

Espectroscopia e Fluorescência

Laboratório de Física III

Índice

| | |
|---|----|
| 1. <i>Objetivos</i> | 3 |
| 2. <i>Introdução</i> | 3 |
| 2.1 Perspetiva histórica | 4 |
| 2.2 Luz | 5 |
| 2.3 Fontes de luz | 6 |
| 2.4 Medidas de espectroscopia | 6 |
| 3. <i>Interação Luz-Matéria</i> | 7 |
| 3.1 Espectros ópticos, fontes luminosas e caracterização de materiais | 8 |
| 3.2 Fotoluminescência | 10 |
| 4. <i>Espectrómetros Ópticos</i> | 10 |
| 4.1 Espectrómetros baseados na dispersão cromática | 11 |
| 4.2 Espectrómetros baseados na dispersão Interferométrica | 13 |
| 4.3 Calibração de espectrómetros | 14 |
| 4.4 Medidas espectrais | 16 |
| 5. <i>Aquisição Automática de Sinal</i> | 16 |
| 6. <i>Instrumentos Virtuais e Computadores</i> | 17 |
| 7. <i>Trabalho Laboratorial</i> | 17 |
| 7.1 Introdução | 17 |
| 7.2 Software do espectrómetro SpectraScan | 17 |
| 7.3 Fontes ópticas | 18 |
| 7.4 Procedimento experimental para medidas espectrométricas | 19 |
| 7.4.1 Determinação de características espectrais | 19 |
| 7.4.2 Determinação da Transmitância de Amostras | 20 |
| 7.5 Procedimento experimental para medidas de fluorescência | 20 |
| 7.5.1 Determinação da constante de tempo de fluorescência | 21 |

1. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a compreensão do conceito da espectroscopia a partir da caracterização espectral da emissão de diferentes fontes de luz, assim como do que resulta da interação de um determinado padrão espectral com a matéria ao nível da absorção e da fluorescência.

Como objetivos específicos pretende-se:

- Percecionar as cores correspondentes a cada zona do espectro visível;
- Identificar características de emissão de diferentes fontes de luz;
- Compreender os princípios de funcionamento dos espectrómetros óticos (analógicos e digitais);
- Caracterizar a emissão por decaimento de fluorescência;
- Configurar adequadamente parâmetros de aquisição automática de sinal

2. Introdução

Procurando a definição de Espectroscopia numa plataforma de inteligência artificial encontra-se a descrição seguinte: *“É um ramo da física e química que estuda a interação entre a radiação eletromagnética (como a luz) e a matéria, analisando a energia absorvida, emitida ou espalhada por uma substância para determinar a sua composição, estrutura e propriedades”*.

É uma definição habitual que não enfatiza a sua relevância estrutural na evolução da Ciência, tendo de facto a sua origem constituído uma revolução científica. Colocando na mesma plataforma a pergunta *“Foi a espectroscopia uma revolução?”*, a resposta surge como: *“Sim, a espectroscopia foi uma revolução porque transformou a nossa compreensão do universo e da matéria, permitindo aos cientistas determinar a composição de estrelas distantes, descobrir novos elementos e desenvolver teorias físicas fundamentais, como a mecânica quântica. A sua capacidade de revelar “impressões digitais” espectrais únicas para cada elemento tornou-a uma ferramenta fundamental na química, astronomia e física, e continua a ser uma técnica vital para análises em diversos campos”*.

Porventura uma das razões para a descrição geral no enfatizar da relevância deste domínio científico estará no facto de que no contexto da Física e da Química se situar na sua interface, assim numa espécie de “terra-de-ninguém”. Podendo ser esse o caso, não o foi certamente na Astronomia, possibilitando o surgimento de uma das suas áreas fundamentais, a Astrofísica. De facto, até meados do século XIX a Astronomia era essencialmente Astrometria, isto é, o estudo das órbitas planetárias, a determinação das distâncias das estrelas mais próximas do Sistema Solar, a caracterização precisa do movimento diurno da Esfera Celeste para acerto dos relógios (num processo conhecido como “Determinação da Hora”¹). Era assumido que nunca seria possível conhecer a composição dos planetas e das estrelas dada a impossibilidade de se colher amostras do seu material constituinte para serem analisadas no laboratório. Esta convicção levou o filósofo francês Auguste Comte² a declarar em 1835 umas palavras que se tornaram célebres: *“Nunca poderemos determinar a composição química das estrelas”*. Foram desmentidas duas décadas depois, conforme o enquadramento histórico que a seguir se apresenta.

2.1 Perspetiva Histórica

A capacidade de um prisma gerar uma paleta de cores quando iluminado pela luz solar era conhecida no Oriente (particularmente na China) e no Ocidente pela altura do Império Romano. Sendo isto um facto, tradicionalmente

¹ Uma das funcionalidades fundamentais do Observatório Astronómico da Universidade do Porto, *Observatório Professor Manuel de Barros*, localizado no Monte da Virgem em Vila Nova de Gaia (<https://oa.fc.up.pt/>); essa sua atividade (<https://cme.tecedu.net/>), conjugada com a do Observatório Astronómico da Universidade de Lisboa, permitia, até meados da década de 1970, determinar a hora legal portuguesa.

² **Auguste Comte** (1798-1857) foi um filósofo, matemático e escritor francês que formulou uma nova doutrina social baseada na ciência, a que chamou *positivismo*. É frequentemente considerado o primeiro filósofo da ciência no sentido moderno do termo. As ideias de Comte foram também fundamentais para o desenvolvimento da Sociologia, com ele a inventar o próprio termo e a tratar a disciplina como a realização máxima das ciências. Considera-se que a ele se deve a invenção da palavra *altruismo* com o conceito associado.

considera-se Isaac Newton³ o fundador da espectroscopia na sequência da investigação sobre o assunto que realizou no período 1666-1672, apesar de antes dele outros cientistas terem observado e estudado a decomposição da luz proveniente do Sol, com realce para os trabalhos de Athanasius Kircher⁴ em 1646, de Jan Marek Marci⁵ em 1648, de Robert Boyle⁶ em 1664 e de Francesco Maria Grimaldi⁷ em 1665. Certo é que foi Newton a designar de *espectro* o padrão de cores que resulta da interação da luz solar com o prisma, conforme expresso no seu livro *Opticks* publicado em 1704.

Em 1803 William Hyde Wollaston⁸ identificou uma característica importante no espectro solar, nomeadamente a presença de riscas escuras no espectro colorido do Sol. Sem conhecimento desta observação, em 1814 Joseph Fraunhofer⁹ utilizando um melhor instrumento identificou um total de 754 riscas escuras no espectro do Sol, que passaram a ser designadas *Linhas de Fraunhofer* (Fig. 1). Também identificou a presença de riscas escuras no espectro da estrela Sírio, a estrela mais brilhante do céu noturno distante 8,6 anos-luz do Sistema Solar. O seu falecimento precoce, em 1826 com 39 anos, impediu que tivesse a possibilidade de estudar a origem destas riscas.

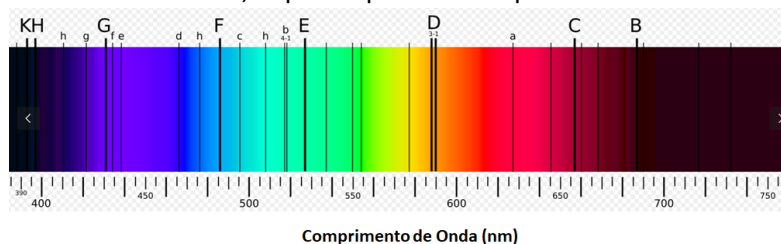


Figura 1. Espectro solar com as linhas de Fraunhofer.

Após a morte de Fraunhofer e até meados do século XIX os progressos no domínio da espectroscopia foram modestos, situação que se alterou na década de 1850 num desenvolvimento que decorreu na Universidade de Heidelberg na Alemanha e que envolveu Robert Bunsen¹⁰ e Gustav Kirchhoff¹¹.

³**Isaac Newton** (1643-1727) foi um físico, matemático e astrónomo inglês que revolucionou a ciência ao formular as leis do movimento, a lei da gravitação universal e a desenvolver o cálculo infinitesimal. Além disso, os seus estudos sobre a luz demonstraram que a luz branca é composta por todas as cores do espectro, lançando as bases da óptica moderna.

⁴**Athanasius Kircher** (1602-1680) foi um jesuíta, matemático, físico, e inventor alemão, famoso pela sua versatilidade de conhecimentos, particularmente pela sua habilidade para o conhecimento das ciências naturais.

⁵**Jan Marek Marci** (1595-1667) foi um médico e cientista germânico, reitor da Universidade de Praga e médico oficial da corte do Império Sacro Romano-Germânico. A cratera *Marci* no lado oculto da Lua recebeu o seu nome.

⁶**Robert Boyle** (1627-1691) foi um físico e químico irlandês, considerado o fundador da química moderna, conhecido pela Lei de Boyle e pela obra *O Químico Cético*. Separou a química da alquimia ao defender um método científico baseado na experimentação e na racionalidade.

⁷**Francesco Maria Grimaldi** (1618-1663) foi um padre Jesuíta, físico e matemático italiano, em particular conhecido por identificar o fenómeno óptico a que deu o nome de difração, contribuindo para a afirmação da natureza ondulatória da luz.

⁸**William Hyde Wollaston** (1766-1828) foi um químico e físico inglês famoso pela descoberta dos elementos químicos paládio e ródio. Desenvolveu também uma forma de processar minério de platina em lingotes maleáveis. No domínio da óptica concebeu um dispositivo para separar as componentes da luz com polarizações ortogonais, o qual passou a ser conhecido como *Prisma de Wollaston*.

⁹**Joseph Fraunhofer** (1787-1826) foi um físico germânico considerado um dos fundadores da óptica moderna. Desenvolveu processos para produzir excelentes vidros ópticos e lentes acromáticas para telescópios. É relatado que mesmo investigadores como Michael Faraday não eram capazes de produzir vidro que pudesse rivalizar com o feito por Fraunhofer, o que lhe permitiu construir telescópios com uma qualidade nunca antes conseguida. Também de salientar que lhe é creditado o estabelecimento de uma escala de comprimento de onda o que possibilitou a comparação de espectros associados a diversas fontes luminosas. São relatados sintomas que conduziram à sua morte que apontam para envenenamento por vapores de mercúrio, elemento que utilizava no fabrico de vidros para aplicações de ótica.

¹⁰**Robert Bunsen** (1811-1899) foi um químico alemão conhecido pelo queimador que aperfeiçoou, o qual passou a ser designado *Bico de Bunsen*. Também de salientar o seu trabalho de espectroscopia com emissões de elementos químicos aquecidos.

¹¹**Gustav Kirchhoff** (1824-1887) foi um físico alemão considerado o fundador do domínio científico da Espectroscopia tal como hoje o conhecemos. Para além desta contribuição de natureza fundamental, outras de elevado relevo são-lhe atribuídas, nomeadamente, i) as leis que regem o funcionamento dos circuitos elétricos, ii) com Bunsen, a descoberta dos elementos cério e rubídio, iii) a demonstração teórica de que a velocidade de propagação da corrente elétrica num condutor de resistência nula é igual à velocidade da luz no vácuo, iv) autor do conceito de corpo negro, alegando que este é um corpo que absorve todas as radiações incidentes, definindo o que passou a ser conhecido como o problema do corpo negro, nomeadamente: *que radiação seria emitida por tal corpo quando está em equilíbrio térmico?* Por argumentos físicos concluiu que o fluxo em intensidade dessa radiação só podia depender da temperatura e da frequência. A resposta completa a este problema só aconteceu em 1900 por Max Planck, o que marcou o início da teoria quântica.

Robert Bunsen aperfeiçoou um dispositivo desenhado por Michael Faraday para aquecer soluções químicas em laboratório. Este potente queimador de gás possibilitou a Kirchhoff determinar os espectros de vapores metálicos e compará-los com os espectros obtidos por Fraunhofer. Num texto que Bunsen enviou a um seu colega em 1859 escreve “...Kirchhoff fez uma descoberta de todo inesperada...”, isto porque tinha identificado a origem das riscas escuras observadas no espectro solar: tratava-se da absorção da luz emitida pelo Sol em certos comprimentos de onda pelo facto de existirem esses mesmos vapores metálicos na coroa solar que rodeia a superfície do Sol. Esta descoberta marcou o início de uma nova era para a Astronomia, originando o que mais tarde foi designado de Astrofísica.

A compreensão física deste fenómeno só surgiria cerca de 50 anos depois com a descoberta da estrutura do átomo. No entanto, a sua caracterização experimental permitiu a Kirchhoff identificar três regras que mais tarde passaram a ser conhecidas como as *Três Leis de Kirchhoff da Espectroscopia*, nomeadamente, i) um objeto luminoso denso produz um espectro contínuo, ii) um gás rarefeito aquecido emite um conjunto discreto de riscas espectrais, iii) um gás frio rarefeito absorve certos comprimentos de onda quando iluminado por um espectro contínuo, originando neste riscas de absorção.

A partir desta época o desenvolvimento da espectroscopia foi contínuo, tornando-se uma vasta área científica e tecnológica que se subdividiu em múltiplos segmentos, cada um deles com numerosas aplicações e técnicas espectroscópicas específicas.

Em termos gerais e considerando grandes domínios científicos, na Física a espectroscopia tem sido essencial para o desenvolvimento da mecânica quântica, das teorias da relatividade especial e geral e da eletrodinâmica quântica, permitindo aos físicos investigar a natureza quântica da matéria. No que respeita à Química, a Espectroscopia é fundamental pois permite a identificação e quantificação de substâncias, a determinação da estrutura molecular, a monitorização de reações e processos industriais e a garantia de qualidade de produtos em diversas áreas como a farmacêutica, a ambiental e a alimentícia. Ao nível da Ciência dos Materiais, a Espectroscopia tem relevância fulcral pois permite a análise detalhada da composição química e estrutura de diversos materiais (metais, polímeros, cerâmicas), a determinação das suas propriedades e a identificação de impurezas. Já na Biologia, a Espectroscopia possibilita analisar a composição, estrutura e interações moleculares de sistemas biológicos, desde a identificação de compostos em DNA e tecidos, até à elucidação de processos como a fotossíntese e o mecanismo de reações bioquímicas, proporcionando métodos não destrutivos e sensíveis para caracterizar biomoléculas e células. Na Astronomia, a relevância da Espectroscopia é estrutural pois permite analisar a luz de objetos celestes para determinar as suas propriedades físicas e químicas, como composição química, temperatura, massa e velocidade, possibilitando obter informação sobre a composição de estrelas e galáxias, também sobre a expansão do Universo e na procura de entendimento sobre a natureza do Cosmos.

2.2 Luz

A luz, entidade física omnipresente, é gerada por diferentes processos físicos e químicos, constituindo a pequena fração do espectro eletromagnético perceptível ao olho humano. Esta definição não é estanque e pode conter as regiões ultravioleta e infravermelha do espectro.

A luz pode ser utilizada no *modo observacional*, ou seja, como meio de transporte de informação, ou no *modo interativo*, em que neste caso ocorre transformação do meio que nos rodeia. O primeiro modo de observação é mais óbvio e mais comum já que está associado à visão humana, ao registo de imagem e à sensorização óptica em geral. Já o segundo apareceu e generalizou-se com os desenvolvimentos tecnológicos do século XX, em particular a invenção do LASER, já que permite com elevada flexibilidade e eficiência transformar energia luminosa noutras formas de energia e, dessa forma, interagir e transformar materiais (de que são exemplos os lasers para aplicações industriais e para aplicações médicas). Em qualquer dos casos a otimização da utilização da luz tem implicado o conhecimento detalhado das características da radiação eletromagnética.

Como indicado na secção anterior, um espectro é a representação da intensidade luminosa em função da frequência óptica ou do comprimento de onda da radiação. É característico da substância que emite/absorve a radiação, permitindo em muitas circunstâncias a sua identificação ou o estudo de alterações da sua composição interna.

2.3 Fontes de Luz

A luz é gerada por fontes ópticas que emitem radiação com diferentes características espectrais, identificando-se as seguintes categorias:

- *Fontes de espectro contínuo* (de que são exemplo a luz emitido pelas chamas ou por uma lâmpada de halogénio)
- *Fontes de espectro discreto* (é o caso da luz emitida por lâmpadas de descarga em gases rarefeitos e pelos lasers)
- *Fontes de espectro limitado* (é o que acontece nos díodos emissores de luz – LEDs)

2.4 Medidas de Espectroscopia

As características de emissão de fontes luminosas são determinadas por técnicas radiométricas que quantificam a energia emitida, a sua distribuição espacial, o perfil temporal da emissão, a cor, assim como outras propriedades. Como as cores estão associadas à frequência ν da radiação eletromagnética, a medida da energia por componente de cor é descrita por curvas *energia versus frequência*, $G(\nu)$, que se designam de espectros. As unidades mais comuns em espectroscopia são identificadas na Tabela 1 (c_0 é a velocidade da luz no vazio; n é o índice de refração do meio).

Tabela 1. Grandezas e unidades comuns em espectroscopia

| <i>Símbolo</i> | <i>Unidades Correntes</i> | <i>Designação</i> | <i>Definição</i> |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|--|
| ΔE | eV | Diferença de Energia | $1\ eV = 1,602 \times 10^{-19}\ J$ |
| ν | Hz | Frequência | $\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{c_0}{\lambda} = \frac{kc_0}{2\pi}$ |
| k | cm^{-1} | Número de Onda (no meio) | $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c_0}$ |
| λ | $\mu m, nm$ | Comprimento de Onda (no meio) | $\lambda = \frac{c_0}{n\nu} = \frac{2\pi}{k}$ |

As frequências ópticas são da ordem de $\nu \sim 10^{14}\ Hz$, enquanto que os comprimentos de onda correspondentes (em torno de $0,5\ \mu m$) têm valores próximos da nossa realidade (dimensões dos cabelos, bactérias, células, microestruturas micro ou nano fabricadas). Por esta razão os espectros ópticos são apresentados em função do comprimento de onda da radiação, $G(\nu) \rightarrow G(\lambda)$. Na Tabela 2 apresentam-se intervalos de comprimento de onda associados a uma determinada cor ($\lambda_0 \rightarrow$ comprimento de onda no vazio).

Tabela 2. Cores e intervalos correspondentes de comprimento de onda

| $\lambda_o (nm)$ | Percepção de Cor | $\lambda_o (nm)$ | Percepção de Cor | $\lambda_o (nm)$ | Percepção de Cor |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 360 – 460 | violeta | 490 – 560 | verde | 590 – 610 | laranja |
| 460 – 490 | azul | 560 – 590 | amarelo | 610 – 770 | vermelho |

3. Interação Luz-Matéria

Os materiais podem absorver e/ou emitir radiação eletromagnética de forma seletiva, função das substâncias que o compõem, dando origem aos designados espectros de absorção/emissão. Um átomo transita para um estado excitado quando irradiado por fótons de energia apropriada, função das suas bandas de energia características (eletrônica e molecular)¹². A energia em excesso é libertada quando volta ao estado fundamental por emissão de um ou mais fótons de energia total igual ou inferior à energia absorvida. O decaimento da excitação pode ocorrer diretamente, ou através de um processo em cascata, num conjunto de transições sucessivas até ao estado fundamental.

Se o material é (semi)transparente, este fenómeno também tem impacto no espectro da luz transmitida após propagação através do seu volume. Se o material é opaco à radiação, também é possível obter um espectro em reflexão que será dependente da absorção do material e da forma/estrutura material da interface refletora.

¹² O processo de emissão atômica tem associado a imagem de uma entidade objetiva, o eletrão, que está numa orbital do átomo com um certo nível de energia e que transita para uma orbital disponível num nível de energia mais baixo, a exemplo de uma pessoa num auditório quando transita de um assento numa das últimas filas para um outro mais próximo do palco e que está disponível. Esta imagem é apelativa, mas não é isso que a Ciência revela, num processo que se iniciou em 1924 com Louis de Broglie que postulou que uma partícula de quantidade de movimento p tem um comprimento de onda associado $\lambda_p = h / p$, em que h é a constante de Planck.

Desenvolvimentos posteriores vieram esclarecer o que isto significa: o eletrão é um pacote de ondas, ou seja, o resultado da interferência construtiva de ondas, designadas *ondas eletrônicas*, que se situam num certo intervalo de comprimentos de onda centrados em $\lambda_{\text{eletrão}} = h / p$ (de modo equivalente, num intervalo de frequências centradas em $\nu_{\text{eletrão}} = m_e c^2 / h$, em que m_e é a massa do eletrão e C a velocidade da luz no vazio). Esta interferência origina uma concentração de energia numa certa localização espaço-temporal com características que se associa ao eletrão. Assim, quando o eletrão “transita” da orbital de energia mais elevada para a de energia mais baixa, na verdade o que acontece é que as condições que permitiam a manutenção do pacote de ondas na orbital de energia mais elevada deixaram de existir, levando ao seu desaparecimento, passando a existir essas condições na orbital de energia mais baixa, o que leva à sua criação, numa dinâmica que envolve a interação com um outro campo ondulatório, o *campo eletromagnético*, da qual resulta a libertação do diferencial de energia ΔE entre as duas orbitais que aparece na forma de um fóton, entidade que não tem massa pelo que o correspondente pacote de ondas se resume a uma única onda com frequência $\nu_{\text{fóton}} = E_{\text{fóton}} / h$, com $E_{\text{fóton}} = \Delta E$ (notar que a energia do eletrão $E_{\text{Eletrão}}$, pode ser expressa por uma relação do mesmo tipo: $E_{\text{Eletrão}} = h\nu_{\text{eletrão}}$).

O que são e como surgem essas *ondas eletrônicas* com características que se manifestam depois nas propriedades do eletrão? A mesma pergunta se aplica às partículas constituintes dos neutrões e protões do núcleo atômico, em particular os quarks, cada um deles associado a um pacote de ondas resultante da interferência de ondas de campos ondulatórios específicos com características de onde emergem as propriedades desses quarks.

Outras perguntas decorrem deste quadro, desde logo porque razão são estáveis estes padrões de interferência construtiva, estes pacotes de onda, conhecendo-se que a tendência natural no contexto ondulatório é o desvanecimento da condição de interferência construtiva devido a efeitos dispersivos de algum tipo.

Subindo na cadeia, um átomo de carbono 12, com os seus 6 eletrões, seis protões (18 quarks) e seis neutrões (18 quarks) corresponde a 42 pacotes de onda estáveis que se conjugam segundo certas regras para formar o sistema átomo de carbono. É conhecido da *Teoria de Sistemas* que a estabilidade de sistemas, mesmo que sejam simples, implica a incorporação de procedimentos que são ativados para que, quando o sistema é perturbado dentro de certos limites, este se mantenha numa condição de estabilidade. Isto significa a existência de software incorporado no sistema que se manifesta pela emergência de regras que identificamos como leis físicas, pelo que a pergunta natural é: como surgiu esse software? Esta pergunta propaga-se com amplitude exponenciada quando se considera agregados de átomos em moléculas, agregados de moléculas, e por aí fora até às estruturas biológicas. A resposta à pergunta é simples e direta: *não sabemos*.

Este tipo de estudos experimentais de caracterização dos materiais envolve recolher a energia transmitida e/ou refletida pelos materiais quando iluminados por luz de propriedades conhecidas, resultando a informação recolhida em funções de *transmitância*, *reflectância* ou *absorvância* dependentes do comprimento de onda da luz. Por outro lado, alguns materiais, quando excitados de forma conveniente, emitem radiação com uma dinâmica temporal e espectral mensurável, dita de emissão luminescente (fenómenos de fluorescência e fosforescência). O tempo de decaimento da emissão luminescente é também uma característica do material.

3.1 Espectros Ópticos, Fontes Luminosas e caracterização de Materiais

É habitual os espectros ópticos serem organizados segundo as classes seguintes.

Emissão Termoelétrica- Espectros Contínuos

Designa-se por espectro contínuo aquele em que existe uma região contínua de emissão ou de absorção resultante de processos termoelétricos, ou seja, com características de emissão semelhantes às de um corpo negro. Lâmpadas de incandescência (de filamento) e chamas são exemplos de tais fontes. Na Fig. 2 apresentam-se espectros deste tipo, nomeadamente de estrelas com diferentes temperaturas superficiais, também de uma lâmpada de halogénio (constituída por um filamento de tungsténio numa atmosfera de um gás inerte com uma pequena quantidade de um elemento da família dos halogénios).

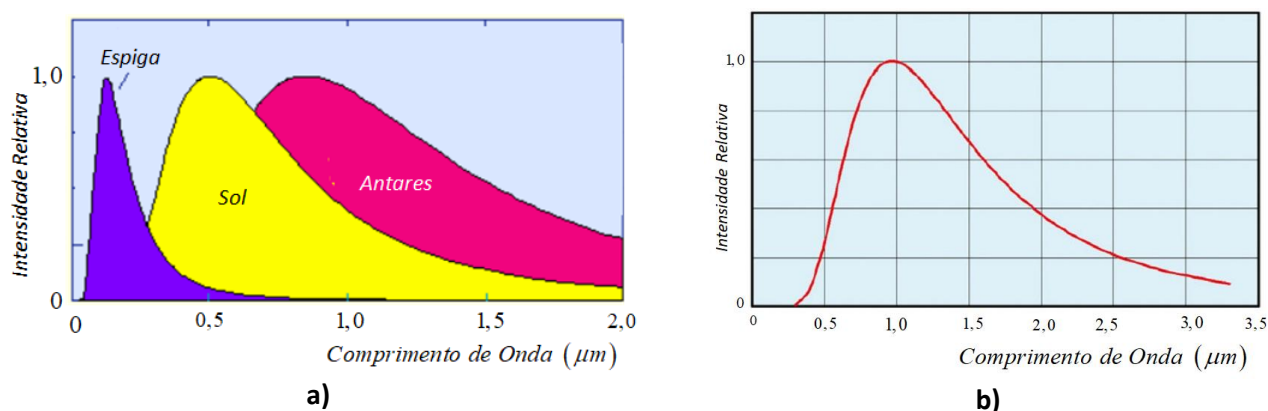


Figura 2. Espectros contínuos: a) das estrelas *Sol* (com uma temperatura superficial de $\sim 5\,800\text{ }^{\circ}\text{K}$), *Espiga* (localizada a cerca de 270 anos-luz do Sistema Solar e com uma temperatura superficial de $\sim 28\,000\text{ }^{\circ}\text{K}$) e *Antares* (distante cerca de 555 anos-luz e com uma temperatura superficial de $\sim 3\,400\text{ }^{\circ}\text{K}$); b) de uma lâmpada de halogénio.

Emissão Atómica e Molecular-Espectros de Riscas

Os espectros de emissão de gases monoatômicos contêm, geralmente, algumas riscas brilhantes associadas a transições eletrónicas entre níveis de energia do átomo¹³. Pela mesma razão, os espectros de absorção podem ser obtidos por iluminação de amostras com um contínuo de frequências e registando o espectro de luz por ela transmitida: normalmente observam-se riscas escuras (luz absorvida) num fundo contínuo. Na Fig. 3 mostram-se os espectros de emissão do Xénon e do Carbono. Um exemplo de um espectro de absorção são as riscas de Fraunhofer ilustradas na Fig. 1.

¹³ As riscas espectrais associadas aos níveis de energia eletrónicos mais externos do átomo têm comprimentos de onda que se situam no visível e ultravioleta próximo. Considerando os níveis de energia mais internos, as transições correspondentes geram radiação na região dos raios-X. Quando se consideram níveis de energia internos ao núcleo atómico as transições entre eles geram fótons na zona dos raios gama.

O comprimento de onda λ_0 da radiação emitida ou absorvida está relacionado com a diferença de energias $\Delta E = h\nu$ entre os níveis de transição eletrónica, o que permite determinar o comprimento de onda de emissão ou absorção¹⁴:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda_0} \rightarrow \lambda_0 = \frac{hc_0}{\Delta E} \quad (1)$$

Emissão Atómica e Molecular-Espectros de Bandas

Os espectros de espécies moleculares, para além de conterem riscas associadas aos níveis de energia dos seus átomos constituintes, também incluem riscas correspondentes à quantificação dos seus estados de vibração e de rotação. A separação entre estas riscas é muito pequena quando comparada com a dos níveis eletrónicos, de forma que o efeito global da conjugação destes dois termos corresponde a uma divisão dos níveis eletrónicos em subníveis muito próximos. Estes subníveis estarão tanto mais próximos quanto maior for a molécula, dando origem, nos sólidos cristalinos, a bandas contínuas. As transições entre estes subníveis dão origem à emissão, ou absorção, de radiação nas zonas espectrais do infravermelho e das microondas.

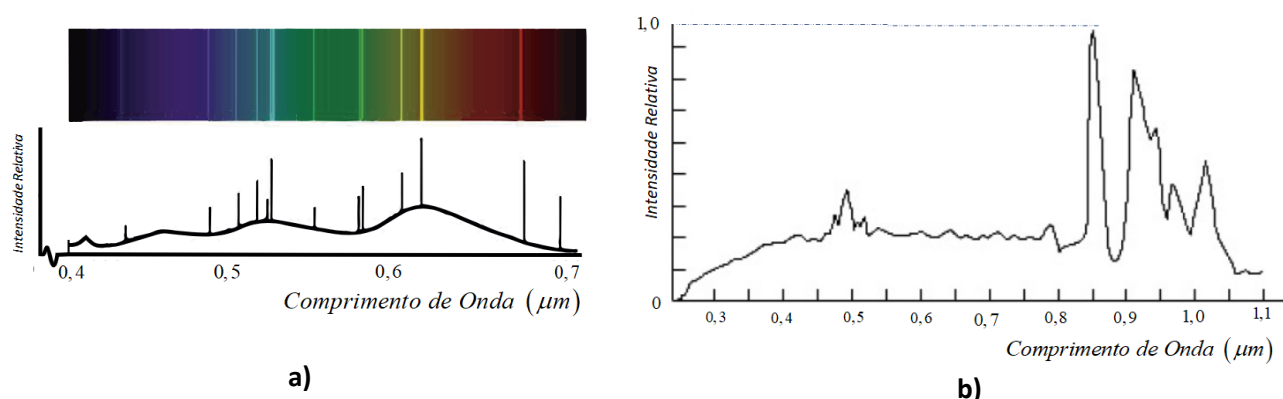


Figura 3. Espectros de riscas: espectro de emissão do Carbono (a) e do Xénon (b)

Estes espectros de bandas são também designados *espectros rotacionais* ou *espectros vibracionais*, conforme o tipo de movimento molecular. Normalmente as diferenças de energia nos níveis rotacionais são muito inferiores às energias dos estados vibracionais, podendo as primeiras serem consideradas uma subdivisão dos níveis vibracionais.

A Fig. 4 ilustra um espectro de bandas, no caso bandas de absorção da radiação solar provocadas por diferentes moléculas presentes na atmosfera terrestre.

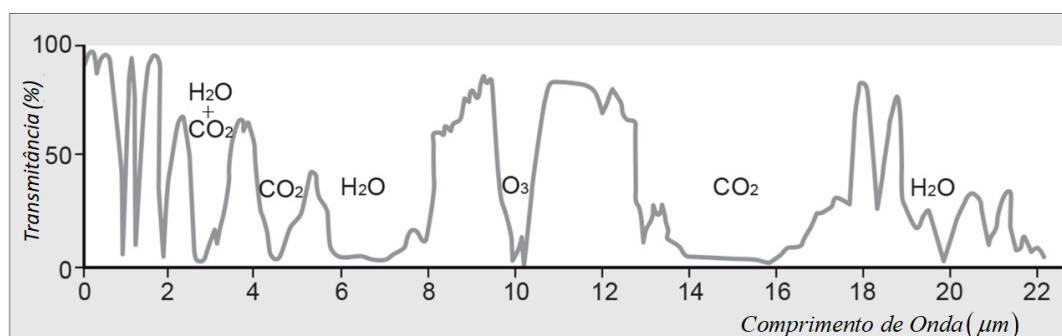


Figura 4. Espectro de bandas: bandas de absorção da radiação solar induzidas por espécies moleculares.

¹⁴ O índice “o” em λ_0 indica que se trata do comprimento de onda da radiação no vázio. Num meio de índice de refração n o comprimento de onda é $\lambda = \lambda_0 / n$.

3.2 Fotoluminescência

Fotoluminescência é um termo genérico que indica a emissão de luz decorrente da excitação atômica, englobando-se aqui os fenômenos do espalhamento de Rayleigh e de Raman, a fluorescência e a fosforescência. Estes dois últimos fenômenos diferem essencialmente na dinâmica da cascata de transições que levam a molécula de volta ao estado fundamental, ou seja:

Fluorescência – tempos de decaimento no intervalo que vai dos nanossegundos aos milissegundos

Fosforescência – tempos de decaimento no intervalo que vai dos segundos aos minutos

A excitação dos átomos/moléculas acontece quando iluminados com radiação numa certa gama de comprimentos de ondas. Uma vez extinta esta iluminação, a intensidade da radiação fluorescente emitida decai exponencialmente com o tempo de acordo com a equação

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

onde τ é o tempo característico de decaimento e I_0 é a intensidade no instante inicial ($t = 0$).

Notar que nem todos os fótons absorvidos são convertidos em emissão fluorescente, o que é quantificado pelo parâmetro η designado *Rendimento da Fluorescência*:

$$\eta \equiv \frac{\text{número de fótons emitidos por fluorescência}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (3)$$

Os mecanismos de inibição da fluorescência podem estar associados, por exemplo, à conversão da energia de excitação dos átomos e moléculas em energia térmica destas entidades.

Um ponto importante a salientar é o facto do decaimento temporal da fluorescência possibilitar, em princípio e mediante certas condições, a identificação da substância correspondente.

4. Espectrómetros Ópticos

Espectrómetros ópticos são instrumentos que separam os comprimentos de onda da luz possibilitando determinar a sua composição espectral. O sinal de entrada do espectrómetro é a luz a analisar, a qual é manipulada de forma a serem separadas as diferentes componentes de cor. O esquema básico é ilustrado na figura seguinte.

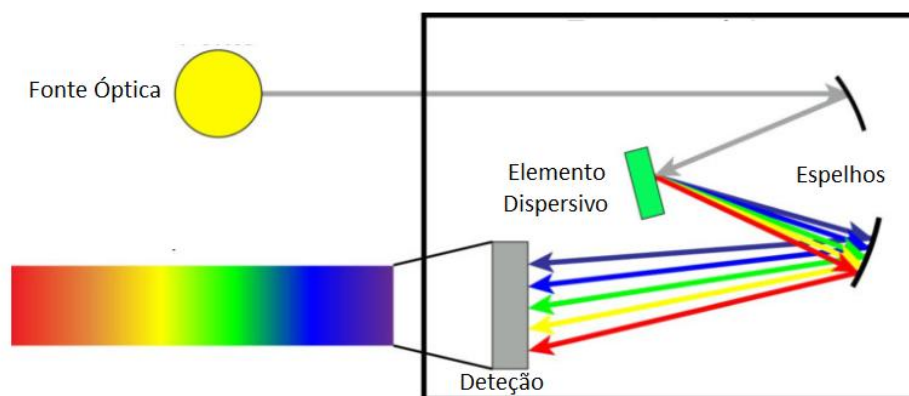


Figura 5. Esquema básico de um espectrómetro óptico.

Quando a potência em cada comprimento de onda é determinada utilizando um detetor apropriado, o sinal de saída é o espectro óptico, $G(\lambda)$, que se interpreta como a distribuição de potência óptica nos diferentes comprimentos de onda da luz em caracterização¹⁵.

Nos instrumentos atuais este processo decorre segundo a sequência:

$$\text{Luz } [P(t)] \rightarrow \text{Dispersão } [P(\lambda, t)] \rightarrow \text{Deteção } [V(\lambda, t)] \rightarrow \text{Digitalização} \rightarrow \text{Espectro } [G(\lambda)]$$

Os espectrómetros ópticos são normalmente caracterizados pela sua gama de funcionamento em comprimento de onda e pela sua resolução, parâmetro que quantifica a menor diferença de comprimento de onda observável/detetável com uma determinada configuração.

É habitual os espectros ópticos serem organizados segundo as classes seguintes.

4.1 Espectrómetros Baseados na Dispersão Cromática

Este tipo de espectrómetro baseia-se na variação do índice de refração de materiais ópticos com o comprimento de onda, fenómeno designado de dispersão material.

A separação de cores ocorre na refração na interface entre dois meios de índices de refração n_1 e n_2 , manifestando-se pelo desvio angular da direção de propagação expresso pela lei de Snell-Descartes:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2(\lambda_0) \sin \theta_2(\lambda_0) \quad (4)$$

que relaciona os ângulos de incidência e de transmissão, θ_1 e θ_2 , medidos em relação à normal da interface (assume-se que o primeiro meio não é dispersivo, uma boa aproximação quando esse meio é o ar).

Uma abordagem simples recorre a um prisma de vidro de dispersão material $dn_p / d\lambda_0$ muito elevada numa configuração semelhante àquela do *Prisma de Newton*, conforme ilustrado na Fig. 5 (n_p é o índice de refração do prisma, o qual depende de λ_0).

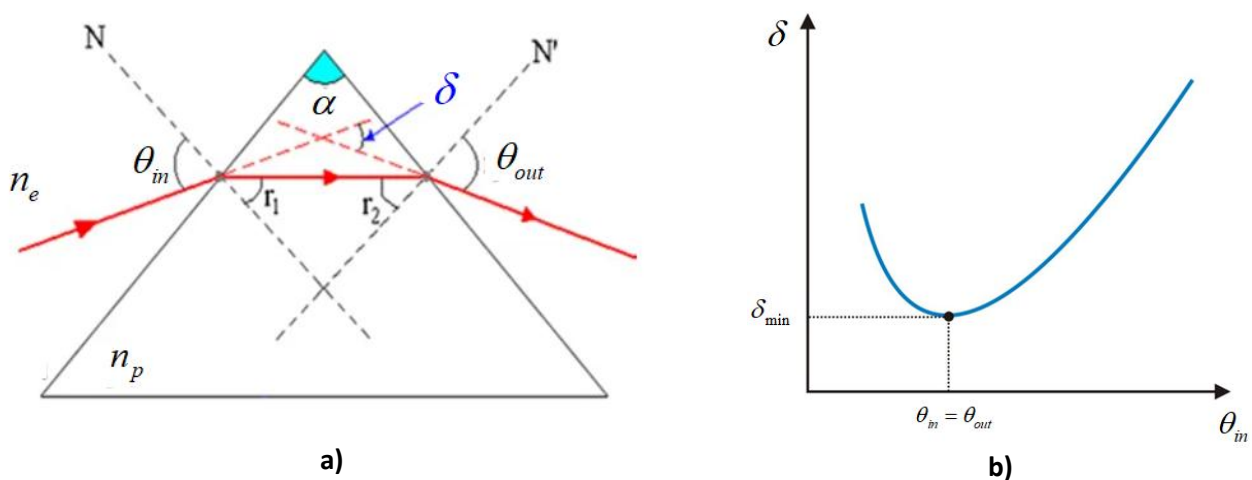


Figura 5. Propagação da luz num prisma (a) e ângulo de desvio em função do ângulo de incidência (b)

¹⁵ Em geral o espectro óptico é expresso em função da frequência óptica, isto é, $G(\nu)$.

Luz incidente segundo o ângulo θ_{in} na face de entrada do prisma de ângulo de vértice α é desviado de um ângulo $\delta(\lambda_o)$ segundo a relação

$$\delta(\theta_{in}, \lambda_o) = \theta_{in} + \arcsen \left\{ \frac{n_p(\lambda_o)}{n_e} \sen \left[\alpha - \arcsen \left(\frac{n_e}{n_p(\lambda_o)} \sen \theta_{in} \right) \right] \right\} - \alpha \quad (5)$$

Na Fig. 5-b ilustra-se a dependência de $\delta(\theta_{in})$, que mostra a existência de um ângulo de incidência para o qual o desvio é mínimo (que acontece quando $\theta_{in} = \theta_{out}$).

Existem muitas configurações possíveis de espectroscopia baseadas em prismas. Neste trabalho o instrumento clássico que será utilizado é o *Espectrómetro de Desvio Constante* que se apresenta na Fig. 6.a



a)



b)

Figura 6. Espectrómetros a utilizar nesta atividade experimental: a) espectrómetro de desvio constante como exemplo de um instrumento clássico; b) espectrómetros interferométricos com entrada em fibra óptica ilustrativos de instrumentos modernos (um otimizado para a região ultravioleta-visível do espectro, outro para a região visível-infravermelho).

O nome desta configuração deriva da característica de que para cada ângulo de incidência de um feixe de luz branca no prisma resulta, num determinado comprimento de onda, um feixe refratado com um desvio de 90° relativo à direção inicial. Assim, variando o ângulo de incidência, por rotação do prisma em relação à direção do feixe incidente, varia-se o comprimento de onda emergente da face de saída do prisma

O prisma que utiliza é o designado *Prisma de Pellin-Broca* com uma estrutura que se ilustra na Fig. 7.

O prisma consiste em um bloco de vidro de quatro lados em forma de prisma reto com ângulos de 90° , 75° , 135° e 60° . A luz entra no prisma pela face AB, sofre reflexão interna total pela face BC e sai pela face AD. A refração da luz ao entrar e sair do prisma é tal que um determinado comprimento de onda da luz é desviado exatamente 90° . À medida que o prisma roda em torno de um eixo vertical que passa no ponto O, a linha de intersecção da bissetriz de $\angle BAD$ e a face refletora BC, o comprimento de onda selecionado, que é desviado em 90° , é alterado sem modificar a geometria ou as posições relativas dos feixes de entrada e de saída.

Neste instrumento o comprimento de onda de medida é selecionado por rotação de um tambor graduado (que faz rodar o prisma). O espectrómetro tem um tubo colimador que recolhe a radiação da fonte de luz em análise, e uma luneta de observação pré-alinhada a 90° relativamente ao eixo do colimador (Fig. 8). O prisma encontra-se no vértice do ângulo formado por estes dois elementos ópticos.

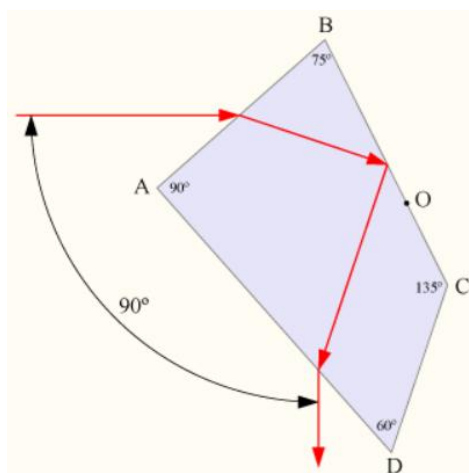


Figura 7. Estrutura do prisma de Pellin-Broca.

A luneta é constituída por três tubos ajustáveis que permitem a regulação independente da ocular e da objetiva relativamente ao retículo. Por seu turno, o colimador é constituído por um tubo de comprimento fixo (pré-ajustado), com uma fenda regulável num extremo e a óptica de colimação no outro. Estando a fenda iluminada pela fonte óptica a analisar, o colimador produz um feixe paralelo incidente no prisma.

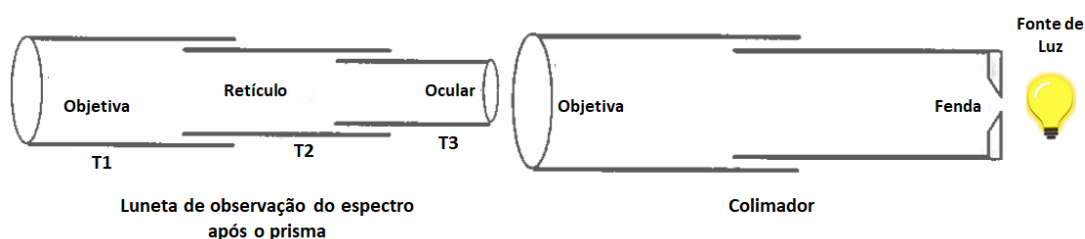


Figura 8. Elementos ópticos do espectrómetro de desvio constante.

A rotação do prisma é obtida pela atuação de um parafuso, com movimento linear, sobre um braço solidário com a mesa de rotação do prisma. O movimento de translação do parafuso é assim transformado em movimento de rotação da mesa. Sobre ranhuras inscritas no tambor do parafuso corre um ponteiro, o que permite estabelecer uma escala.

4.2 Espectrómetros Baseados na Dispersão Interferométrica

Como o nome indica, este tipo de dispersão decorre da interferência de ondas de luz geradas em estruturas designadas *redes de difração*¹⁶. O seu princípio de funcionamento genérico é o da luz que incide em diferentes partes desta estrutura se propagar, após transmissão ou reflexão nesta, com diferentes características, em particular com diferentes amplitudes (redes de difração de amplitude), ou diferentes fases (redes de difração de fase). Quando estas ondas se sobrepõem num alvo a uma certa distância da rede gera-se um padrão de interferência, o qual, numa certa localização do alvo, só é construtiva para um determinado comprimento de onda. Se a luz incidente for luz branca a sua interação com uma rede de difração origina no alvo a sua decomposição nas cores constituintes. A Fig. 9 explicita este mecanismo para o caso de uma rede de difração de fase.

¹⁶ Existem evidências que as redes de difração foram inventadas pelo astrónomo americano David Rittenhouse por volta de 1785. Alguns anos mais tarde Joseph Fraunhofer redescobriu o princípio e deu contribuições importantes, não só para a tecnologia de fabrico, mas também para a teoria das redes de difração.

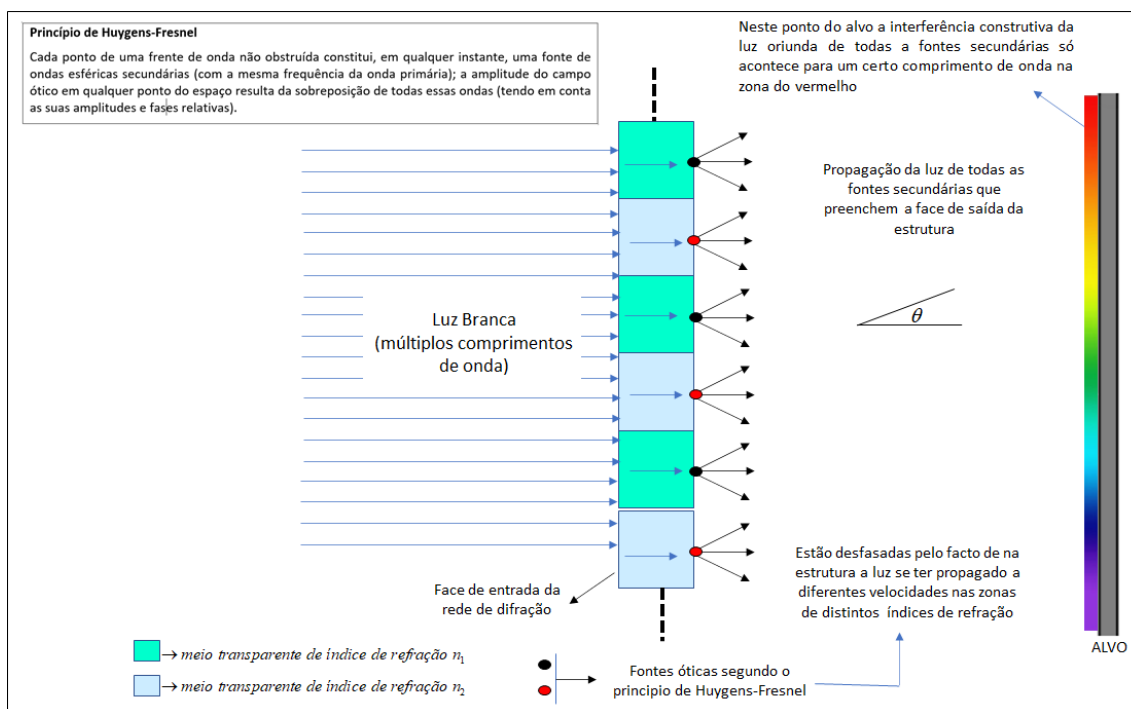


Figura 9. Princípio de funcionamento de uma rede de difração de fase (em transmissão).

Neste trabalho irá ser utilizado um espectrómetro interferométrico baseado numa rede de difração de fase com operação em reflexão, sendo a luz injetada no instrumento através de uma fibra óptica (Fig. 6.b). A sua estrutura interna está ilustrada na Fig. 10.

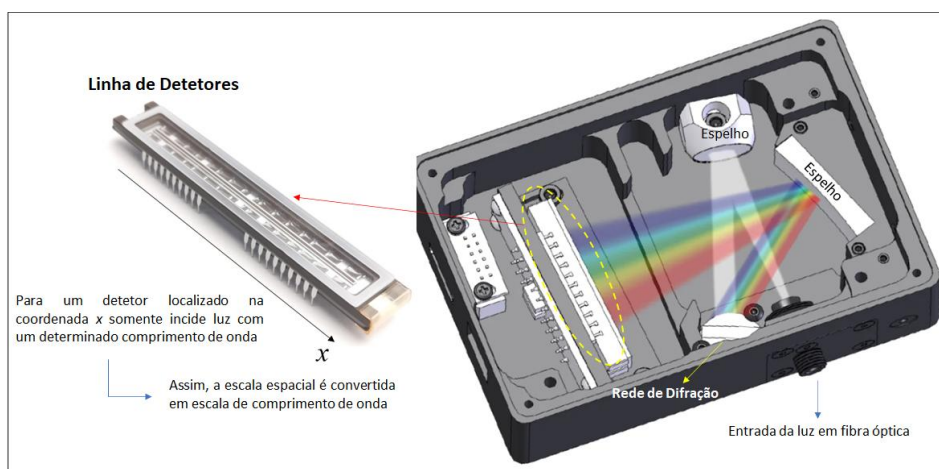


Figura 10. Estrutura do espectrómetro interferométrico utilizado nesta atividade experimental.

4.3 Calibração de Espectrómetros

A informação de um espectrómetro só está devidamente validada se o instrumento foi previamente calibrado com fontes de luz de espectro conhecido. Ainda que se possa estabelecer pela análise do instrumento a relação entre ângulo de saída e comprimento de onda, na prática o procedimento mais fiável decorre de se utilizar espectros bem conhecidos de fontes luminosas, com emissão de riscas idealmente muito estreitas e associar o conhecimento prévio do comprimento de onda de cada risca à localização numa escala da luz de saída do instrumento (no caso da utilização de uma linha de detetores, associar ao detetor onde essa luz incide o correspondente comprimento de onda).

Na implementação desta estratégia o espectro de emissão do sódio é uma referência muito utilizada já que evidencia um conjunto de riscas de emissão com intensidade assinalável, como se ilustra na Fig. 11.

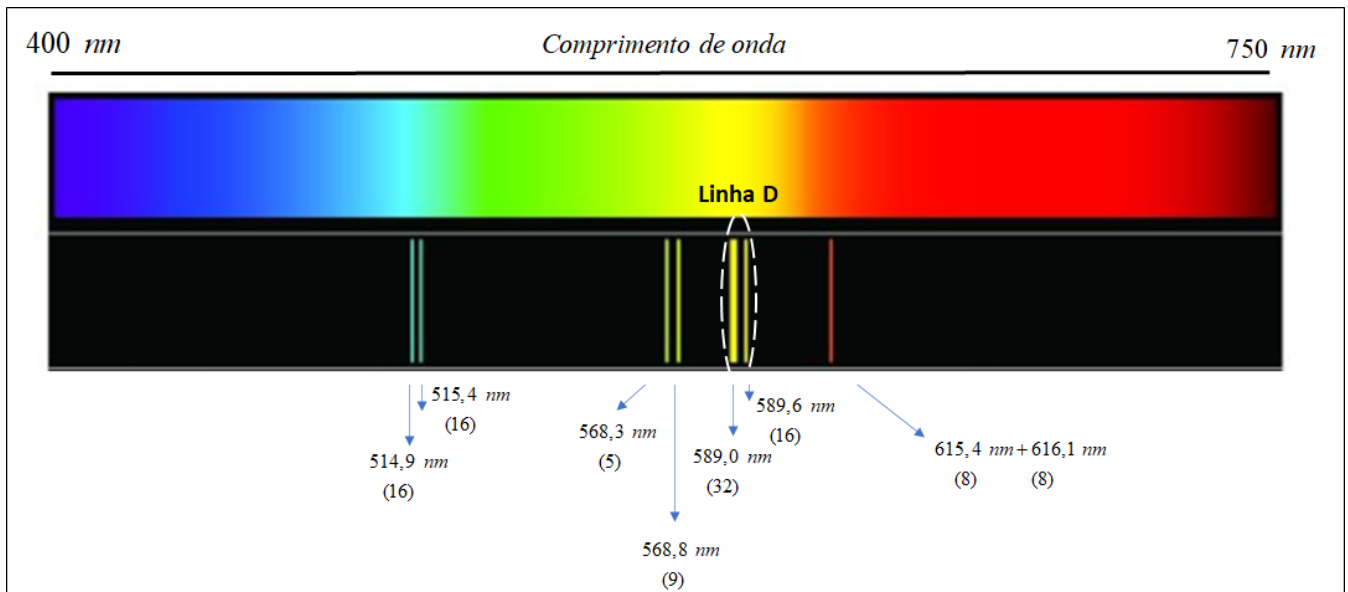


Figura 11. Espectro de emissão do sódio com identificação dos principais comprimentos de onda de emissão (os valores entre parêntesis indicam as intensidades relativas).

Neste espectro um traço característico é a designada “*Linha D do sódio*”, que se refere a um dubleto (duas riscas muito próximas) de luz amarela com comprimentos de onda de 589,0 nm e de 589,6 nm. Devida à sua proximidade não são resolúveis por espectrómetros de desempenho médio, como é o caso dos utilizados neste trabalho, aparecendo nestes como uma linha única, que se identifica simplesmente como *Linha D do Sódio*. Atendendo à intensidade relativa destas duas riscas, atribuiu-se a esta linha D o valor de comprimento de onda:

$$\lambda_{\text{Linha D do Sódio}} = \frac{589,0 \times 32 + 589,6 \times 16}{32 + 16} = 589,2 \text{ nm} \quad (6)$$

No anexo A identificam-se as principais riscas de emissão espectral dos elementos Hidrogénio, Hélio, Mercúrio, Sódio, Potássio e Cádmio.

Uma característica fundamental de um espectrómetro é a sua resolução espectral, isto é, o quão próximas podem estar duas riscas espectrais para ainda poderem ser discriminadas. Um dos critérios utilizados para definir esta grandeza é identificado na Fig. 12.

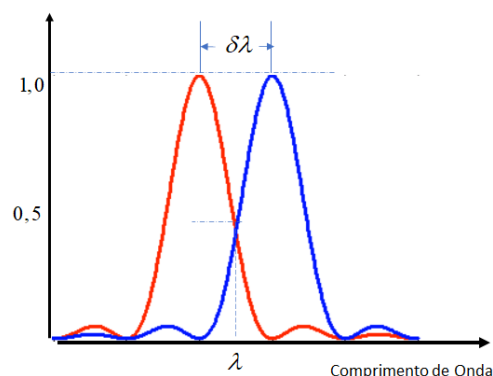


Figura 12. Definição da resolução $\delta\lambda$ de um espectrómetro

Uma grandeza relacionada é a designada *Potência Resolvente* (R) do espectrómetro definida como:

$$R \equiv \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad (7)$$

4.4 Medidas Espectrais

Para determinar o espectro de uma fonte de luz só é necessário injetar uma fração dessa luz no espectrómetro que identificará os comprimentos de onda emitidos pela fonte e as suas intensidades relativas.

Quando o objetivo é obter a resposta espectral de um meio, por vezes designada *assinatura espectral*, deverá ter-se disponível uma fonte de luz com emissão numa banda larga de comprimentos de onda, desejavelmente com elevada estabilidade. A resposta espectral pode ser em reflexão, caso em que se identifica como *Reflectância* $R(\lambda)$, ou em transmissão, com a designação de *Transmitância* $T(\lambda)$. Será esta a situação analisada neste trabalho.

Esta grandeza pode ser determinada seguindo o procedimento esquematizado na Fig. 13, sendo que $T(\lambda)$ significa a razão entre a intensidade de luz no comprimento de onda λ detetada pelo espectrómetro com a amostra incluída, $M(\lambda)$, e a correspondente intensidade da luz sem a amostra, $F(\lambda)$.

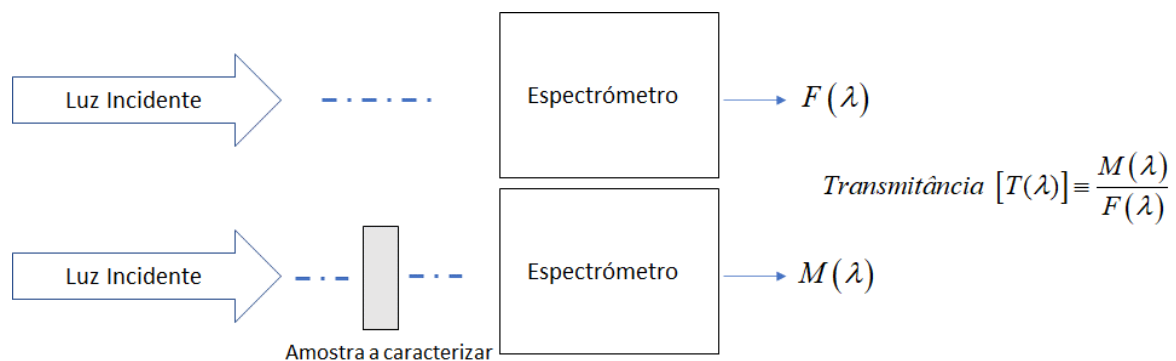


Figura 13. Determinação da transmitância (óptica) de uma amostra.

As medidas espectrais são sempre relativas a uma condição de referência, pelo que o conhecimento do valor absoluto da intensidade em cada comprimento de onda não é muito relevante. Esta é uma característica muito interessante da medida espectral pois, não sendo dependente do valor absoluto da intensidade, a medida é imune a flutuações de intensidade da fonte luminosa (dentro de certos limites e assumindo que essas flutuações não implicam mudanças espectrais).

5. Aquisição Automática de Sinal

Neste trabalho implementa-se a deteção automática de sinais, i) no espectrómetro com entrada em fibra ótica no qual a localização dos detetores (pixels) da linha de detetores tem uma correspondência com a separação angular da luz segundo os seus comprimentos de onda constituintes, ii) aquisição do sinal óptico com o fotodetector no estudo do decaimento fotoluminescente (florescência), o qual ocorre segundo uma duração temporal $\Delta t \ll 1s$.

No primeiro caso, como os pixels têm uma separação entre eles, δx , somente é detetado o sinal óptico num conjunto discreto de pontos ao longo da linha de detetores, isto é, existe uma *discretização espacial*. No segundo caso também só são registados os valores da intensidade de fluorescência em instantes de tempo separados entre si de δt , designado intervalo de amostragem, a que corresponde a *discretização temporal*. Esta é mais conhecida, mas a verdade é que os requisitos, as limitações e a análise de sinais aplicados aos sinais temporais tem um análogo direto para sinais espaciais. Basta trocar a variável temporal pela variável espacial adequada ($t \rightarrow x$ ou $t \rightarrow \theta$; Fig. 9) e, conseqüentemente, trocar a correspondente frequência temporal ($1/\delta t$) pela análoga espacial ($1/\delta x$). A partir daqui todas as ferramentas de análise de sinais disponíveis para o domínio do tempo também se aplicam ao domínio espacial.

6. Instrumentos Virtuais e Computadores

Para interatuar com instrumentação de forma prática existem ferramentas que permitem a programação gráfica de instrumentos, ditos *instrumentos virtuais*, em que o computador disponibiliza uma interface em software para as funcionalidades de hardware conectadas ao computador através das suas portas de comunicação. Assim, é possível interagir com o hardware através do computador, o que também permite integrar ferramentas de processamento e análise de dados numa única plataforma. O software *LabView* (National Instruments) é muito comum neste contexto, particularmente porque é caracterizado por rápidas curvas de aprendizagem e de desenvolvimento.

Esta ferramenta é essencial no caso do estudo da fluorescência, pois será através de um instrumento virtual LabView que será configurada a aquisição do sinal proveniente do fotodetector.

7. Trabalho Laboratorial

7.1 Introdução

Neste trabalho são as seguintes as tarefas propostas:

1. Caracterizar espectros ópticos de diferentes tipos de fontes luminosas, nomeadamente:

- Relacionar o tipo de espectro com a fonte que lhe dá origem;
- Percecionar as cores correspondentes a cada zona do espectro visível;
- Identificar características de emissão de diferentes fontes de luz.

No primeiro ponto será utilizado o espectrómetro com entrada em fibra óptica (*SpectraScan*); no segundo ponto será utilizado o espectrómetro clássico; já no terceiro ponto serão utilizados os dois instrumentos e comparados os resultados correspondentes.

2. Medir a transmitância, $T(\lambda)$, de um conjunto de amostras (utilizando o espectrómetro *SpectraScan*);

3. Medir e caracterizar a emissão por decaimento de fluorescência de um material (utilizando uma montagem dedicada).

7.2 Software do Espectrómetro *SpectraScan*

O software deste instrumento (*ScanSci*) só reconhece um espectrómetro, ainda que possam estar os dois ligados em portas USB (os dois espectrómetros diferem nas gamas de medida espectral, um otimizado para o domínio visível-infravermelho, o outro para a região visível-ultravioleta).

A Fig. 14 mostra o painel do instrumento com a aquisição do espectro de uma lâmpada de filamento incandescente.

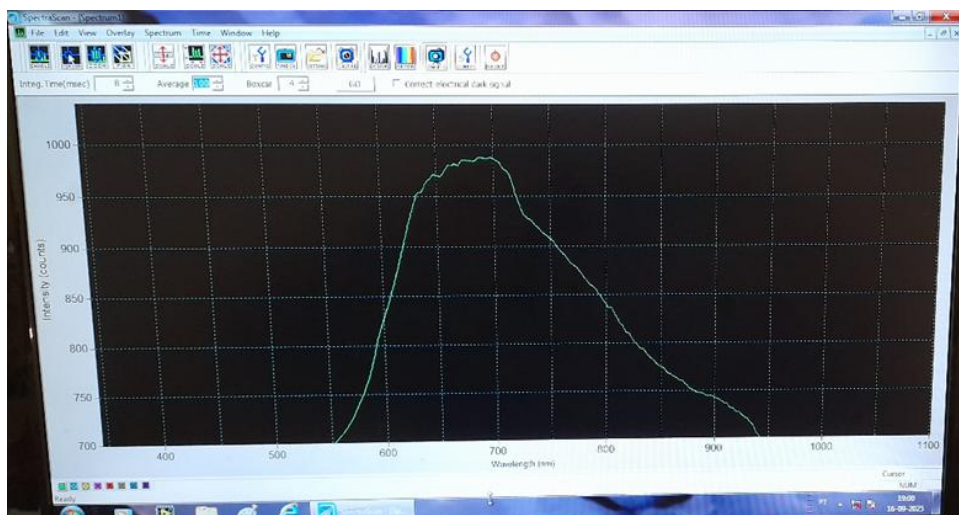


Figura 14. Painel do espectrómetro *SpectraScan* com a aquisição de espectro de lâmpada de filamento incandescente.

Algumas notas sobre o funcionamento do instrumento:

- Para adquirir um espectro pressionar o botão GO;
- *Tempo de integração*: tempo durante o qual cada espectro é medido;
- *Média*: médias de espectros consecutivos, pixel a pixel;
- *Boxcar*: média das intensidades numa janela estreita de comprimentos de onda;
- *Electrical Dark*: ruído elétrico intrínseco (em princípio constante ao longo do espectro);
- *Peak Search*: localização de picos nos espectros;
- *Overlay*: durante a aquisição permite mostrar no gráfico espectros previamente guardados;
- *Save*: guarda a informação em formato ASCII, importável em qualquer aplicação.

Ao utilizar este instrumento é importante verificar que o espectro medido não está saturado, isto é, que os picos espectrais não estão “cortados” no valor máximo detetável, o que acontece sempre que a intensidade de sinal incidente no detetor é excessiva.

É relevante indicar que sendo este um software dedicado, no entanto os parâmetros de configuração aqui mencionados são comuns entre diferentes marcas e modelos de espectrómetros, pelo que a aprendizagem é útil noutros equipamentos e contextos.

7.3 Fontes Ópticas

Conforme ilustrado na Fig. 15, para esta atividade experimental encontram-se disponíveis as seguintes fontes ópticas:

- Lâmpada de filamento incandescente (lâmpada clássica)
- Lâmpada de halogénio
- Lâmpadas de vapor de gás (sódio, cripton, hélio, árgon, néon)
- Lâmpada LED
- Laser semiconductor (díodo laser)



Figura 15. Fontes ópticas disponíveis.

7.4 Procedimento Experimental para Medidas Espectrométricas

1. Ligar a lâmpada de vapores de sódio (tem um tempo de aquecimento de alguns minutos);
2. Inicializar o software e verificar que o espectrômetro *Scansci* está conectado ao computador através da porta USB.; familiarização com o software de controle;
3. Configurar o espectrômetro de desvio constante para boa visualização de espectros:
 - Ajustar a ocular da luneta para permitir a visualização do retículo sem acomodar o olho (se necessário, iluminar o retículo utilizando uma lanterna através do orifício existente na parte superior da luneta);
 - Rodar o tambor graduado de forma a indicar o valor correspondente à risca amarela do sódio (589,2 nm; para melhor ajuste utilizar a lupa que se encontra disponível);
 - Após colocar a lâmpada de sódio em frente da fenda do colimador, ajuste a focagem da luneta de maneira a obter uma imagem nítida da fenda no plano do retículo;
 - Reduza a largura da fenda do colimador ao valor mínimo que permita ainda ver com clareza as riscas espectrais

7.4.1 Determinação de Características Espectrais

1. Rodando o tambor sempre no mesmo sentido (para evitar erros devidos à folga do parafuso) ler alguns dos valores para as riscas visíveis do sódio;
2. Coloque a fibra de captação do espectrômetro interferométrico visível-infravermelho de forma a receber a luz da lâmpada de sódio e registre o espectro de emissão;
3. Repita os pontos anteriores para as outras lâmpadas de descarga de gás;
4. Utilizando somente os espectrômetros *SpectraScan* registre os espectros das fontes de luz lâmpada incandescente, lâmpada LED, lâmpada de halogênio e do díodo laser;
5. Utilizando a lâmpada néon de descarga de gás estime um valor para a *Potência Resolvente* do espectrômetro *SpectraScan*¹⁷.

¹⁷ Por curiosidade, o telescópio espacial *Hubble* (que deteta luz no intervalo $[0,1 - 2,5] \mu\text{m}$) tem associado um espectrômetro com uma potência resolvente de $\sim 17\,500$ em torno de $\lambda_0 = 1 \mu\text{m}$. Por seu turno, o telescópio espacial *James Webb* (que deteta luz no intervalo $[0,6 - 28,5] \mu\text{m}$) tem para $\lambda_0 = 5 \mu\text{m}$ uma potência resolvente de $\sim 3\,500$.

7.4.2 Determinação da Transmitância de Amostras

Vários filtros estão disponíveis para esta atividade experimental, nomeadamente, em particular filtros de cor (por exemplo, acrílicos de várias cores).

Escolha como fonte óptica a lâmpada de halogénio já que é aquela que tem o espectro mais largo.

A montagem experimental a implementar é aquela que decorre da Fig. 13, sendo que o filtro deve ser colocado no suporte que é disponibilizado. O espectrómetro a utilizar é o SpectraScan (banda visível-infravermelho).

Determinar a função de transmitância para cada um dos filtros acima referenciados no intervalo espectral $[600, 800] \text{ nm}$

7.5 Procedimento Experimental para Medidas de Fluorescência

A montagem experimental, esquematizada na Fig. 16, utiliza um vidro dopado com iões de crómio em substituição do cristal de rubi.

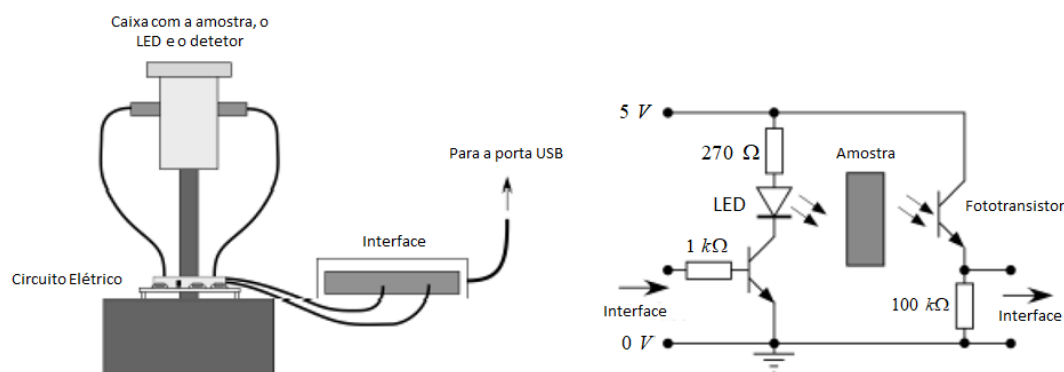


Figura 16. Montagem experimental para estudos de fluorescência (esquerda) e circuito elétrico de emissão e de deteção (direita).

A caixa tem dois tubos alinhados para inserção do LED violeta de excitação e do fotodetetor (do tipo fototransistor).

Dentro da caixa da amostra o vidro dopado com crómio está fixo no centro do cilindro, como se pode ver retirando a tampa. Após o vidro dopado encontra-se um filtro óptico que evita que a luz de excitação atinja o detetor, sendo transparente à emissão fluorescente.

A experiência é controlada por uma aplicação implementada em LabView, sendo controláveis os seguintes parâmetros:

- Tempo de Excitação (em ms): corresponde ao tempo entre o início da aquisição automática e o começo da emissão do LED de excitação;
- Frequência de amostragem;
- Número de pontos a adquirir.

A Fig. 17 ilustra a interface com o utilizador desta aplicação mostrando o aspeto típico do decaimento fluorescente. Os dados derivados destas medidas podem ser guardados em formato ASCII.

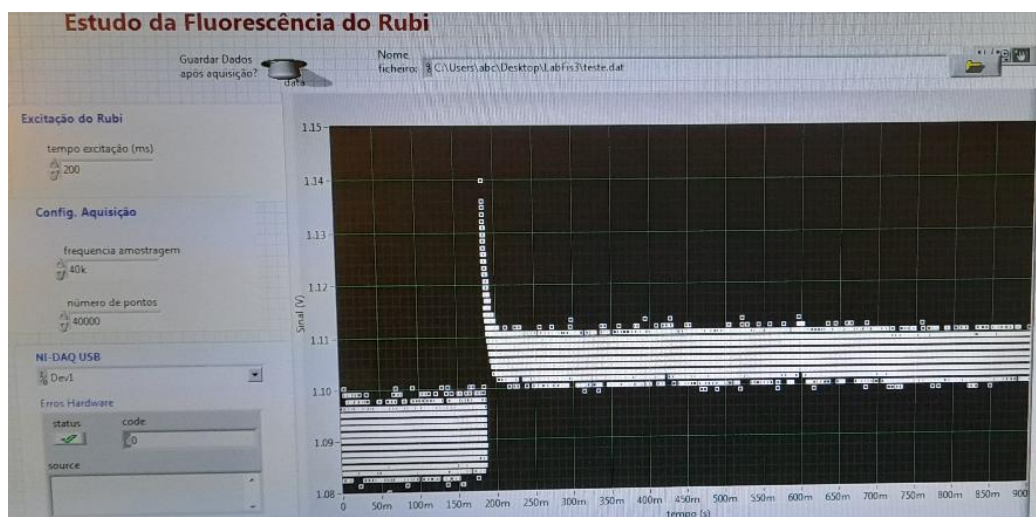


Figura 17. Interface com o utilizador da aplicação inserida no esquema experimental para observar a emissão de fluorescência de vidro dopado de iões de crómio

7.5.1 Determinação da Constante de Tempo da Fluorescência

A diminuição da intensidade da fluorescência segue a relação indicada na eq. 2, pretendendo-se determinar a constante de tempo τ . Com esse objetivo:

- Ajustar o LED e o detetor nas entradas da caixa da amostra para otimizar a deteção da fluorescência;
- Efetuar leituras do género da apresentada na Fig. 17; após exportação dos dados para *Excel*, ajustar a zona de decaimento a uma exponencial obtendo um valor para τ e avaliar a incerteza correspondente $\delta\tau$;
- Repetir este procedimento três vezes para conseguir três conjuntos $(\tau, \delta\tau)$ e obter a sua média;
- Comparar o resultado assim conseguido para a constante de decaimento fluorescente de vidro dopado de iões de crómio com o valor que encontra na literatura.

8. Bibliografia

- E. Hecht, *Óptica* (3ª edição), Fundação Calouste Gulbenkian, 2012
- W.W Parson, *Modern Optical Spectroscopy*, Springer Berlin, 2007
- J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2007
- B. D. Guenther, *Modern Optics Simplified*, OUP Oxford, 2019

ANEXO A

Riscas Espectrais de Alguns Elementos

| λ_o (nm) | Percepção de Cor | λ_o (nm) | Percepção de Cor | λ_o (nm) | Percepção de Cor |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 360 – 460 | violeta | 490 – 560 | verde | 590 – 610 | laranja |
| 460 – 490 | azul | 560 – 590 | amarelo | 610 – 770 | vermelho |

| Hidrogénio | | Hélio | | Mercúrio | | Sódio | | Potássio | | Cádmio | |
|------------|-----------|--------|-----------|----------|-----------|--------|-----------|----------|-----------|--------|-----------|
| λ (nm) | Int. Rel. | λ (nm) | Int. Rel. | λ (nm) | Int. Rel. | λ (nm) | Int. Rel. | λ (nm) | Int. Rel. | λ (nm) | Int. Rel. |
| 383.54 | 5 | 381.96 | 1 | 365.02 | 28 | 432.14 | 6 | 344.64 | 8 | 346.62 | 10 |
| 388.90 | 6 | 388.87 | 50 | 404.66 | 18 | 432.46 | 7 | 344.74 | 6 | 346.77 | 8 |
| 397.01 | 8 | 396.47 | 2 | 433.92 | 2.5 | 439.00 | 8 | 404.41 | 8 | 361.05 | 10 |
| 410.17 | 15 | 402.62 | 5 | 434.75 | 4 | 439.33 | 9 | 404.72 | 6 | 361.29 | 8 |
| 434.05 | 30 | 412.08 | 1.2 | 435.83 | 40 | 441.99 | 6 | 509.93 | 3 | 467.81 | 2 |
| 486.13 | 80 | 414.38 | 0.3 | 466.03 | 0.9 | 442.32 | 7 | 511.27 | 3 | 479.99 | 3 |
| 656.27 | 120 | 438.79 | 1 | 485.57 | 0.8 | 449.42 | 10 | 578.24 | 6 | 508.58 | 10 |
| 656.29 | 180 | 443.76 | 0.3 | 491.61 | 0.8 | 449.77 | 11 | 580.18 | 6 | 609.91 | 3 |
| | | 447.15 | 20 | 512.06 | 0.4 | 454.16 | 7 | 691.10 | 8 | 611.15 | 1 |
| | | 447.17 | 2.5 | 535.41 | 0.6 | 454.52 | 8 | 693.86 | 8 | 632.52 | 1 |
| | | 471.31 | 3 | 546.07 | 11 | 497.86 | 16 | | | 643.85 | 20 |
| | | 492.19 | 2 | 554.96 | 0.3 | 498.29 | 16 | | | 734.57 | 10 |
| | | 501.57 | 10 | 567.59 | 1.6 | 514.90 | 16 | | | | |
| | | 504.77 | 1 | 576.96 | 2.4 | 515.36 | 16 | | | | |
| | | 587.56 | 50 | 578.97 | 1 | 568.26 | 5 | | | | |
| | | 667.82 | 10 | 579.07 | 2.8 | 568.82 | 9 | | | | |
| | | 706.52 | 20 | 580.38 | 1.4 | 589.00 | 32 | | | | |
| | | 728.14 | 5 | 585.93 | 0.6 | 589.59 | 16 | | | | |
| | | | | 671.64 | 1.6 | 615.42 | 8 | | | | |
| | | | | 690.75 | 2.5 | 616.07 | 8 | | | | |
| | | | | 708.19 | 2.5 | 780.98 | 4 | | | | |
| | | | | | | 781.02 | 3 | | | | |
| | | | | | | 818.32 | 5 | | | | |
| | | | | | | 819.48 | 9 | | | | |