

Estudo da espectroscopia e da fluorescência

Francisco Ramos da Silva
Departamento de Física e Astronomia
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

17 de novembro de 2021

Resumo

Este trabalho experimental consiste na medição experimental de vários aspectos de diferentes fontes de luz, como os seus espectros de emissão, a caracterização da transmitância e da absorvância e a determinação do tempo de vida de fluorescência. Observamos espectros de emissão de riscas e digitais, calculamos e representamos a transmitância e absorvância em função do comprimento de onda, e determinamos o tempo de vida de fosforescência ($\tau = 1,189 \pm 0,012$) * 10^{-2} s, por impossibilitação de calcular o tempo de vida de fluorescência na montagem experimental utilizada.

1 Introdução

Existem diversos tipos de fontes luminosas, das quais podemos depois recolher e analisar os respetivos espectros, que podem ser de emissão ou absorção. Estes são representados como a intensidade luminosa em função do comprimento de onda da radiação. No caso de lâmpadas, por exemplo, de halogéneo, o espectro de emissão é contínuo, enquanto lâmpadas de descarga de gases monoatômicos rarefeitos têm um discreto, com riscas bem definidas em certos valores de comprimento de onda. Estes espectros de riscas são causados pela emissão de fótons quando um eletrão descarrega energia ao transitar de um nível de energia maior para um menor (demonstrado na figura 1).

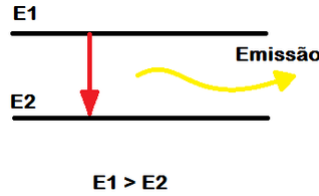


Figura 1: Esquema de emissão de um fóton por transição de um eletrão de um nível de energia superior (E1) para um de energia inferior (E2)

O que resulta na relação:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E} \quad (1)$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda da risca no espectro, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vazio e ΔE é a diferença entre energias dos respetivos níveis de transição

Já analisando os espectros contínuos, ao incidirmos a radiação de algo como uma lâmpada de halogéneo em algum material esta pode ser refletida, transmitida e absorvida. As grandezas referentes a esses fenómenos (Refletância, Transmitância e Absorvância, respetivamente) podem ser expressidas em função do comprimento de onda:

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda) - I_{dark}(\lambda)} \quad (2)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda) - I_{dark}(\lambda)} \quad (3)$$

$$A(\lambda) = -\log_{10}(T(\lambda)) \quad (4)$$

Onde I_R , I_T , I_{dark} e I_{ref} são as intensidades de radiação refletida, transmitida, ambiente (sem a lâmpada ligada) e de referência, respectivamente.

Quando a emissão de luz se dá devido à energia de excitação proveniente de uma radiação absorvida, estamos a tratar de fotoluminescência. Dentro desse fenômeno podemos identificar dois acontecimentos, a fluorescência, com tempos de vida por volta de $10^{-9}s$ a $10^{-5}s$, e a fosforescência, com tempos de vida entre 10^{-3} e alguns segundos. Removendo a radiação ambiente podemos fazer a relação:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5)$$

Onde I_0 é a intensidade no momento inicial e τ é o tempo característico de desexcitação. No entanto, para analisar os dados que vamos obter em laboratório não podemos usar essa exata equação, por causa da corrente de fuga do sensor amplificada no fototransistor não ser desprezável. Teremos então de subtrair a luz incidente ambiente, de modo à exponencial tender para 0, fazendo depois um ajuste linear ao seu logaritmo, determinando τ pela expressão:

$$\tau = -\frac{1}{m} \quad (6)$$

Onde m é o declive do ajuste linear obtido.

2 Montagem e método experimental

2.1 Observação e medição de espectros de emissão

Na primeira parte do trabalho utilizamos:

1. Espectrómetro de desvio constante
2. Espectrofotômetro *Scansi*
3. Lâmpadas de Sódio, Hélio e Fluorescente

Primeiro ligamos a lâmpada de Sódio pois demora a estabilizar a emissão. Enquanto esperavamos por isso, ligamos o *Scansi*. Foi colocada à frente da fenda do colminador, onde ajustamos então a sua largura e a posição da luneta, para se observar o espectro de riscas na sua totalidade. Calibramos o Tambor de modo à risca amarela característica deste espectro estar alinhada o mais próximo do valor suposto (589 nm).

Registamos as restantes riscas observadas.

Em seguida colocamos a lâmpada em frente das fibras óticas ligadas aos espectrofotômetros, um de cada vez, um sensível à zona UV e outro à zona IV, registrando os dados respetivos. Procedemos de forma análoga e igual para as restantes lâmpadas.

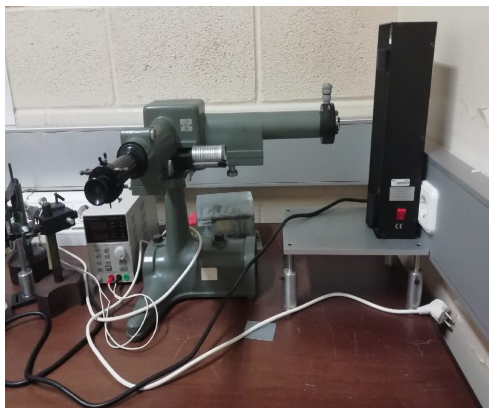


Figura 2: Montagem da medição das riscas com o espectrómetro de desvio constante

2.2 Medição de transmitância e absorvância

Nesta segunda parte utilizamos:

1. Espectrofotômetro *Scansci*
2. Lâmpada de halogéneo
3. Filtros óticos de acrílico verde e vermelho
4. Óculos de proteção laser

Primeiramente medimos os espectros UV-VIS e VIS-NIR da lâmpada de halogéneo, e de seguida colocamos, entre a lâmpada e o detetor, um filtro de acrílico. Procedemos de forma análoga para o outro filtro e para os óculos de proteção laser.

2.3 Medição do tempo de fluorescência

Na parte final desta experiência utilizamos um vidro dopado com iões de crómio fixo num cilindro, para substituir o rubi, e uma caixa de amostra com dois tubos, um com um LED violeta e outro com um foto-detetor. Podemos ver a montagem no esquema da figura 3

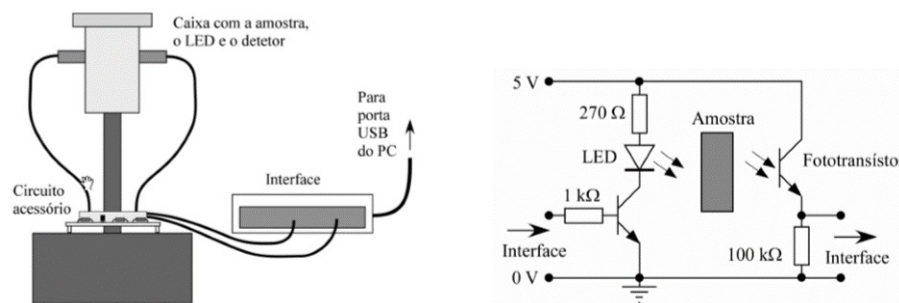


Figura 3: Esquema da montagem da caixa (na esquerda) e do circuito dentro da mesma (na direita)

Fizemos 16 testes, realizados a 40kHz e obtemos cerca de 26000 pontos para a análise posterior.

3 Resultados e Análise

Todos os dados obtidos foram analisados no programa Microsoft Excel.

3.1 Espectros de emissão

As análises de espectros obtidos pelo espectrofotómetro foram limitadas à zona da radiação visível (400 750 nm) pois para a análise só podemos comparar os picos dos gráficos às riscas que observamos no espectralómetro de desvio constante.

3.1.1 Lâmpada de Sódio

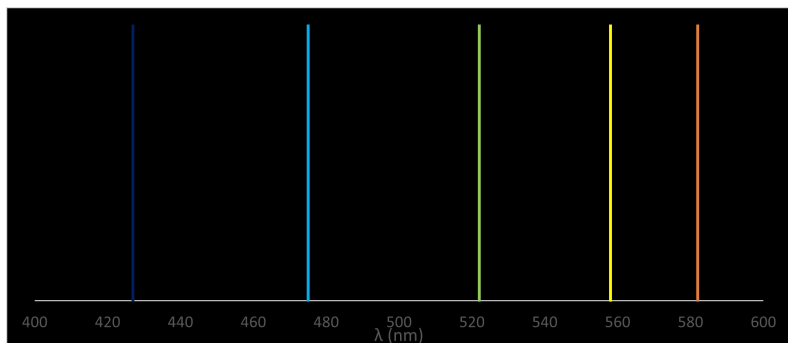


Figura 4: Espectro de riscas para a lâmpada de sódio

Para a lâmpada de sódio conseguimos observar 5 riscas, obtendo então a figura 4, sendo a mais brilhante a amarela, daí a cor da luz da lâmpada, observada com o comprimento de onda de $560,0 \pm 0,05$ nm.

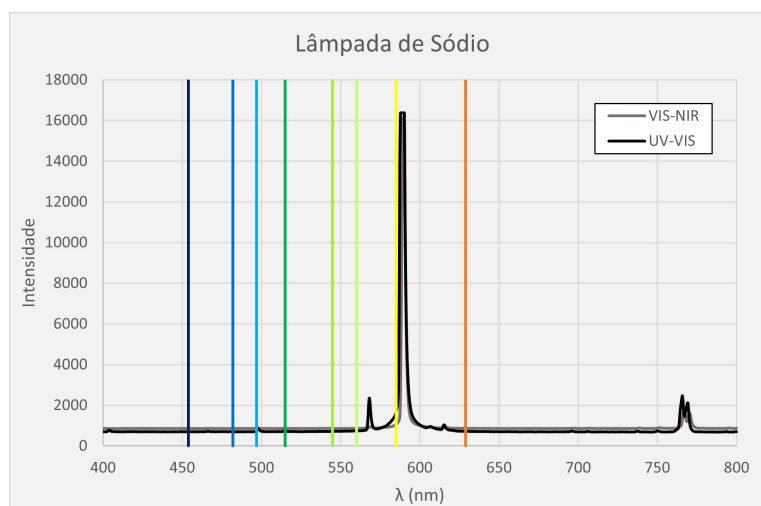


Figura 5: Espectro obtido pelo espectrofotômetro com as riscas observadas sobrepostas.

λ riscas (nm)	λ picos (nm)	$\Delta\lambda$ desvio (nm)
454 ± 0.05	-	-
482 ± 0.05	-	-
497 ± 0.05	-	-
515 ± 0.05	-	-
545 ± 0.05	-	-
560 ± 0.05	568.208 ± 1.649	8.208
585 ± 0.05	589.546 ± 1.263	4.546
629 ± 0.05	-	-

Figura 6: Tabela de comparação entre os valores de comprimento de onda das riscas observadas e dos picos do gráfico do espectrofotômetro

O gráfico apresenta claramente uma falta de picos, como se pode ver pela existência de apenas dois que se aproximam minimamente das riscas observadas. O mais provável é isto dar-se a uma possível falta

de aquecimento da lâmpada, que levou a apenas estarem suficientemente detetáveis ao espectrofotômetro as duas riscas mais brilhantes da lâmpada. Ainda assim essas riscas, especialmente a amarela, não apresentam desvios muito grandes dos picos respectivos.

3.1.2 Lâmpada de hélio

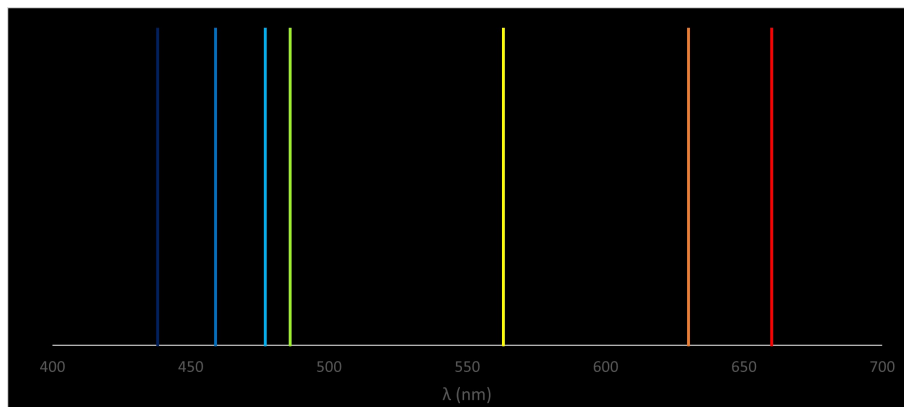


Figura 7: Espectro de riscas observadas da lâmpada de hélio

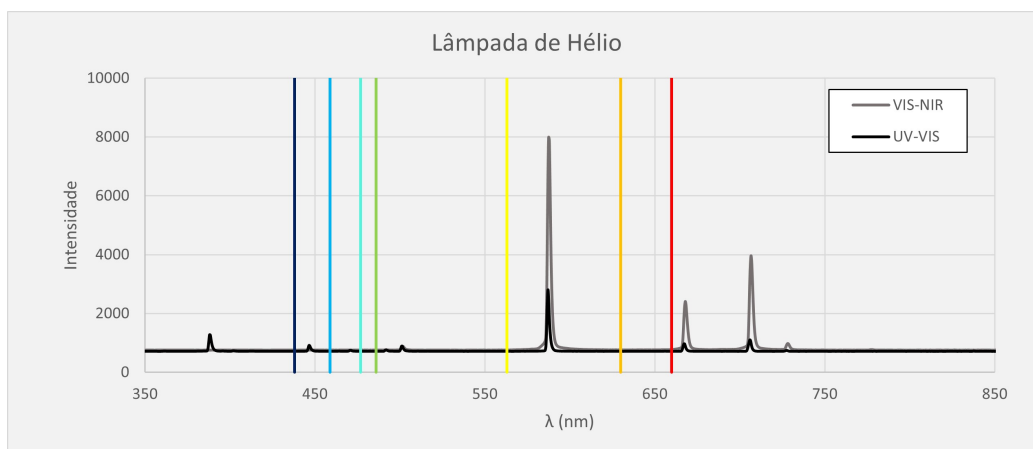


Figura 8: Espectro obtido pelo espectrofotômetro com as riscas observadas sobrepostas.

λ riscas (nm)	λ picos (nm)	$\Delta\lambda$ desvio (nm)
-	387.968 ± 1.357	-
438 ± 0.05	-	-
459 ± 0.05	-	-
477 ± 0.05	-	-
486 ± 0.05	-	-
563 ± 0.05	-	-
-	590.388 ± 0.842	-
660 ± 0.05	667.880 ± 2.418	7.88
-	706.533 ± 1.575	-

Figura 9: Tabela de comparação entre os valores de comprimento de onda das riscas observadas e dos picos do gráfico do espectrofotômetro

Quanto à lâmpada de hélio, já conseguimos observar 7 riscas (figura 7) no entanto encontramos o mesmo problema de poucos picos terem sido registados pelo espectrofotômetro, com apenas dois que se aproximam das riscas observadas (figura 8). Isto leva a crer que o erro, tanto com esta como a lâmpada anterior, tenha sido talvez um erro de posicionamento do detetor.

3.1.3 Lâmpada fluorescente

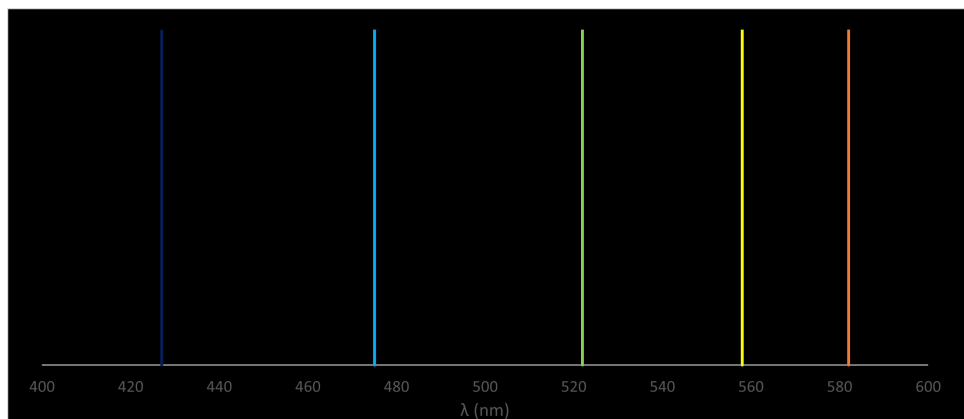


Figura 10: Espectro de riscas observadas da lâmpada fluorescente

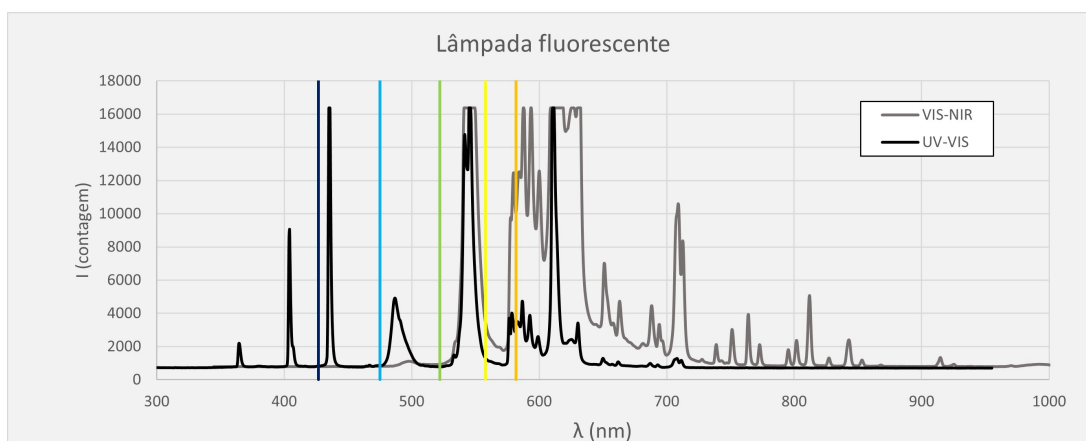


Figura 11: Esspectro obtido pelo espectrofotômetro com as riscas observadas sobrepostas.

λ riscas (nm)	λ picos (nm)	Δλ desvio (nm)
-	364.340 ± 1.825	-
-	404.196 ± 0.899	-
427 ± 0.05	434.988 ± 1.330	7.988
475 ± 0.05	486.652 ± 3.894	11.652
522 ± 0.05	-	-
558 ± 0.05	545.256 ± 4.740	12.744
582 ± 0.05	587.861 ± 5.471	5.861
-	610.308 ± 2.002	-

Figura 12: Tabela de comparação entre os valores de comprimento de onda das riscas observadas e dos picos do gráfico do espectrofotômetro

Na lâmpada fluorescente já observamos uma abundância de picos, havendo até uma zona de instabilidade observada e detetada pelo espectrofotômetro VIS-NIR (figura 11). Ainda assim conseguimos relacionar picos a 4 das 5 riscas observadas, como demonstrado na tabela 12, embora com desvios consideráveis entre os mesmos.

Pelos resultados obtidos, apesar de alguns erros que levaram à falta de picos nas lâmpadas de sódio e hélio, podemos afirmar que o espectrômetro de desvio constante tem maior fiabilidade e resolução.

4 Transmitância e absorvância de vários filtros

A lâmpada de halógeno é incandescente e por isso o seu espectro, ao contrário do que observámos até agora, é contínuo.

Apenas usamos os dados de VIS-NIR pois os de UV-VIS estavam com baixa deteção.

4.0.1 Filtro acrílico vermelho

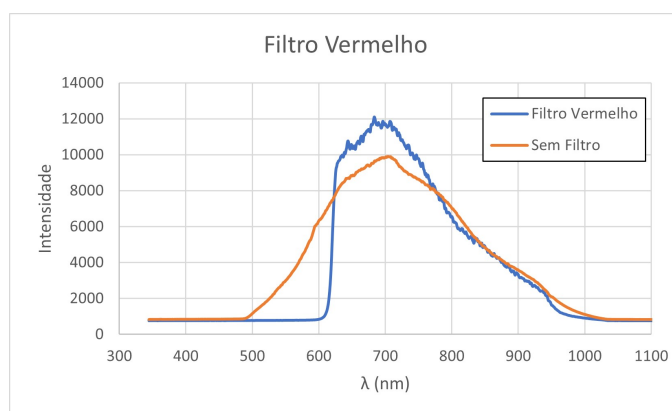


Figura 13: Intensidades registadas com e sem o filtro vermelho

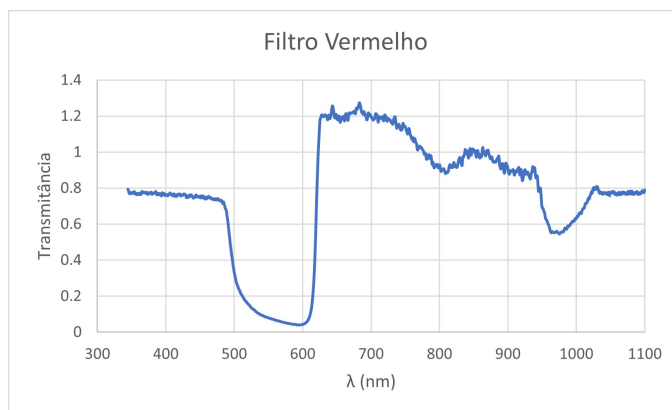


Figura 14: Transmitância detetada com o filtro vermelho

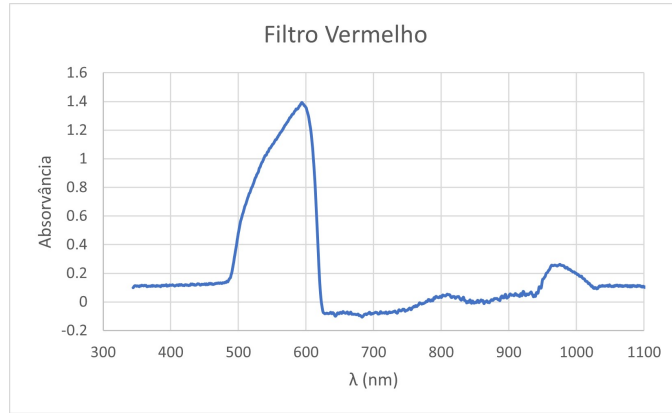


Figura 15: Transmitância detetada com o filtro vermelho

Observamos um erro logo na figura 13 pois a intensidade da luz com o filtro nunca deveria ser maior que sem o filtro (o que leva a transmitância a ultrapassar 1, quando tal não deveria ser possível). Ainda assim a análise que precisávamos de fazer não fica totalmente comprometida, pois conseguimos verificar que o filtro absorve quase toda a luz até ao comprimento de onda de perto de 600 nm, que corresponde naturalmente à zona da luz vermelha (podemos ver pela transmitância se aproximar de 0 na figura 14 e a absorvância ter um pico na mesma zona, pela figura 15).

4.0.2 Filtro acrílico verde

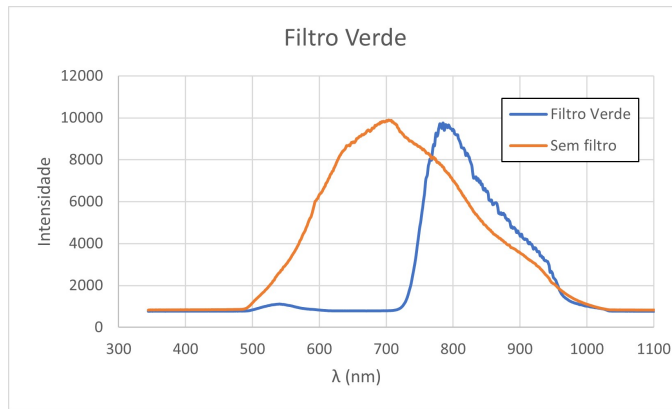


Figura 16: Intensidades registadas com e sem o filtro verde

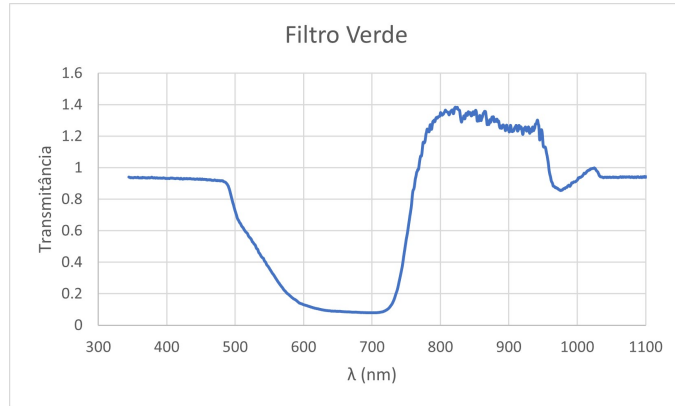


Figura 17: Transmissão detetada com o filtro verde

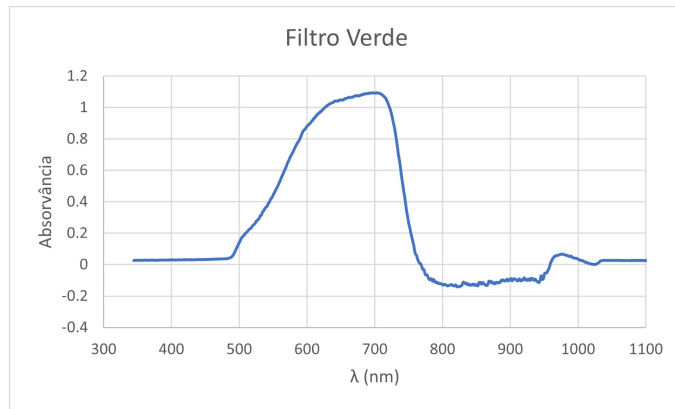


Figura 18: Transmissão detetada com o filtro verde

Mais uma vez identificamos o mesmo erro da intensidade com filtro ultrapassar aquela sem filtro (figura 16). O comportamento geral da transmissão e da absorção parecem certos, pois o filtro absorve bem a luz vermelha, mas deixa passar a azul/verde (até os 500 nm).

Estes comportamentos são espectáveis pois os filtros adquirem a cor da luz que transmitem, nestes casos vermelho e verde, e para conservarem a energia têm de absorver a luz da cor complementar, verde e vermelho, respetivamente.

4.0.3 Óculos Filtro laser

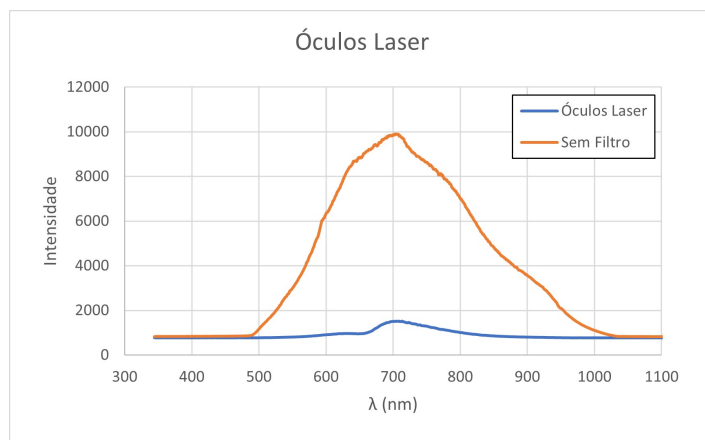


Figura 19: Intensidades registradas com e sem os óculos laser

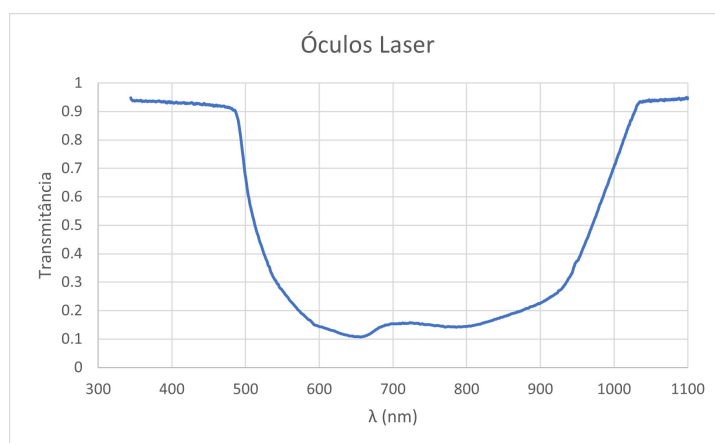


Figura 20: Transmitância detetada com os óculos laser

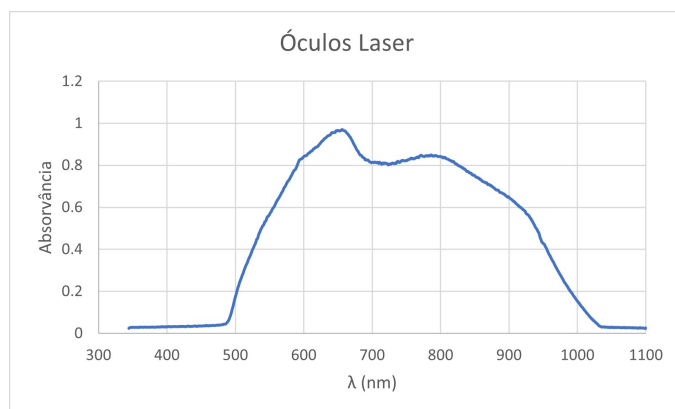


Figura 21: Transmitância detetada com os óculos laser

Como seria de esperar, uma vez que são óculos protetivos, os óculos de laser absorvem quase toda a radiação que lhes incide, dando-lhes a sua cor preta e quase opacidade.

5 Determinação do tempo de Fluorescência

Como referido antes, realizamos 16 testes para esta parte da experiência, e agora na análise trabalhamos com as médias de intensidades desses testes para os gráficos das figuras 22, 23 e 24.

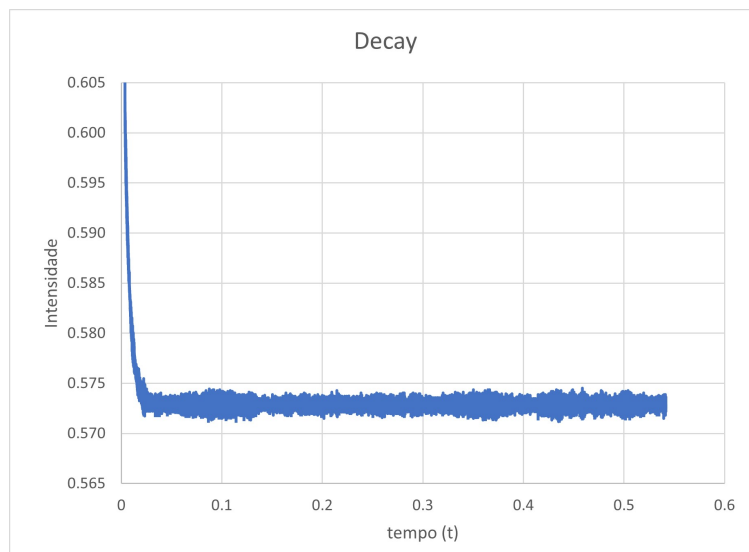


Figura 22: Média das intensidades em função do comprimento de onda

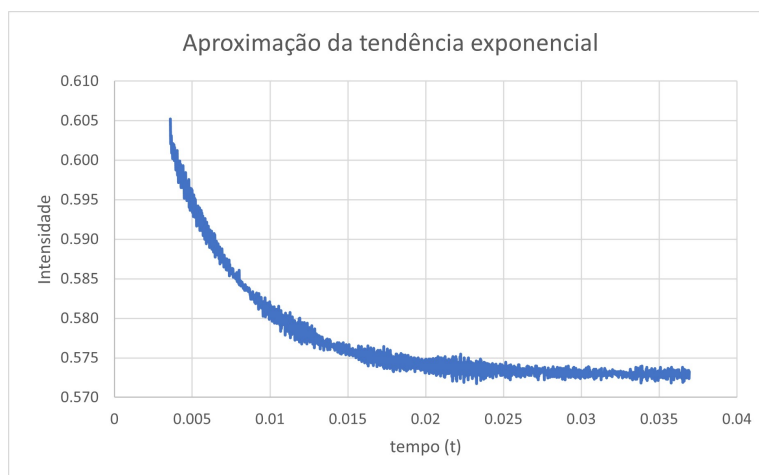


Figura 23: Aproximação do decaimento exponencial no gráfico da figura 22

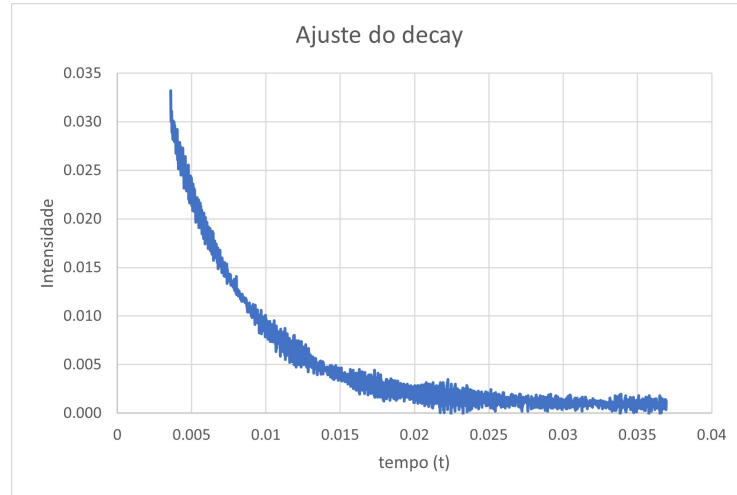


Figura 24: Curva exponencial aproximada subtraindo a radiação ambiente incidente

Para determinar um valor de τ temos de analisar o logaritmo dos dados da figura 24. Conseguimos detetar um bom ajuste linear no intervalo $[0,0035;0,0085]$ t, como podemos ver pelas figuras 25 e 26.

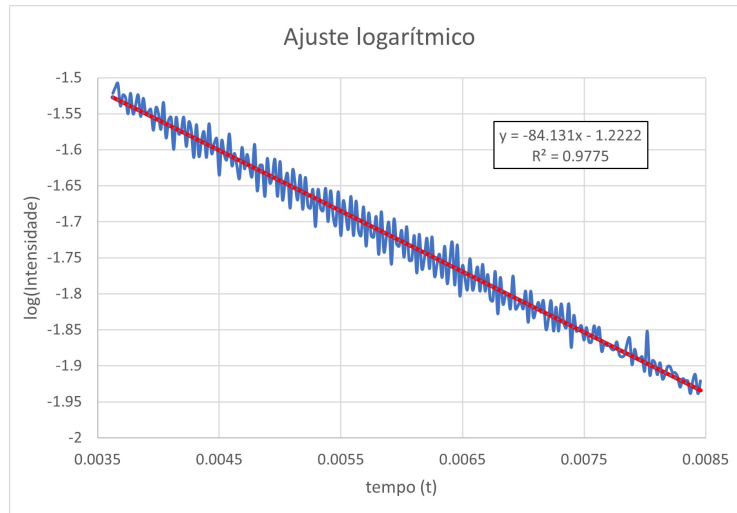


Figura 25: Ajuste linear ao logaritmo da média das intensidades subtraída

m	-84.13097	-1.22223	b
sm	0.8393467	0.005205	sb
r ²	0.9775244	0.017953	s

Figura 26: Tabela de parâmetros do ajuste linear

O r^2 é longe de ideal, no entanto isto dá-se por termos dados muito dispersos quanto ao eixo dos yy, pois se observarmos os resíduos do ajuste linear na figura 27 vemos que não têm qualquer tendência e são totalmente aleatórios, e portanto o ajuste linear pode ser considerado razoável.

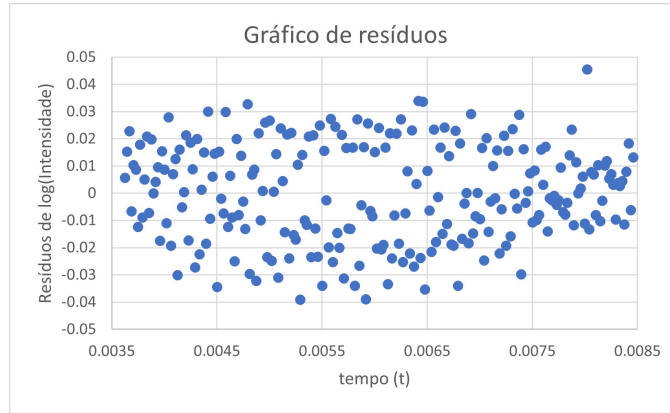


Figura 27: Resíduos do ajuste linear

Com este ajuste, usando a equação 6, podemos determinar como valor de $(\tau = 1,189 \pm 0,012) \cdot 10^{-2} \text{s}$.

6 Conclusão e discussão de resultados

Na primeira parte do trabalho conseguimos observar espectros tanto de riscas como digitais, para várias lâmpadas. Os digitais para as duas primeiras lâmpadas parecem ter sido mal obtidos, tendo poucos picos que alinham apenas com algumas riscas observadas, levando-nos assim a concluir que o espectrómetro de desvio constante é mais fiável, para além de ter menor incerteza e maior resolução.

Na segunda parte calculamos a transmitância e a absorvância para dois filtros acrílicos de cores vermelha e verde, e observamos que estes filtros transmitem facilmente luz da gama da sua respetiva cor, absorvendo a gama de cor complementar.

Fizemos o mesmo para os óculos de laser, e observámos que estes absorvem quase toda a gama da luz visível.

Finalmente, na terceira análise, ao analisarmos as médias de 16 testes obtivemos um valor para a constante de decaimento $(\tau = 1,189 \pm 0,012) \cdot 10^{-2} \text{s}$. No entanto, este valor corresponde mais a um fenómeno de fosforescência que de fluorescência. De modo a observar um fenómeno fluorescente seria necessário realizar a experiência com uma frequência ainda maior, pois é um fenómeno que acontece num espaço de tempo de vida muito mais curto.

7 Referências

Imagem 1 retirada da página da wikipédia "Nível de energia"

Informações e fórmulas retiradas do Relatório "2021-espectroscopia-v2" de Laboratórios de Física III.