Kramers-Kronig, que estabelece uma conexão entre a dispersão e a absorção.

$$n(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

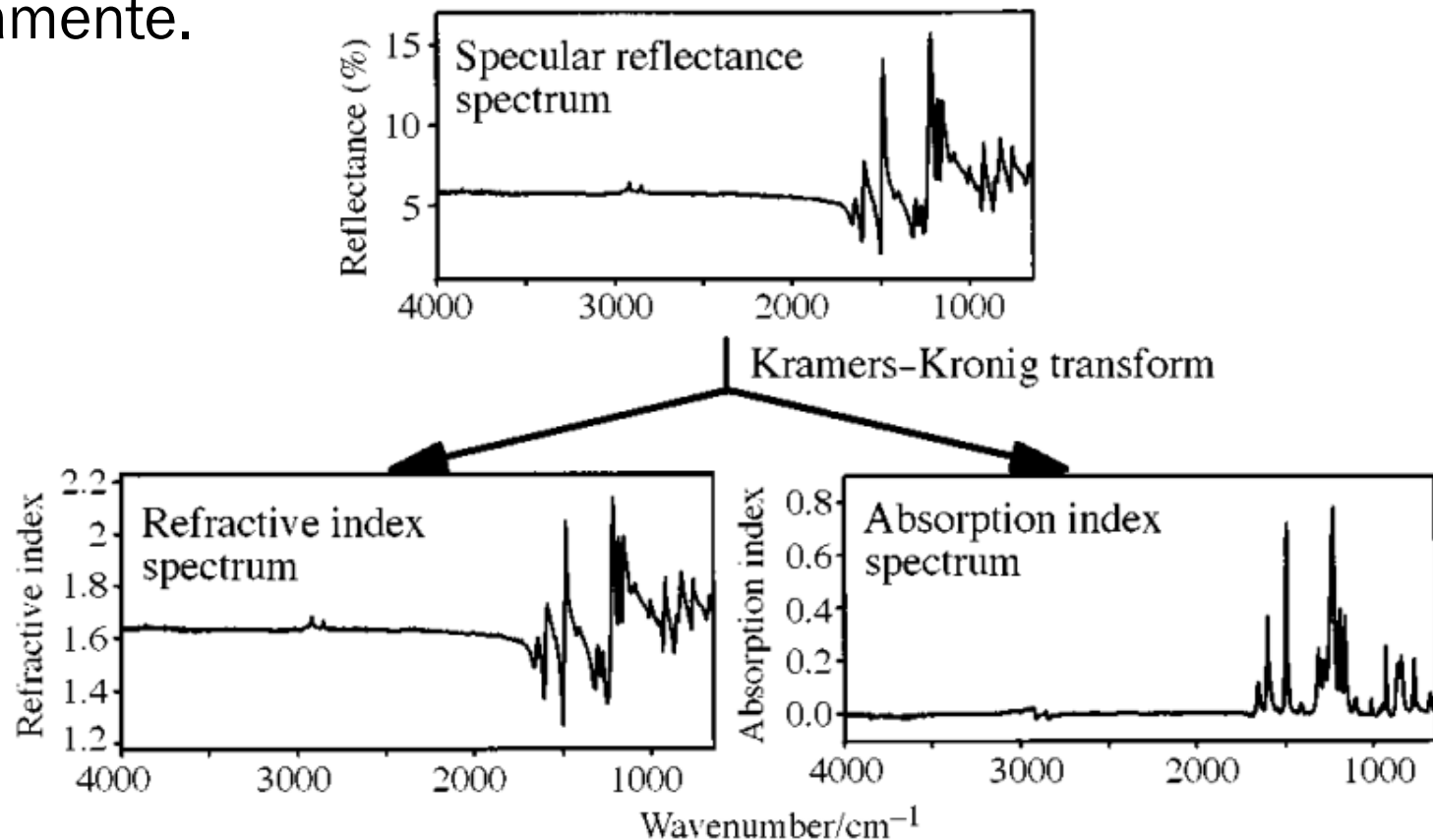
$$\eta(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$



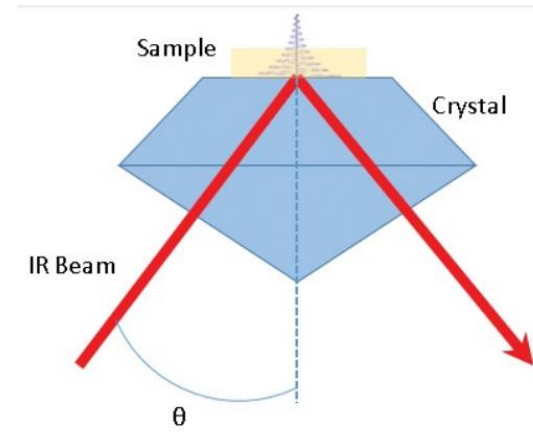
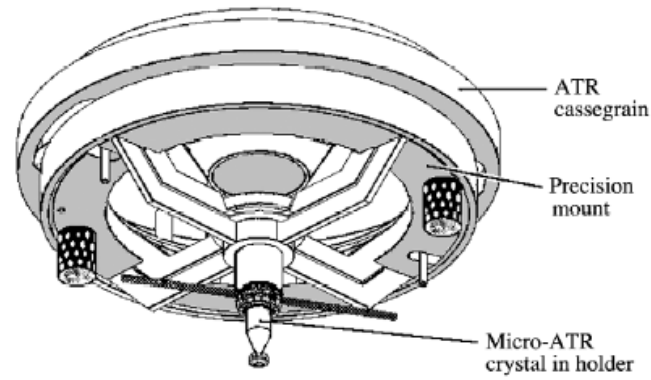
Reflectância Especular

O espectro obtido é uma sobreposição de n e k .

A transformação KK permite separar esses componentes, fornecendo espectros de n ou k separadamente.



ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)



$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_{ATR} \left[(\sin^2 \theta) - \left(\frac{n_{sample}}{n_{ATR}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

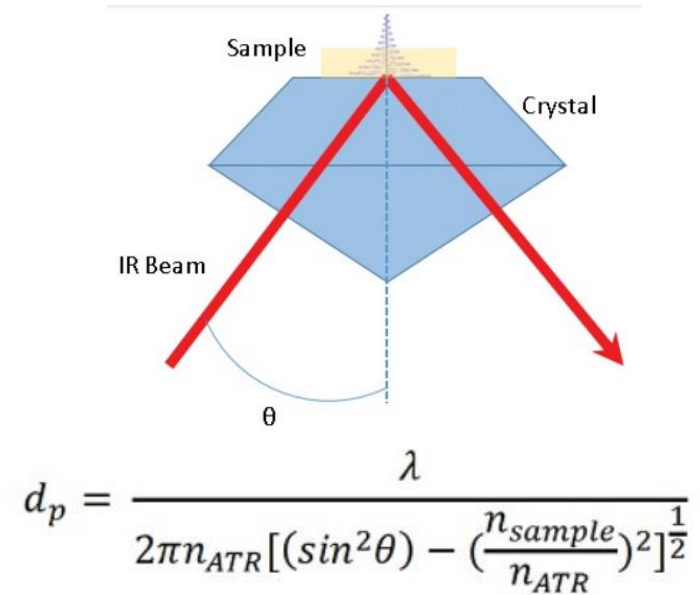
ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)

Table 1 – The four main crystals used in ATR*

<i>Crystal</i>	<i>Index of refraction</i>	<i>Depth of penetration</i>
Germanium	4	0.66
Silicon	3.4	0.85
Zinc selenide	2.4	2.01
Diamond	2.4	2.01

*The values for index and depth of penetration are at 1000 cm⁻¹ and a 45° angle. The shallow d_p for germanium makes it ideal for studying difficult materials like carbon black-containing rubber.

<https://anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/>



DETECTORES

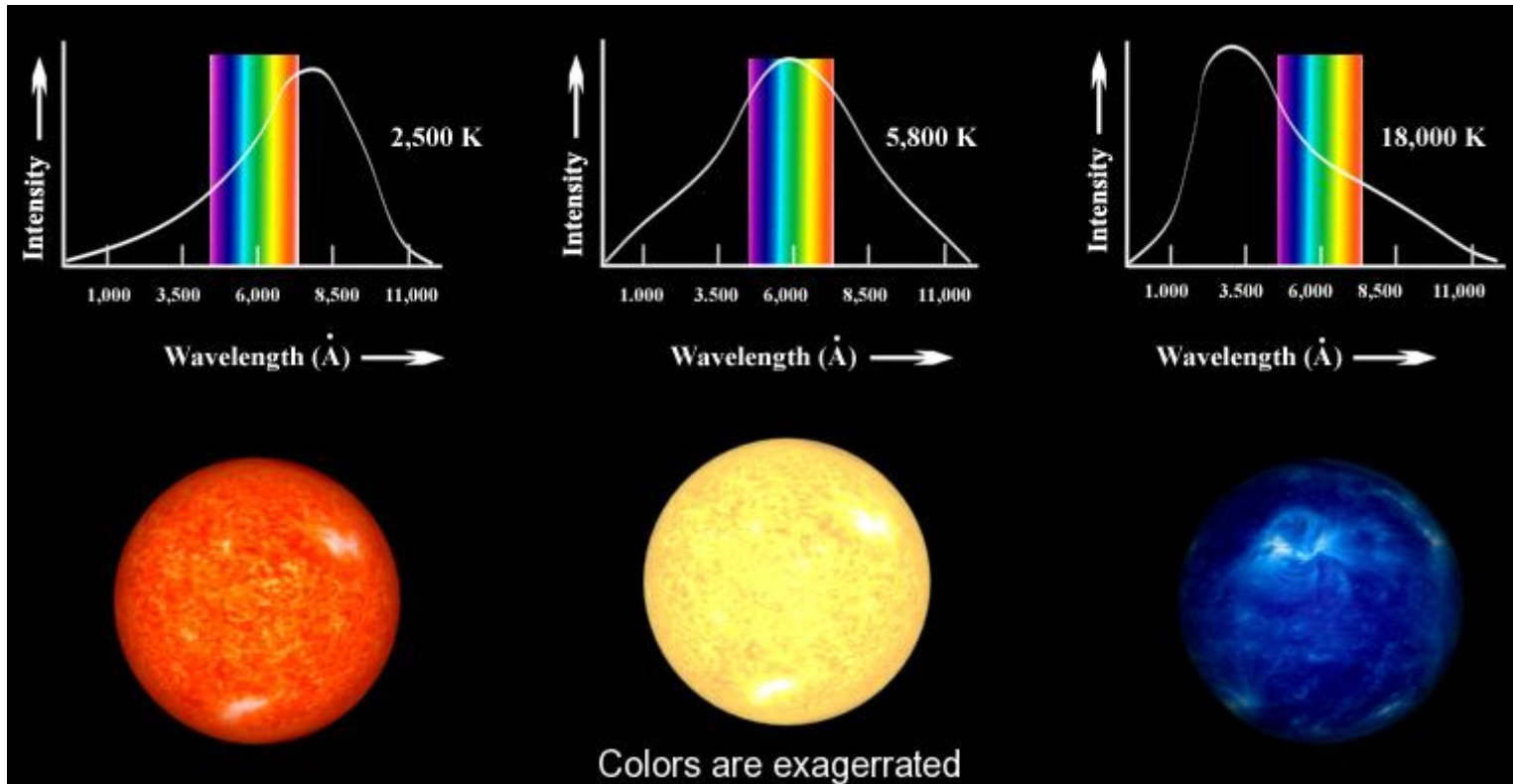
Fotodetectores

São semicondutores com band gap apropriada para a detecção de fótons.

São mais rápidos e sensíveis. O mais comum é o MCT (mercury cadmium telluride), com resposta entre 700 e 5000 cm^{-1} . Necessita de refrigeração, com temperatura de trabalho de 77 K, de modo a reduzir o ruído e aumentar a sensibilidade.

FONTES DE RADIAÇÃO

Perfil de emissão de radiação de corpo negro



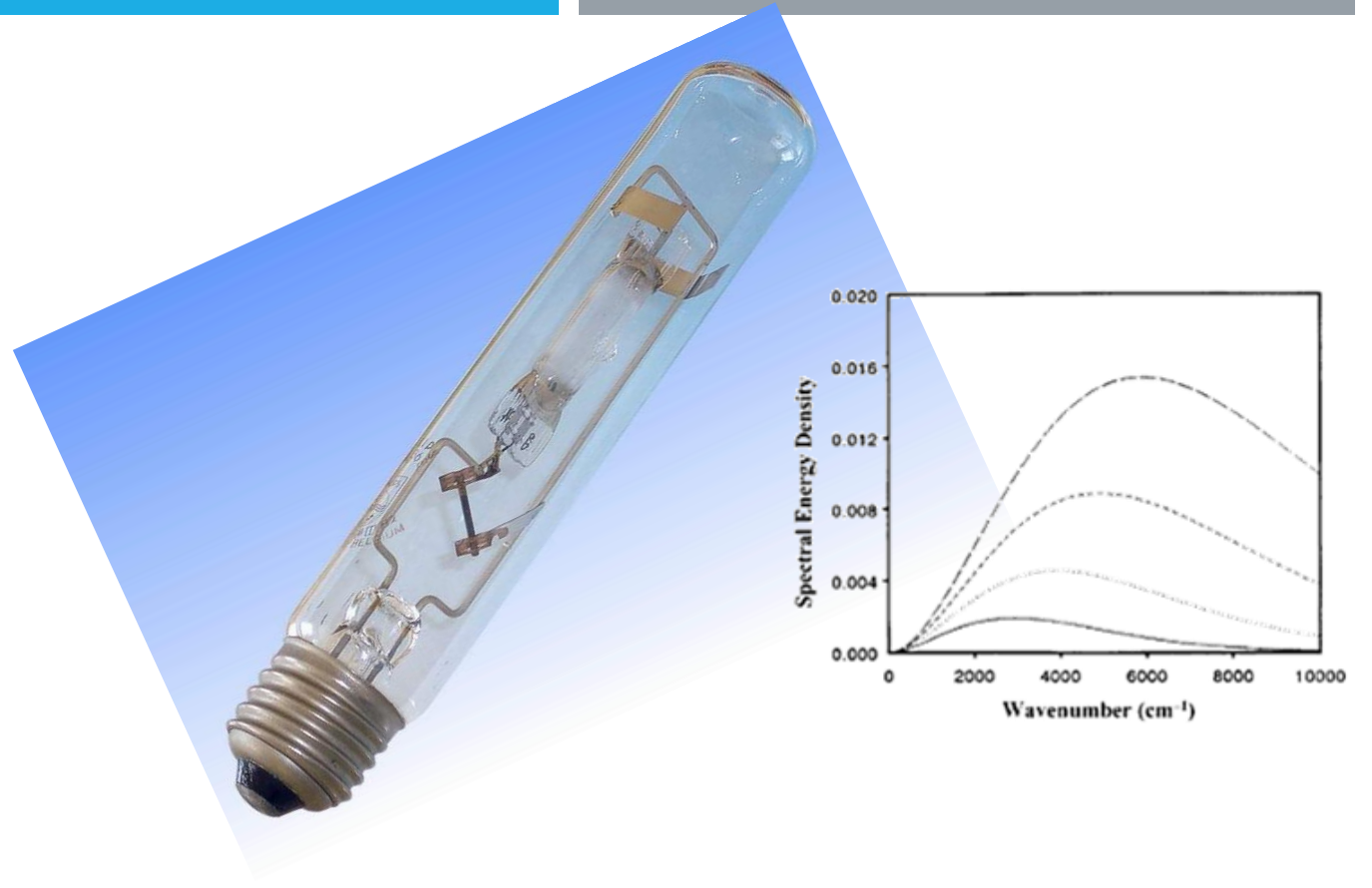
Class	Temperature	Sample star
O	33,000 K or more	Zeta Ophiuchi
B	10,500–30,000 K	Rigel
A	7,500–10,000 K	Altair
F	6,000–7,200 K	Procyon A
G	5,500–6,000 K	Sun
K	4,000–5,250 K	Epsilon Indi
M	2,600–3,850 K	Proxima Centauri

FONTES DE RADIAÇÃO

As fontes de luz infravermelho em espectrômetro FTIR são tipicamente de emissão larga, compreendendo as regiões do **infravermelho próximo, médio e distante**.

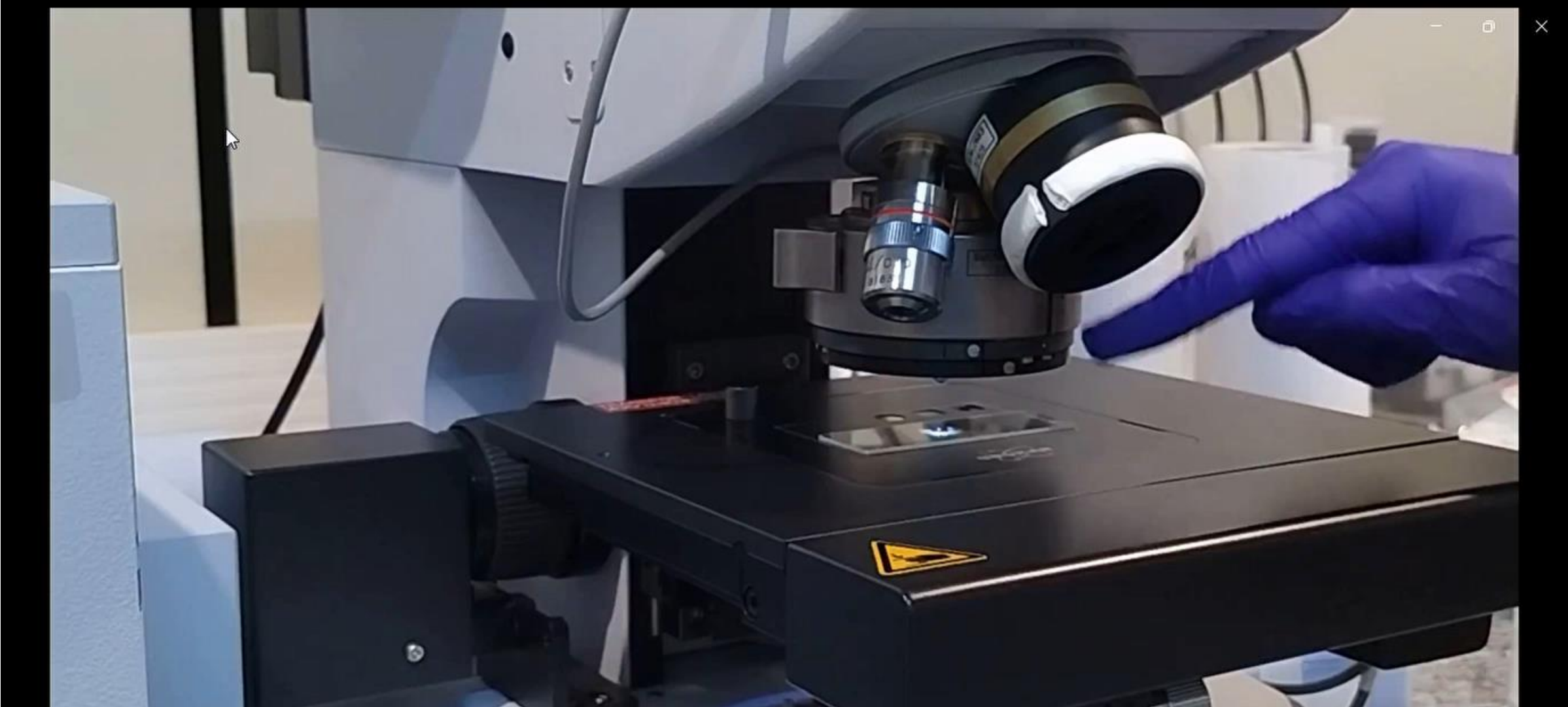
Algumas fontes comumente usadas são:

Cerâmica (médio, $50 - 7800 \text{ cm}^{-1}$), lâmpadas de halogênio (próximo, $2200 - 25000 \text{ cm}^{-1}$) e arco de mercúrio ($10 - 700 \text{ cm}^{-1}$)

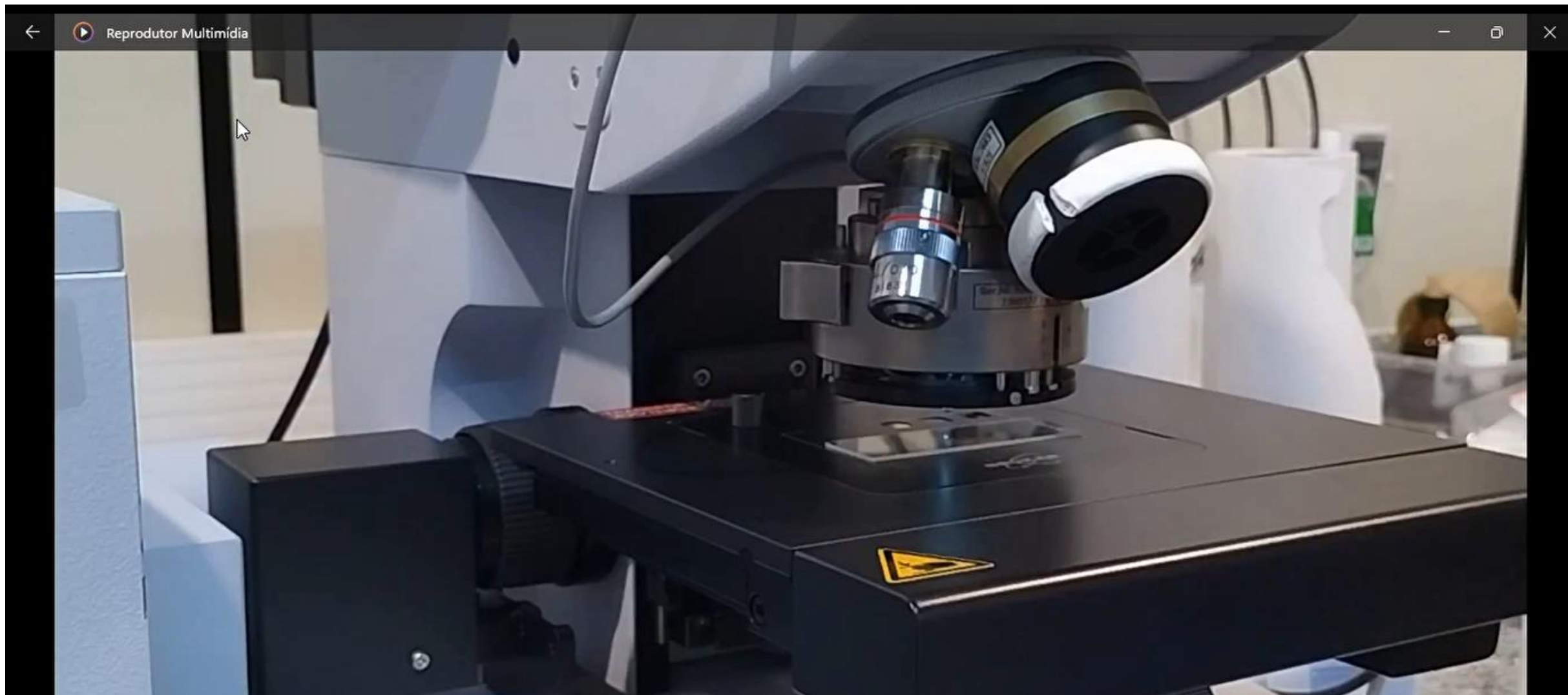


**Fontes no IR distante não podem ser corpos negros por causa da baixa emissividade abaixo de 100 cm^{-1} . Por isso são usadas lâmpadas de mercúrio de alta pressão*

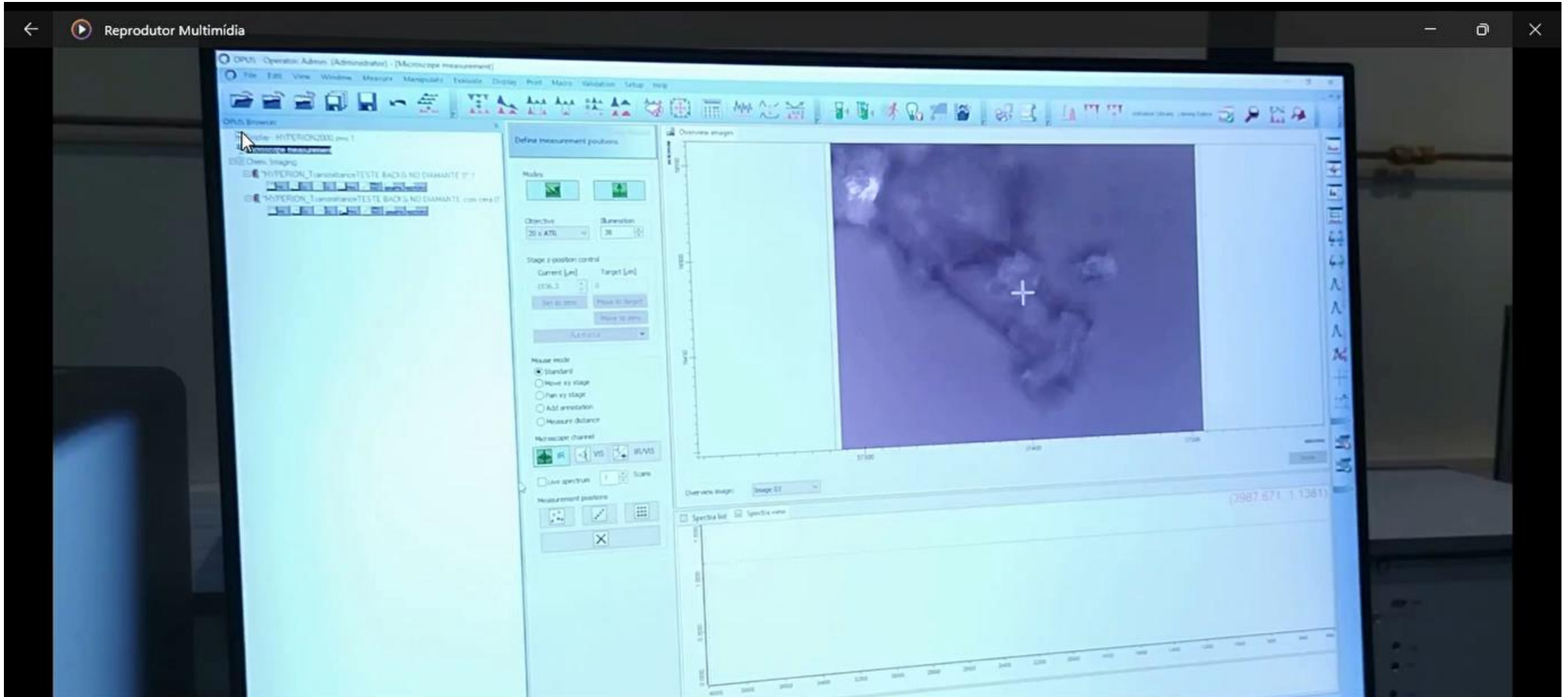
IMAGEAMENTO FTIR



IMAGEAMENTO FTIR



IMAGEAMENTO FTIR



IMAGEAMENTO FTIR

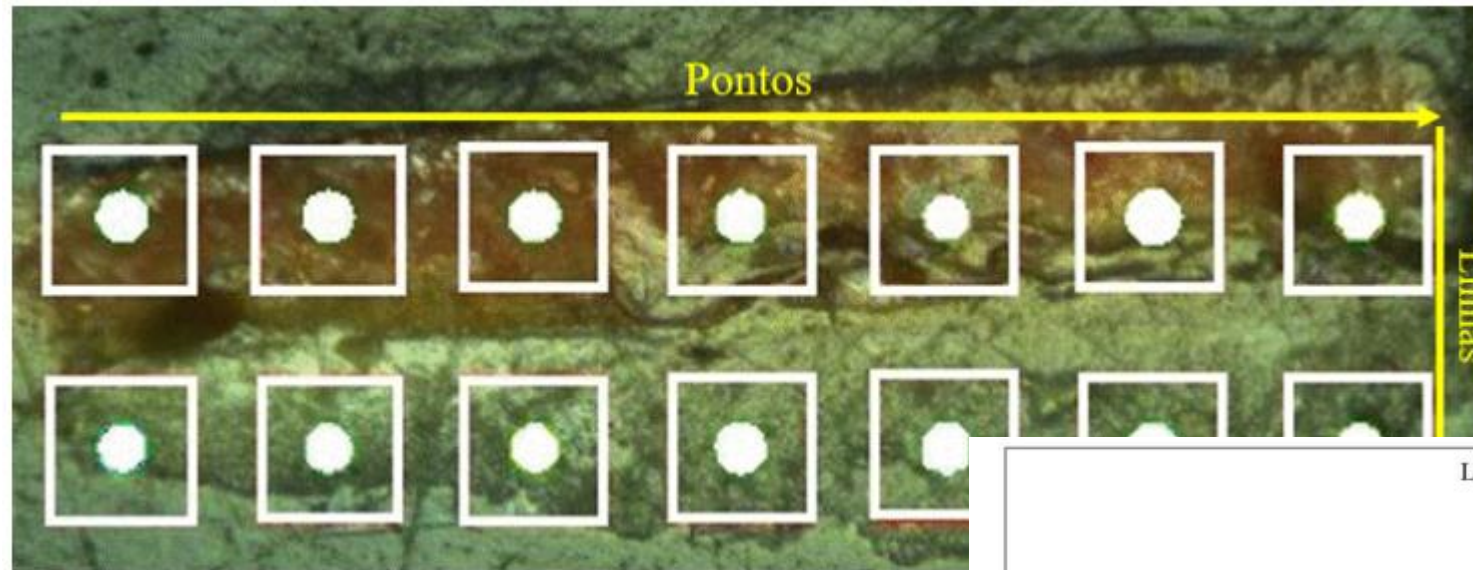
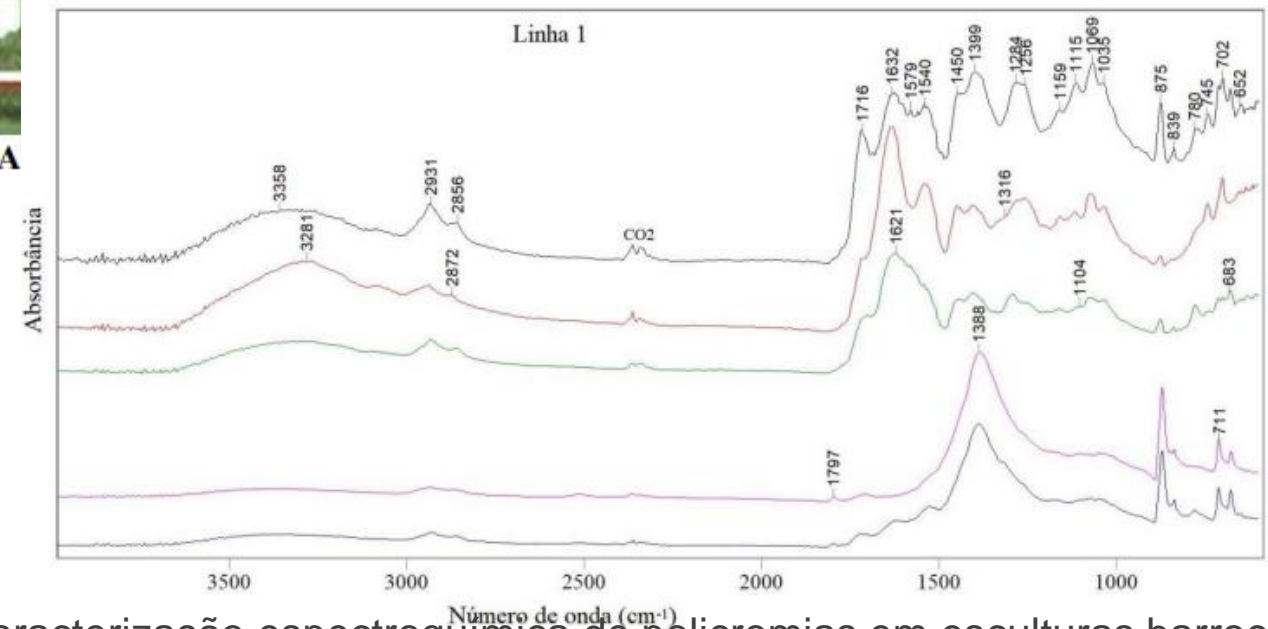
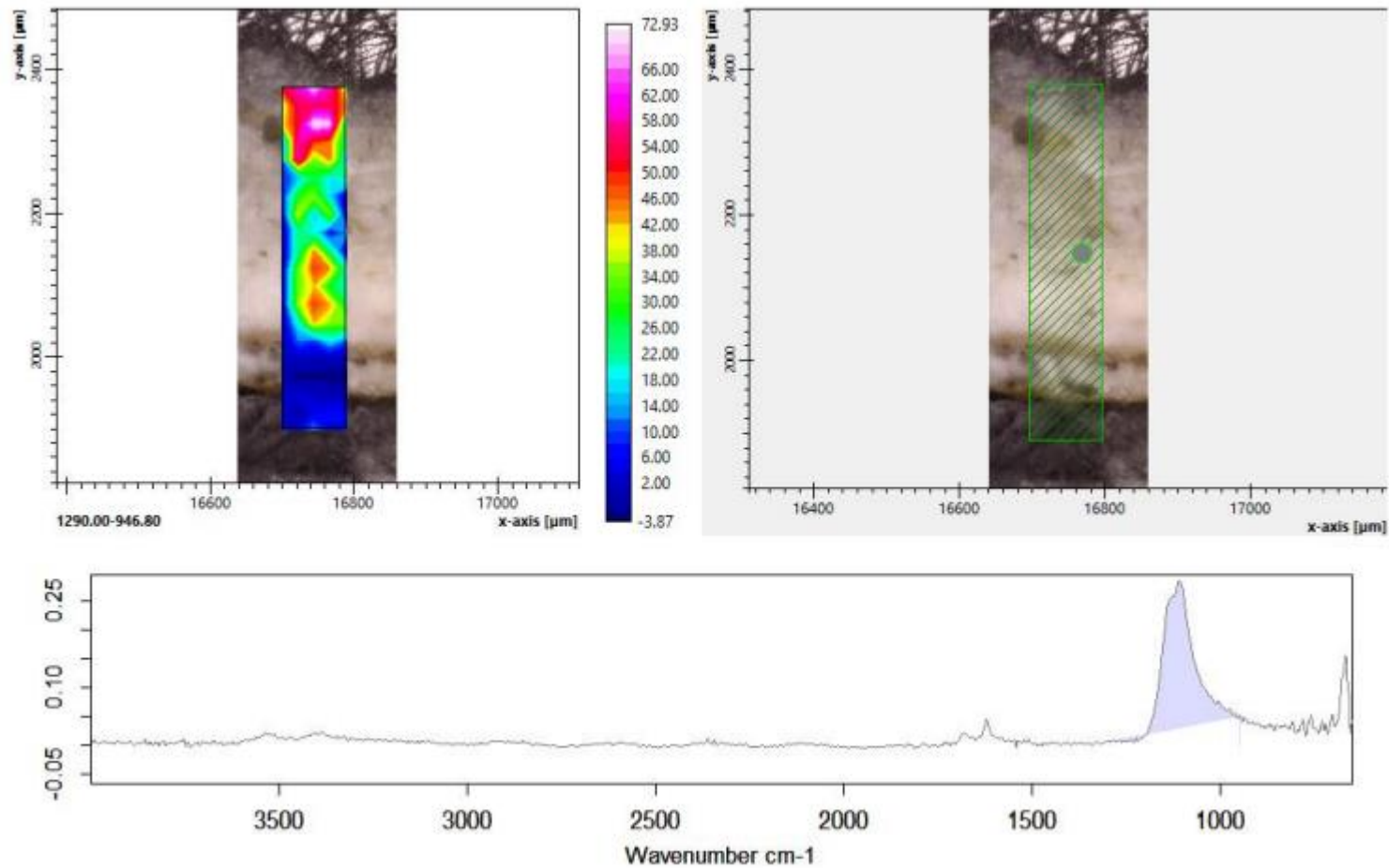


Figura 4.35: Pontos de onde foram obtidos os espectros μA



IMAGEMAMENTO FTIR

~100 μm x 500 μm



CONCLUSÕES

As técnicas de microscopia Raman e microscopia FTIR apresentam significativas vantagens em relação aos modos de registro espectral tradicionais, que podem ser interessantes dependendo da aplicação.

μ -Raman

- Maior resolução espacial
- Análise confocal (invólucros)
- Imageamento (correlação espacial)
- Obtenção de espectros com perfil de profundidade

μ -FTIR

- Seleção e análise de amostras/heterogeneidades com dimensões microscópicas
- Mapeamento FTIR
- Análise não destrutiva (reflectância)