

Espectroscopia e fluorescência

Laboratórios de Física 3 / DFA@FCUP

Conteúdo

1. Objectivos	3
2. Introdução	3
2.1. Fontes luminosas	3
2.2. Medidas de espectroscopia: interacção luz-matéria	4
2.3. Espectros, e interacção luz / matéria	4
2.3.1. espectros ópticos, fontes luminosas, e caracterização de materiais	5
2.3.2. constante de decaimento fotoluminescente	7
2.4. Espectrómetros	8
2.4.1. Dispersão cromática $n(\lambda)$	8
2.4.2. Dispersão interferométrica	9
2.4.3. Calibração de espectrómetros	10
2.4.4. Medidas espectrais	11
2.5. Aquisição automática de sinal	12
2.5.1. sinais eléctricos e seus espectros	12
2.5.2. amostragem e discretização do sinal	12
2.5.3. instrumentos virtuais e computadores	13
3. Preparação do Trabalho	14
4. Trabalho Laboratorial	15
4.1. espectros ópticos de diferentes fontes luminosas	16
4.1.1. Equipamento disponível:	16
4.1.2. Tarefas laboratoriais	16
4.2. Medir a transmitância $T(\lambda)$ e a densidade óptica $O.D.(\lambda)$ de várias amostras	17
4.2.1. Equipamentos	17
4.2.2. Tarefas Laboratoriais	17
4.3. tempo de fluorescência	17
4.3.1. Equipamento	17
4.3.2. Tarefas Laboratoriais	18
5. Questões	19
A. Riscas espectrais de alguns materiais	21

B. fontes de energia para excitar tubos de gases rarefeitos	22
C. espectrometro de desvio constante	23
D. sinais	25

1. Objectivos

O objetivo geral é a caracterização espectral e temporal da emissão de diferentes fontes de luz, pela análise de espectros de emissão com um espectrómetro de desvio constante e um espectrómetro compacto digital, e pela análise da emissão de fluorescência de um vidro dopado.

Como objetivos específicos, pretende-se:

- perceber 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 ópticos (analógicos e digitais);
- medir e caracterizar a emissão por decaimento de fluorescência;
- configurar adequadamente parâmetros de aquisição automática de sinal;

2. Introdução

A luz, entidade física omnipresente, é gerada por diferentes processos físicos e químicos. Designamos por Luz a parte da radiação electromagnética perceptível ao olho humano, e vital para a Humanidade. Esta definição não é estanque, e pode conter os extremos ultravioleta e infravermelho do espectro.

A luz é utilizada de forma «observacional» - como meio de transporte de informação, ou de forma «interactiva» - como meio de transformação do mundo que nos rodeia. Sendo a primeira mais óbvia e comum (a visão humana, o registo de imagem, a utilização de sensores ópticos), a segunda generalizou-se e cresceu com os desenvolvimentos tecnológicos do século XX, e em particular a invenção do LASER, que permite transformar energia luminosa noutras formas de energia, e dessa forma interagir e transformar materiais (lasers industriais e médicos, activação de reacções por agentes fotoquímicos,...). Estes processos são determinísticos, e para sua eficiente utilização é importante conhecer com detalhe as características da radiação electromagnética.

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.

2.1. Fontes luminosas

...no princípio era a luz!

- Fontes de espectro contínuo
 - lâmpada de halogéneo
 - chamas
- Fontes de espectro discreto e bem definido
 - lâmpadas de descarga em gases rarefeitos
 - lâmpada de fluorescência
 - lasers
- fontes de espectro limitado
 - LEDs variados

2.2. Medidas de espectroscopia: interacção luz-matéria

As características de feixes e fontes luminosas são determinadas por técnicas Radiométricas, que quantifica a energia emitida, a sua distribuição espacial, o perfil temporal da emissão, e a(s) cor(es) emitida(s) e sua contribuição para a energia total. Como as cores estão associadas à frequência da radiação electro-magnética ν , a medida da energia por componente de cor é descrita por curvas «energia vs frequência» $G(\nu)$, que designamos de espectro (luminoso, óptico, ...)¹. As unidades mais comuns em espectroscopia são identificadas na tabela 1.

Símbolo	Unidades mais correntes	Designação	
ΔE	eV	Diferença de Energia	$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
ν	Hz	Frequência	$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{c}{\lambda} = \frac{kc}{2\pi}$
k	cm^{-1}	Número de onda	$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$
λ	μm , nm	Comprimento de onda	$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi}{k}$

Tabela 1: grandezas e unidades comuns em espectroscopia.

As frequências ópticas são da ordem de $\nu \sim 10^{14}$ Hz, enquanto que os comprimentos de onda correspondentes $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$, são da ordem de grandeza de entidades da nossa realidade (cabelos, bactérias, células..., microestruturas micro ou nano fabricadas!). Por esta razão os espectros ópticos são apresentados em função do comprimento de onda da radiação, $G(\omega) \rightarrow G(\lambda)$. Na associação de cor a comprimento de onda, podem tomar-se os valores apresentados (subjectivos!):

... $\rightarrow 360 \rightarrow$ Violeta $\rightarrow 460 \rightarrow$ Azul $\rightarrow 490 \rightarrow$ Verde $\rightarrow 560 \rightarrow$... (nm)

... $\rightarrow 560 \rightarrow$ Amarelo $\rightarrow 590 \rightarrow$ Laranja $\rightarrow 610 \rightarrow$ Vermelho $\rightarrow 770 \rightarrow$... (nm)

como valores limite na definição das diferentes bandas de cor.

O instrumento que mede espectros luminosos designa-se por «espectrómetro óptico» (*OSA*, *Optical Spectrum Analyser*), «espectro-fotómetro» (comum na Química), ou simplesmente «espectrómetro» (designação comum na comunidade Óptica), ainda que existam outros espectrómetros para outras grandezas físicas, como por exemplo as os analisadores de espectro eléctrico (*ESA*, *Electric Spectrum Analyser*), e os espectrómetros de massa.

2.3. Espectros, e interacção luz / matéria

Os materiais podem absorver e/ou emitir radiação eletromagnética de forma seletiva, função das substâncias que o compõem, dando origem aos chamados 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 (electrónica e molecular). A energia em excesso é libertada quando

¹A grandeza G quantifica a densidade de energia captada nas condições de medida, e será normalmente proporcional à energia total da fonte. A quantificação de grandezas absolutas é um pouco mais complicada, envolvendo montagens específicas e detectores específicos, entre os quais esferas integradoras que não são alvo deste trabalho.

volta ao estado fundamental por emissão de um ou mais fótons de energia total igual ou inferior à energia absorvida. A decaimento da excitação pode ocorrer directamente, ou através de um processo em escada, num conjunto de transições sucessivas até ao estado fundamental.

Se o material é (semi)transparente, tal 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 também será dependente da absorção do material e da forma/estrutura material da interface reflectora.

Este tipo de estudos experimentais de caracterização dos materiais envolve recolher a energia transmitida e/ou reflectida 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.

2.3.1. espectros ópticos, fontes luminosas, e caracterização de materiais

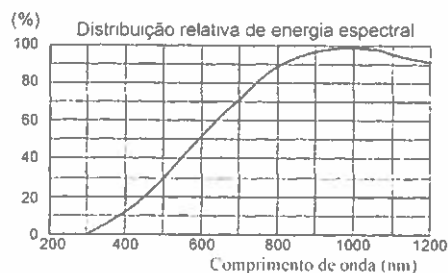
emissão termoelétrica - espectros contínuos Designa-se por *espectro contínuo* aquele em que existe uma região contínua de emissão ou de absorção resultante de processos termo-eléctricos. Lâmpadas de incandescências (de filamento) e chamas são exemplos de tais fontes, que apresentam um comportamento similar ao de corpo negro. Apresenta-se na fig. 1a o espectro de emissão de uma lâmpada de Halogéneo, constituída por um filamento de tungsténio numa atmosfera de um gás inerte com uma pequena quantidade de um elemento halogéneo.

emissão atómica e molecular - espectros de riscas Os espectros de emissão de gases monoatómicos contêm, geralmente, algumas riscas brilhantes (picos) associadas a transições electrónicas entre níveis de energia do átomo muito bem definidas. 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. Este tipo de espectros designa-se por *espectro de riscas*, e ocorre quando os eletrões menos ligados transitam entre níveis energéticos² - vejam se os exemplos nas figuras 1b e 1d. O comprimento de onda λ_o da radiação emitida, ou absorvida, está relacionado com a diferença de energias $\Delta E = h\nu$ entre os níveis de transição electrónica, donde podemos derivar o comprimento de onda de emissão:

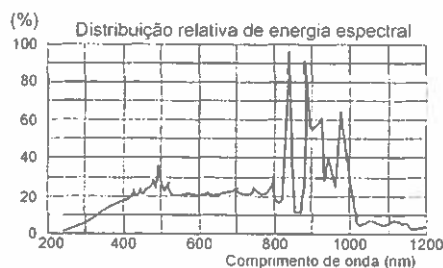
$$\lambda_o = \frac{hc}{\Delta E} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ Js), e c a velocidade da luz no vácuo ($c = 2.99792458 \times 10^8$ ms⁻¹). No apêndice A apresentam-se as riscas de emissão de alguns elementos comuns em lâmpadas de descarga eléctrica, em que os átomos de um gás são excitados por uma descarga eléctrica de alta tensão (veja-se a secção B), estabelecendo uma corrente na lâmpada, e resultando na emissão de luz visível característica.

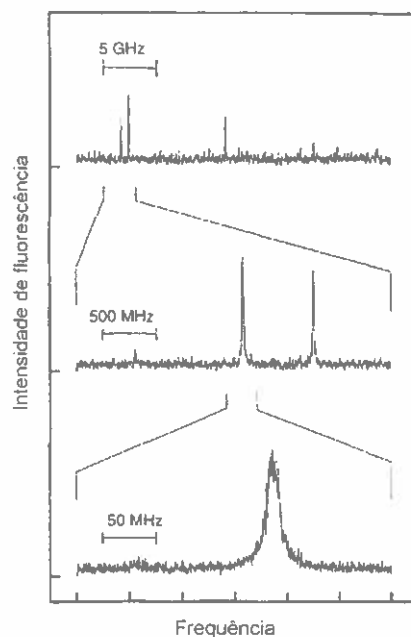
²Apenas nos referimos ao espectro emitido por transições electrónicas superficiais, responsáveis pela maioria das transições no visível e ultravioleta próximo; se considerarmos as transições de eletrões mais próximos do núcleo, teremos raios-X; para transições entre níveis energéticos do núcleo, teremos os raios- γ ; e para transições entre níveis de energia moleculares teremos normalmente transições no infravermelho.



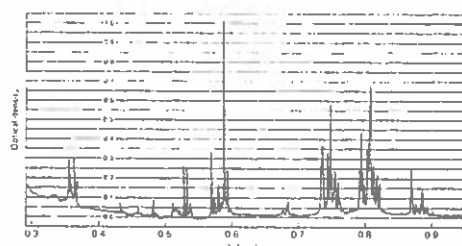
(a) Espectro representativo da emissão de lâmpadas de tungstênio-halogênio.



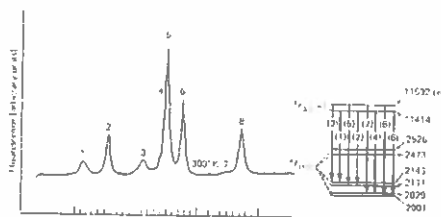
(b) Espectro de uma lâmpada de Xênon.



(c) Espectro de pentaceno em p-terphenyl a 1.8 K.



(d) Espectro de absorção do íon Nd^{3+} em YAG a 300 K.



(e) Espectro de fluorescência do íon Nd^{3+} em YAG a 300 K, na região de 1,064 μm .

Figura 1: Exemplos de diferentes espectros ópticos.

emissão atômica e molecular - espectros de bandas Os espectros de espécies moleculares incluem muitas riscas muito próximas que podem não ser diferenciadas (resolvidas) pelo espectrómetro. Estes espectros são chamados *espectros de bandas*. A formação destas bandas deve-se ao facto de uma molécula possuir, além dos níveis de energia eletrónicos, níveis correspondentes à quantificação dos seus estados de vibração e de rotação próprios.

A separação entre os níveis de energia moleculares 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 sub-níveis muito próximos. Os sub-níveis estarão tanto mais próximos quanto maior for a molécula, dando origem, nos sólidos cristalinos, a bandas contínuas. As transições entre estes sub-níveis dão origem à emissão, ou absorção, de radiação no infravermelho e na região de micro-ondas. Estes espectros são designados por *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 considerarem-se como uma subdivisão dos níveis vibracionais.

A análise do espectro de emissão (ou de absorção) de uma substância permite identificar os seus constituintes, pois cada espécie química tem um espectro característico único. Com espectrómetros de

elevada resolução é possível separar os isótopos de uma espécie química de forma quantitativa.

2.3.2. constante de decaimento fotoluminescente

Chama-se *fotoluminescência* à emissão de luz despoletada pela excitação de átomos através de fótons. Englobam-se nesta classe de emissão os processos de difusão Raman, difusão Rayleigh, a fluorescência e a fosforescência. Os dois últimos fenômenos diferem essencialmente na dinâmica da cascata de transições que levam a molécula de volta ao estado fundamental: designa-se como *fluorescência* a emissão de luz de vida curta (10^{-9} a 10^{-3} s), enquanto que a *fosforescência* designa a emissão com tempo de vida mais longo (pode abarcar tempos de sub-segundo a minutos!).

O tempo de duração da emissão é muito importante na compreensão dos fenômenos de fotoluminescência. Os estados excitados vibracionais caracterizam-se por tempos de vida médios da ordem do nano-segundo, ou superior, contrastando significativamente com os tempos característicos de vibração molecular, da ordem de 10^{-13} s. Tal significa que o excesso de energia vibracional é dissipada até atingir o estado vibracional fundamental (ver figura 2). O decaimento deste estado para o estado

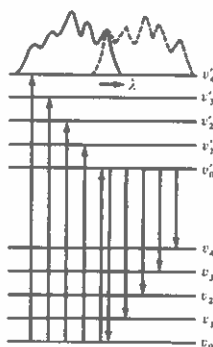


Figura 2: Relação entre a absorção e a fluorescência. No topo faz-se uma representação comparativa do comprimento de onda dos fótons absorvidos (setas ascendentes) e dos fótons emitidos (setas descendentes), a partir do estado vibracional de mais baixa energia do nível excitado.

fundamental (sem vibração) está restringido, o que gera um atraso neste processo (sub-segundo a minutos), efeito característico da fluorescência. Como uma parte da energia é dissipada na transição entre estados vibracionais (por processos não radiativos), os espectros de emissão por fluorescência não são exactamente os mesmos que os espectros de absorção: o espectro de emissão aparece deslocado para comprimentos de onda maiores.

Na prática, as moléculas são excitadas por iluminação de comprimento de onda adequado. Uma vez extinta a iluminação de excitação, a intensidade da radiação fluorescente emitida decai exponencialmente com o tempo, segundo a expressão:

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

onde τ é o tempo característico de desexcitação e I_0 é a intensidade da luz emitida por fluorescência no instante inicial ($t = 0$).

Nem todos os fótons absorvidos são convertidos em emissão fluorescente, o que é quantificado pelo rendimento da fluorescência η :

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

em geral inferior a um e positivo. Os mecanismos de inibição de fluorescência podem estar associados à conversão interna de energia (por exemplo, a dissociação molecular num líquido), à conversão externa de energia (colisões soluto - solvente e soluto - soluto; viscosidade; podem formação de agregados de soluto de menor emissão, em concentrações elevadas), e à transferência de excitação por efeito mecânico-quântico, em que a molécula fluorescente excitada transfere a energia de excitação a outra molécula não fluorescente. (este fenómeno designa-se por fluorescência sensibilizada e depende da existência de sobreposição entre a banda de emissão da substância fluorescente e da banda de absorção da outra substância).

A medida do decaimento temporal da intensidade de fluorescência permite identificar o tempo característico de uma substância. Atendendo aos tempos de fluorescência, tal medida requer uma detecção de sinal óptico rápida e de registo automático, pois o fenómeno só é visível numa escala de tempo muito inferior ao segundo (dependente do material em estudo). Por outro lado, a emissão luminescente ocorre a comprimento de onda superior, pelo que é conveniente a utilização de filtros ópticos adequados para evitar que a luz de excitação seja captada pelo fotodetector.

2.4. Espectrómetros

O sinal de entrada do espectrometro óptico é a luz proveniente de uma qualquer fonte. Essa luz é manipulada de forma a separar as diferentes componentes de cor do sinal de entrada e a energia de cada uma é medida por um detector apropriado. O sinal produzido é o espectro óptico $G(\omega)$, interpretado como a distribuição de energia óptica nas diferentes cores presentes no feixe de luz em caracterização.

luz, $P(t) \rightarrow$ Dispersão, $P(\lambda, t) \rightarrow$ Detecção, $V(\lambda, t) \rightarrow$ Aquisição Automática, *espectro*

São normalmente caracterizados pela sua gama de funcionamento em comprimento de onda, e o seu poder de resolução, que quantifica a menor diferença de comprimento de onda observável/detectável com uma determinada configuração.

Diferentes esquemas de dispersão espectral levam a poderes de resolução muito distintos.

Espectrómetros laboratoriais de elevada resolução adquirem espectros pelo varrimento angular do elemento dispersivo. O sinal captado é registado para o comprimento de onda de calibração correspondente à posição angular.

Os espectrómetros modernos dispõem de detectores electrónicos de boa sensibilidade com níveis de ruído electrónico reduzido.

2.4.1. Dispersão cromática $n(\lambda)$

A dispersão cromática utiliza a variação do índice de refração de materiais ópticos com o comprimento de onda - o índice de refração de um material óptico exprime a razão entre as velocidades da luz no vácuo e num meio material, e depende da frequência da radiação, $n \equiv n(\nu = c/\lambda)$, fenómeno designado de *dispersão material*.

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

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2(\lambda) \sin \theta_2(\lambda).$$

que relaciona os ângulos de incidência e de transmissão, θ_1 e θ_2 , medidos em relação à normal da interface.

Uma abordagem simples recorre a um prisma de vidro de dispersão material ($\frac{dn}{d\lambda}$) muito elevada, numa configuração semelhante àquela do prisma de Newton, fig. 3a. . De acordo com a figura, um feixe de

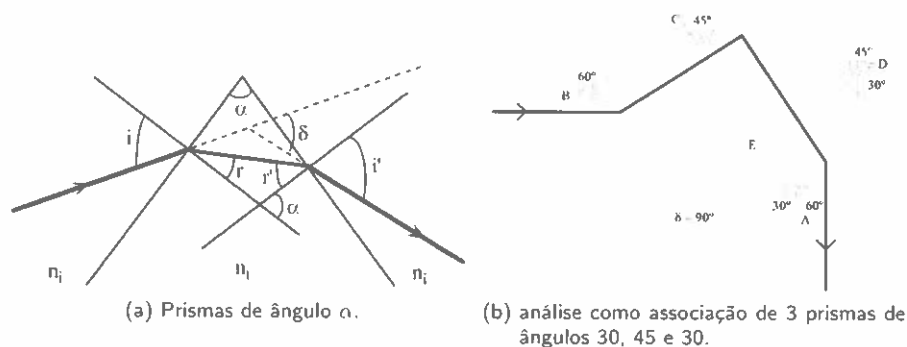


Figura 3: Dispersão espectral de luz com prismas.

luz incidente segundo um ângulo i na primeira face do prisma de vértice α é desviado de um ângulo δ :

$$\delta(\lambda) = i + \arcsin \left[\sin \alpha \cdot \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 i} - \sin i \cdot \cos \alpha \right] - \alpha. \quad (4)$$

Existem muitas configurações possíveis, dependendo do prisma e do esquema de detecção de luz utilizado. Neste trabalho está disponível um espectrómetro de desvio constante, constituído por um prisma óptico especial, o prisma de *Pellin-Broca*. O nome desta configuração deriva da característica de que para cada ângulo de incidência de um feixe de luz «branca» no prisma resulta um feixe refractado com um desvio de 90° relativo à direcção inicial num comprimento de onda particular. Isto é, variando o ângulo de incidência, por rotação do prisma em relação à direcção do feixe incidente, varia-se o comprimento de onda que é desviado a 90° emergente da face de saída do prisma.

O espectrómetro de desvio constante é de varrimento, isto é, o comprimento de onda de medida é seleccionado por rotação de um tambor graduado (que faz girar o prisma), medindo-se cada comprimento de onda individualmente. Os detalhes deste espectrómetro encontram-se no apêndice C.

2.4.2. Dispersão interferométrica

Para sistemas de elevada resolução recorre-se normalmente à dispersão espacial produzida por redes de difração (funcionando em transmissão, ou em reflexão).

Num espectrómetro de rede de difração, o prisma é substituído por uma rede de difração numa geometria apropriada (normalmente em reflexão). Sob incidência normal, a luz difratada por uma rede de difracção em transmissão vai aparecer num ângulo diferente, conforme o seu comprimento de onda. O ângulo correspondente à luz de comprimento de onda λ é dado por:

$$\theta_\lambda = \arcsin \left(\frac{m\lambda}{d} \right) \quad (5)$$

onde m é a ordem de difração ($-n, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, n$) e d é a separação entre riscas na rede de difração.

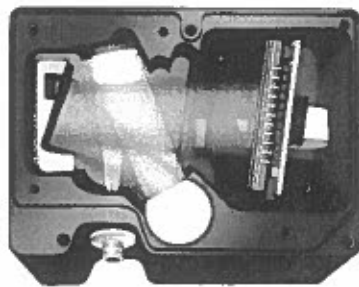


Figura 4: Esquema do espectrómetro compacto em fibra [e] .

Numa rede de difracção em reflexão o ângulo de difracção do comprimento de onda λ é dado por:

$$\theta_{\lambda} = \arcsin \left(\frac{m\lambda}{d} + \sin \theta_{inc} \right)$$

onde θ_{inc} se refere ao ângulo de incidência da luz.

Os espectrómetros baseados em redes de difracção têm a vantagem de maior linearidade por comparação com o uso de prismas, e mais simples automatização da operação/detecção. No entanto têm o problema de poder existir sobreposição de ordens de difracção, i.e., a segunda ordem de difracção da luz de comprimento de onda λ_1 sobrepõe-se com o espectro de primeira ordem de λ_2 quando $\lambda_1 = 2\lambda_2$. Para evitar dualidade da informação, os espectrómetros baseados em rede de difracção podem dispor de um conjunto de filtros internos que limitam a utilização a uma gama de comprimentos de onda bem conhecida.

A conjugação da utilização mais recorrente de fibras ópticas em dispositivos portáteis levou ao desenvolvimento de espectrómetros de dimensões reduzidas e estabilidade mecânica suficiente para a aquisição *em campo* de sinais espectrais, muito importantes no desenvolvimento de soluções sensoras em diversas áreas transversais (ex: ambiente, ciências da vida). Estes espectrómetros não têm partes móveis, e baseam-se na conjugação do elemento dispersivo com um detector multi-pixel (uma matriz linear CCD - *charge-coupled device*). A fig. 4 ilustra um espectrómetro similar àqueles utilizados neste trabalho, um FOS - *fiber optic spectrometer*: luz emergente da fibra óptica ligada ao sistema é colimada por um espelho reflector e direccionada para uma rede de difracção reflectora . O espectro disperso é então encaminhado para o detector, a matriz linear (dimensões 1x1024, ou 2x2048...), em que a linha de detectores está alinhada com o plano de dispersão angular da luz pela rede de difracção.. Cada pixel da linha está associado a um comprimento de onda específico disperso angularmente pela rede de difracção, e o sinal por ele detectado é registado como a intensidade em função do comprimento de onda previamente calibrado.

2.4.3. 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 e preciso. Ainda que possamos estabelecer a relação entre ângulo e comprimento de onda, na prática o procedimento mais fiável é o registo de 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 emitida (a transição electrónica entre níveis energéticos atómicos, bem definidos) à localização no detector, dada pelo número do pixel do array

detector. Desta forma, é possível definir uma função de calibração de cada espectrómetro, do tipo:

$$\lambda(n) = \dots + a_3 n^3 + a_2 n^2 + a_1 n + a_0$$

em que n é o número do pixel do array, e os coeficientes a_i são os coeficientes de calibração da resposta do espectrómetro.

2.4.4. Medidas espectrais

Para estudar assinaturas espectrais, é necessária uma fonte de luz, a amostra a caracterizar, e um espectrómetro.

Amostras luminescente requerem apenas a colecção de luz e sua análise pelo espectrómetro.

Amostras não luminescente, ou para caracterização numa zona específica do espectro, requerem uma fonte de luz estável, de emissão conhecida, e algum mecanismo óptico que proporcione iluminação adequada à amostra, como lasers ou lâmpadas de descarga eléctrica³ com riscas de emissão muito bem definidas e conhecidas. Medidas de Reflectância, de Absorvância ou de cor, requerem fontes de luz de espectro contínuo, fontes *brancas*.

A montagem de iluminação/colecção de luz deve respeitar a geometria específica da medida:

- em reflexão, num ângulo particular, a fim de determinar a função de Reflectância $R(\lambda)$
- em transmissão, após o percurso num comprimento conhecido através da amostra, a fim de determinar a Transmitância $T(\lambda)$, ou alternativamente (em escala logarítmica) a Absorvância $A(\lambda)$.

Estas funções são calculadas das expressões:

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)}{I_{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)} \quad \% \quad \text{Reflectância}$$

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)}{I_{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)} \quad \% \quad \text{Transmitância}$$

$$A(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)}{I_T(\lambda) - I_{\text{dark}}(\lambda)} \right) \quad - \quad \text{Absorvância}$$

a partir da medida de vários espectros para a mesma amostra: espectro da iluminação de referência $I_{\text{REF}}(\lambda)$, espectro escuro (sem iluminação de referência) $I_{\text{dark}}(\lambda)$, espectro da luz reflectida pela amostra $I_R(\lambda)$ e/ou espectro da luz transmitida através da amostra $I_T(\lambda)$. Para algumas amostras, como soluções transparentes, é possível estimar concentração de agentes químicos ou biológicos, a partir da absorvância, conhecidos os chamados coeficientes de extinção da substância.

As medidas espectrais são sempre relativas a uma condição de referência, salvaguardando as situações em que a amostra é luminescente. Assim, o conhecimento do valor absoluto da intensidade em cada comprimento de onda não é muito relevante. Este é uma característica muito interessante da medida espectral pois, não sendo dependente do valor absoluto da intensidade, a medida é algo imune a flutuações da intensidade da fonte luminosa (desde que essas flutuações não acarretem mudanças espectrais).

³tubo fechado preenchido com gases rarefeitos (lâmpadas espectrais ou tubos de Geissler)

2.5. Aquisição automática de sinal

Da descrição anterior, somos confrontados com dois momentos onde é muito útil e necessária a implementação da detecção automática de sinais:

- aquisição do sinal óptico, com fotodetector, no estudo do decaimento fotoluminescente, sinais de duração temporal $\Delta t \ll 1$ s, que terá de ser lido em intervalos de tempo discretos, a cada δt ;
- aquisição do sinal do espectrómetro FOS, em que os *pixels* do detector matricial registam a discretização angular (ou espacial) dos comprimentos de onda.

Temos dois casos de discretização do sinal: a primeira no tempo, a segunda no espaço. Os requisitos, as limitações e análise de sinal aplicados aos sinais temporais tem um análogo directo para sinais espaciais! Basta-nos trocar a variável temporal pela variável espacial adequada, $t \rightarrow z$ ou $t \rightarrow \theta$, e consequentemente trocar a correspondente frequência temporal pela análoga espacial, $\omega \rightarrow k_z$ ou $\omega \rightarrow k_\theta$. A partir daqui, toda as ferramentas de análise de sinais, limites de discretização, aplicação de análise espectral pode ser realizada.

2.5.1. sinais eléctricos e seus espectros

Os sinais eléctricos são adquiridos no domínio do tempo ($v(t)$, ou $i(t)$...). Em teoria de sinais representamos o sinal adquirido como uma sobreposição de componentes de sinal AC a frequências ω , cada uma delas com uma amplitude $V(\omega)$ e uma fase $\phi(\omega)$ (mais detalhes no apêndice D). Assim, em teoria de sinais, espectros são representações de sinais em função das frequências correspondentes ao domínio da variável de medida.

Como o sinal $V(\omega)$ pode ser obtido a partir da transformada de Fourier do sinal temporal $v(t)$, o espectro de frequências ($V^2(\omega)$, $I^2(\omega)$, ...) representa a medida da energia do sinal transportada na componente oscilatória à frequências ω .

2.5.2. amostragem e discretização do sinal

No trabalho de fluorescência é utilizada uma electrónica dedicada para actuar um LED de excitação com emissão na gama violeta do espectro luminoso, através de controlo automático via computador. Da mesma forma, um fotodiodo integrado em circuito dedicado é utilizado para captar o sinal de luminescência derivado da excitação.

A aquisição, ou leitura do sinal é feita automaticamente por uma interface de aquisição automática (rotineiramente designada como DAQ - *digital acquisition*). Tal operação envolve amostragem (recolha de amostras) em diferentes instantes temporais num período delimitado no tempo, e a discretização dos valores da grandeza medida (normalmente um sinal eléctrico em tensão), de forma a poder processar e armazenar a informação no computador ou outro meio digital (grandezas de natureza binária, e não contínua)

A utilização de DAQs requer a adequada configuração de parâmetros fundamentais de funcionamento, em particular:

- frequência de amostragem f_s (*sampling rate*): número de pontos amostrados (adquiridos) por segundo;
- gama de sinal (*range*): intervalo de valores de tensão a digitalizar (± 1 , ± 5 , ± 10 , ... V);

- resolução digital (*bit resolution*): a precisão do sinal digital

Os sinais analógicos são, na sua grande maioria, sinais contínuos na variável de medida (tensões, correntes, resistências...). No entanto, a digitalização é limitada a valores discretos, dada a natureza binária das operações dos computadores actuais. Assim, a resolução digital irá definir o número de níveis de sinal dentro da gama disponível, assim como a menor variação de sinal digitalizado. As placas mais económicas terão tipicamente 8 a 10bit de resolução, o que significa $2^8 - 2^{10} = 256 - 1024$ níveis de tensão dentro da gama predefinida, o que nas gamas acima assinaladas corresponderia a resoluções de $\{8 - 0,2, 40 - 1, 80 - 2\}$ mV.

2.5.3. instrumentos virtuais e computadores

Para interactivar 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* ligado ao computador através das suas portas de comunicação. O experimentalista passa a interagir com o *hardware* através computador, o que também lhe permite integrar ferramentas de análise de dados, controlo, numa só plataforma. O *software* LabView (National Instruments) é bastante comum, e caracterizado por curvas de aprendizagem/desenvolvimento muito rápidas, e por tal frequente nos nossos laboratórios.

A comunicação entre instrumentos e computador é feita por ligação a *portas física*, sendo o USB (cabo ou Bluetooth) muito comum actualmente. Existem outras portas possíveis, sendo comum em instrumentação laboratorial as *portas* GPIB, que permitem ligar vários instrumentos em paralelo a uma só porta do computador.

O *instrumento virtual* é implementado no computador como painel virtual de instrumentos por programação gráfica (objectos arrastados para uma janela), onde o funcionamento do dispositivo (objectos) é programado para funções específicas, requerendo ou não a interacção e configuração do utilizador. Em paralelo, estão disponíveis ferramentas matemáticas, de análise e processamento de sinal, visualização e armazenamento de informação, ... que permitem a automatização rápida de tarefas.

Esta ferramenta é essencial na secção de estudo da fluorescência, pois será através de um instrumento virtual LabView já implementado que será configurada a aquisição e recolhido o sinal do fotodetector.

Referências

- a. Max Born, "Atomic Physics", 6th edition, Blackie & Son Limited, 1959.
- b. E. Hecht, "Óptica" 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2012.
- c. Hugh D. Young, Roger A. Freedman, "University Physics" 13th Edition, Addison-Wesley, 2012.
- d. R. Chang, "Princípios básicos de espectroscopia", Editorial AC, 1977.
- e. <http://researchstore1.blogspot.com/2018/02/global-fiber-optical-spectrometer.html>

3. Preparação do Trabalho

- a. Em teoria, qual a menor diferença de comprimento de onda que espera poder medir com cada um dos dois espectrómetros digitais? considere que o SpectraScan UV-VIS opera na gama 300 - 700 nm, e que o SpectraScan VIS-NIR opera na gama 450 - 1000nm.
- b. Sabendo que disporá de fontes com emissão de espectros contínuos e de riscas, estipule um procedimento para a determinação da resolução espectral (capacidade de distinguir um comprimento de onda muito bem definido...) dos espectrómetros SpectraScan.
- c. Visite a página <https://www.edmundoptics.com/c/optical-filters/610/> (fornecedor de material óptico, com informação técnica interessante...) e explore os diferentes tipos de filtros ópticos disponíveis no mercado.
- d. Admitindo que os espectrómetros medem intensidades quantificadas entre 0 e 10^5 , qual a densidade óptica (O.D.) máxima mensurável com estes instrumentos?
- e. Idealize as montagens ópticas que deverá utilizar para realizar as medidas que permitirão calcular $T(\lambda)$, $R(\lambda)$, sabendo que dispõe de fontes de espectro largo e discreto, suportes, fibras ópticas de captação de luz e espectrómetros com aquisição automática de espectros ópticos.
- f. Na medição da fluorescência, utilizará uma DAQ (National-Instruments), modelo «USB-6009».
 1. Visite a página da National Instruments, procure as características desta DAQ, e determine:
 - i. resolução (valor mínimo mensurável) em tensão, admitindo que o sinal é adquirido na gama $-1 \rightarrow +1$ V;
 - ii. máxima frequência de amostragem disponível, e correspondente resolução temporal.
 2. Analise com cuidado a montagem esquematizada na figura 5.

4. Trabalho Laboratorial

As tarefas propostas são:

- a. caracterizar espectros ópticos de diferentes tipos de fontes luminosas
 1. relacionar o tipo de espectro com a fonte que lhe dá origem;
 2. perceber as cores correspondentes a cada zona do espectro visível;
 3. identificar características de emissão de diferentes fontes de luz;
- b. Medir a transmitância $T(\lambda)$ e a densidade óptica $O.D.(\lambda)$ de várias amostras
- c. Medir e caracterizar a emissão por decaimento de fluorescência de um cristal;

Incluem-se aqui algumas dicas de utilização do software de controlo do espectrometro *SpectraScan*

nota importantes o *software* ScanSci só reconhece um espectrómetro, ainda que possam estar os dois ligados em portas USB: recomenda-se que ligue a ficha USB do espectrometro em uso nas entradas situadas na face da torre_PC. Pode ligar/desligar estas fichas a qualquer momento: o computador reconhecerá a activação/desactivação do espectrómetro. **Para (voltar a) adquirir espectros, basta clicar no botão “Go”**

- antes de começar as medidas, familiarize-se com o software de controlo: explore os menus do *SpectraScan* e os botões disponibilizados na janela da aplicação.
- Identifique o papel das seguintes configurações na qualidade da informação adquirida:
 - ajustar **tempo de integração**: tempo durante o qual cada espectro é medido - quanto mais tempo, mais intenso o sinal.
 - **average**: médias de espectros consecutivos, pixel a pixel...;
 - **boxcar**: média das intensidades numa janela de comprimentos de onda pequena - filtra ruído espectral, mas pode ter um efeito pernicioso no sinal!
 - **electrical dark**: ruído eléctrico, intrínseco e previsivelmente constante ao longo do espectro.
- **verifique sempre se o espectro medido não está saturado**, isto é, que os picos ou espectros não estão «cortados» no valor máximo detectável!, o que acontece sempre que a intensidade de sinal é excessiva sobre o detector, ou que o tempo de integração é excessivo.
- Outras funcionalidades interessantes:
 - definição do espectro de fundo (**dark**): regista o espectro luminoso ambiente;
 - **peak search**: localização de picos nos espectros;
 - **overlay**: permite mostrar no gráfico, durante a aquisição, espectros previamente gravados.
 - **gravar o espectro**: ficheiro .sample guarda a informação em formato ASCII, importável em qualquer aplicação.

Note-se que ainda que estejamos a utilizar um *software* dedicado, os parâmetros de configuração aqui mencionados são comuns entre marcas e modelos de espectrómetros, pelo que esta aprendizagem é útil noutros equipamentos e contextos.

4.1. espectros ópticos de diferentes fontes luminosas

4.1.1. Equipamento disponível:

- Fontes de luz variadas:
 - lâmpada de halogéneo (de filamento) e fonte de tensão de alimentação ($V_{halog} \leq 12 \text{ V}$)
 - lâmpadas de descarga com respectiva fonte de alimentação (com enchimentos de Hélio, Mercúrio,)
 - laser semiconductor
 - lâmpada fluorescente
 - LEDs
- Espectrómetros
 - De desvio constante
 - SpectraScan VIS-NIR (ligação USB ao computador com software dedicado)
 - SpectraScan UV-VIS (ligação USB ao computador com software dedicado)
- Fibras Ópticas para condução da luz da fonte aos espectrómetros

4.1.2. Tarefas laboratoriais

- a. Ligue a lâmpada de sódio para que esta tenha tempo para aquecer.
- b. Enquanto a lâmpada aquece, inicialize o software e certifique-se que o espectrómetro Scansci está conectado ao computador através da porta USB. Familiarize-se com o software de controlo.
- c. Ajuste o espectrómetro de desvio constante para boa visualização de espectros:
 1. Ajuste a ocular da luneta de forma a ver o retículo sem acomodar o olho. Se for caso disso, pode iluminar o retículo utilizando uma lanterna, através do orifício colocado na parte superior da luneta.
 2. Rode o tambor graduado de forma a indicar o valor correspondente à risca amarela do sódio (589 nm).
 3. Após colocar a lâmpada de sódio em frente da fenda do colimador, ajuste a focagem da luneta de forma a obter uma imagem nítida da fenda, no plano do retículo.
 4. Reduza a largura da fenda do colimador ao valor mínimo que permita ainda ver com clareza as riscas espectrais.
- d. Rodando sempre o tambor no mesmo sentido (para evitar erros devidos à folga do parafuso) leia alguns dos valores para as riscas visíveis do sódio.
- e. Coloque a fibra de captação do interferómetro de forma receber a luz da lâmpada de sódio e registe o espectro de emissão.
- f. Repita os pontos anteriores para algumas das fontes de luz disponíveis na bancada (outra lâmpada de descarga, laser, lâmpada de halogéneo, led)
- g. Execute o procedimento que idealizou para a medida da resolução espectral dos espectrómetros SpectraScan.
- h. Observe ainda o espectro de uma lâmpada fluorescente de emissão branca, e identifique os seus artefactos (características) principais.

4.2. Medir a transmitância $T(\lambda)$ e a densidade óptica $O.D.(\lambda)$ de várias amostras

4.2.1. Equipamentos

- Fontes de luz
- Espectrómetros SpectraScan com fibras ópticas de captação de luz e software ScanSci dedicado
- Suportes para fixação de fibras e amostras
- Amostras variadas de componentes ópticos, incluindo a viseira de óculos de protecção laser.

4.2.2. Tarefas Laboratoriais

Escolha a fonte de luz que considere mais adequada para a medidas das curvas $T(\lambda)$ e $OD(\lambda)$ de várias amostras.

- Escolha 2 filtros ópticos e avalie visualmente as curvas ($T(\lambda)$, $R(\lambda)$, $OD(\lambda)$) que podem ser interessantes medir. Monte a configuração óptica adequada de acordo com a preparação do trabalho, e registre os espectros UV_VIS e VIS_NIR requeridos às medidas.
- Repita o procedimento para a viseira dos óculos de protecção laser

Não se esqueça de identificar os filtros que mediu no logbook!

4.3. tempo de fluorescência

4.3.1. Equipamento

A montagem experimental utiliza um vidro dopado com iões de crómio em substituição do cristal de rubi verdadeiro. A utilização de vidro como meio base tem como consequência o alargamento do espectro de emissão de lasers que utilizem este material como meio óptico activo, assim como uma ligeira diminuição do tempo característico de fluorescência.

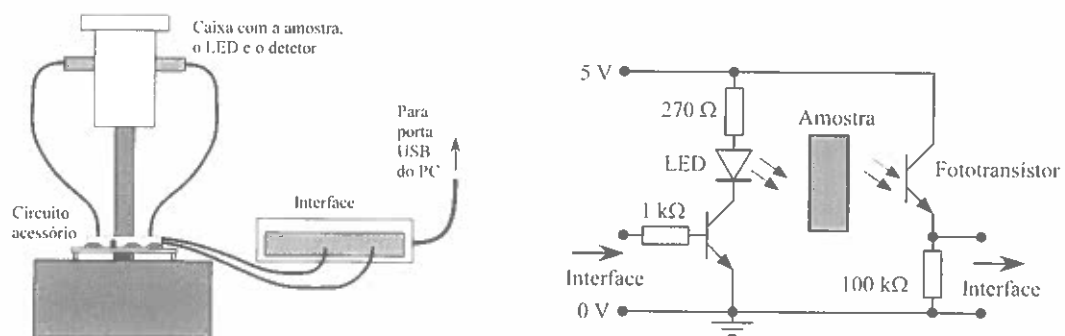


Figura 5: Esquema de montagem para a observação do fenómeno de fluorescência no vidro dopado.

A caixa com amostra esquematizada na figura 5 tem dois tubos para inserção do LED violeta de excitação, e do fotodetector (fototransistor), montados em linha.

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 detector, e escolhido de forma a deixar passar o espectro de emissão fluorescente.

A experiência é controlada por uma aplicação implementada em LabView. Nesta aplicação pode controlar parâmetros da aquisição automática:

- tempo de excitação do cristal (em ms)
- frequência de amostragem (*sampling rate*)
- número de pontos a adquirir
- activar a gravação de dados em ficheiro ASCII (tem de activar o botão antes de correr o instrumento virtual)

Um instrumento virtual Labview (acessível a partir do ambiente de trabalho do computador de trabalho) controla a interface de aquisição e controlo (DAQ NI-USB6009) utilizada na emissão do LED e na aquisição do sinal do fototransistor. Como a saída da interface não fornece a corrente necessária ao funcionamento do LED de excitação, é utilizado um circuito intermédio com transistor em montagem de corte-e-saturação para o alimentar. A transdução da corrente gerada no fototransistor para tensão é realizada por uma resistência de 100 k Ω .

4.3.2. Tarefas Laboratoriais

- Explore o instrumento virtual, e certifique-se que os parâmetros de aquisição inseridos no *software* permitem a visualização adequada do sinal de fluorescência;
- Optimize os parâmetros de aquisição de forma a preservar informação importante no sinal para o menor número de pontos de aquisição que considere razoável.
- Quando estiver satisfeito com os dados active a gravação de dados (e escolhendo o nome do ficheiro).
- Efectue as medidas que lhe permitem calcular a razão Sinal/Ruído da montagem.
- Repita a mesma medida várias vezes, armazenando os sinais para posterior tratamento - sugestão: fazer médias de sinal para tentar controlar a razão sinal ruído da aquisição

5. Questões

- a. A partir dos espectros digitais guardados, estime a resolução espectral (capacidade de distinguir um comprimento de onda muito bem definido...) do instrumento
- b. Apresente as curvas transmitância, reflectância e/ou de absorvância dos filtros medidos.
- c. Que processos físicos conhece que sejam representados por leis semelhantes a eq. 2?
- d. Qual o fundamento que estará na base da eq. 2?
- e. Proponha um curto procedimento para a execução da calibração/verificação de espectrómetros;
- f. Apesar da $O.D._{max}$ identificada na preparação do trabalho, será que o mesmo espectrómetro pode ajudar na estimativa de densidades ópticas superiores a esse valor, alterando o protocolo e/ou configuração da medida?
- g. Trate os dados de fluorescência obtidos de forma a determinar a constante de decaimento τ e a sua incerteza, e determine a razão sinal ruído de um sinal individual, e do sinal resultante da execução de médias dos N sinais medidos no laboratório

A. Riscas espectrais de alguns materiais

Valores subjetivos dos comprimentos de onda limite para as cores (nm)
 360<Violeta>460<Azul>490<Verde>560<Amarelo>590<Laranja>610<Vermelho>770

Hidrogénio

λ (nm)	Int. Rel.
383.54	5
388.90	6
397.01	8
410.17	15
434.05	30
486.13	80
656.27	120
656.29	180

Mercúrio

λ (nm)	Int. Rel.
365.02*	28
404.66	18
433.92	2.5
434.75	4
435.83*	40
466.03	0.9
485.57	0.8
491.61	0.8
512.06	0.4
535.41	0.6
546.07*	11
554.96	0.3
567.59	1.6
576.96	2.4
578.97	1
579.07*	2.8
580.38	1.4
585.93	0.6
671.64	1.6
690.75	2.5
708.19	2.5

Sódio

λ (nm)	Int. Rel.
432.14	6
432.46	7
439.00	8
439.33	9
441.99	6
442.32	7
449.42	10
449.77	11
454.16	7
454.52	8
497.86	16
498.29	16
514.90	16
515.36	16
568.26	5
568.82	9
589.00*	32
589.59*	16
615.42	8
616.07	8
780.98	4
781.02	3
818.32	5
819.48	9

Potássio

λ (nm)	Int. Rel.
344.64	8
344.74	6
404.41	8
404.72	6
509.93	3
511.27	3
578.24	6
580.18	6
691.10	8
693.86	8

Hélio

λ (nm)	Int. Rel.
381.96	1
388.87*	50
396.47	2
402.62	5
412.08	1.2
414.38	0.3
438.79	1
443.76	0.3
447.15	20
447.17	2.5
471.31	3
492.19	2
501.57	10
504.77	1
587.56*	50
667.82	10
706.52	20
728.14	5

Cádmio

λ (nm)	Int. Rel.
346.62	10
346.77	8
361.05	10
361.29	8
467.81	2
479.99	3
508.58	10 (dif)
609.91	3
611.15	1
632.52	1
643.85	20
734.57	10

B. fontes de energia para excitar tubos de gases rarefeitos

Para estudar os espectros de emissão em gases é vulgar utilizar descargas elétricas em gases rarefeitos, contidos em tubos designados como *lâmpadas espectrais* ou *tubos de Geissler*.

O comportamento elétrico de um tubo com gás rarefeito varia drasticamente durante o início da descarga. Inicialmente, é necessário aplicar um campo elétrico suficientemente elevado para ionizar alguns átomos. Os eletrões libertados serão acelerados fortemente pelo campo elétrico no percurso até chocarem com outro átomo. Se a energia adquirida for superior à energia de ligação do átomo com que chocam, irão ionizá-lo, produzindo mais eletrões livres. A necessidade de um percurso razoavelmente livre de choques, para aceleração dos eletrões, vai impor a utilização de gases rarefeitos. O processo em avalanche faz com que a corrente elétrica aumente consideravelmente num curto intervalo de tempo após o início da descarga. É necessário limitar esta corrente, de forma a não existir dano para o equipamento.

Em resumo, a fonte de alimentação para um tubo de descarga com gases rarefeitos necessita de fornecer uma tensão elevada para o arranque da descarga, de algumas dezenas de kilovolt, limitando, em seguida, a corrente.

Atualmente estas fontes são construídas com limitação eletrónica de corrente. Em muitos laboratórios continua a ser utilizada a bobina de Ruhmkorff pela sua simplicidade de construção (figura 6). Esta bobina é baseada num transformador com uma razão muito elevada entre o número de espiras do secundário e o do primário, e com um núcleo que satura magneticamente com facilidade, limitando, assim, a corrente por saturação do fluxo magnético. Após a saturação, $dB/dt \propto \mu_0 dI/dt$ (pois $B = \mu_0 H + M$ e M é constante acima da saturação).

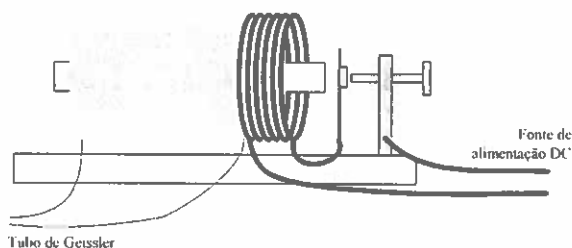


Figura 6: Bobina de *Ruhmkorff*

Este núcleo e o entreferro associado servem, também, para gerar os impulsos curtos de corrente, no primário, necessários para se obter tensões elevadas. O entreferro comporta-se como um eletromagnete, atraindo uma palheta de ferro que abre o contacto elétrico do primário, cessando a corrente neste. A palheta irá então regressar à sua posição de repouso, restaurando o contacto elétrico e recomeçando o processo. Para que este processo funcione bem é necessário que a frequência própria deste sistema vibratório seja suficientemente alta para que não desapareça a ionização do gás, e que o contacto se mantenha durante o tempo suficiente para haver uma boa transferência de energia. Para regular o processo pode-se ajustar a posição do contacto fixo. É ainda necessário ter o cuidado de limpar os contactos com alguma regularidade, de forma a eliminar a sua carbonização.

C. espectrômetro de desvio constante

Um espectrômetro de desvio constante é constituído por um prisma óptico especial, o prisma de *Pellin-Broca*. O nome desta configuração deriva da característica de que para cada ângulo de incidência de um feixe de luz «branca» no prisma resulta um feixe refractado com um desvio de 90° relativo à direcção inicial num comprimento de onda particular. Isto é, variando o ângulo de incidência, por rotação do prisma em relação à direcção do feixe incidente, varia-se o comprimento de onda que é desviado a 90° emergente da face de saída do prisma.

No espectrômetro de desvio constante o comprimento de onda de medida é seleccionado por rotação de um tambor graduado (que faz girar o prisma). O espectrômetro 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. O Prisma encontra-se no vértice do ângulo formado pelos dois elementos ópticos.

A luneta é constituída por três tubos ajustáveis que permitem a regulação independente da ocular e da objetiva relativamente ao retículo.

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 (figura 7). Estando a fenda iluminada pela fonte óptica a analisar, o colimador produz um feixe paralelo incidente no prisma.

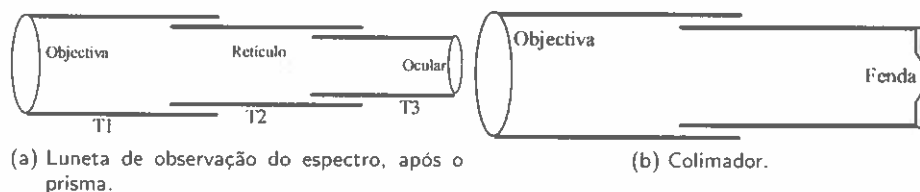


Figura 7: elementos ópticos do espectrômetro de desvio constante.

O prisma de Pellin-Broca pode ser visto como a justaposição de três prismas: dois prismas de dispersão com ângulos de 30° - 60° - 90° , e um prisma de reflexão total de 45° - 45° - 90° (ver fig. 3b). Consideremos

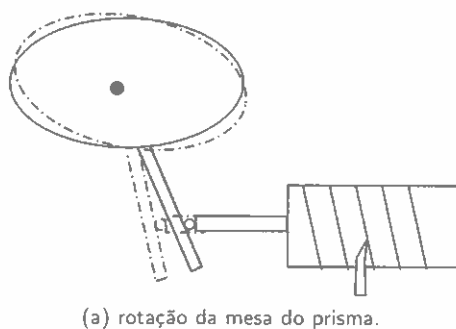


Figura 8: Prisma de Pellin-Broca.

um raio luminoso, com comprimento de onda no ar λ , que atravessa o primeiro prisma (ABC) de forma a incidir perpendicularmente na interface AC. Este raio vai ser refletido a 90° no prisma CDE sem qualquer desvio (incidências a 90°). O raio atravessará então o prisma ADE de forma simétrica ao prisma ABC. Tudo se passará então como se o raio atravessasse um prisma de 60° de forma simétrica

(esta passagem simétrica corresponde ao desvio mínimo⁴) sofrendo um desvio total de 90^0 .

É claro que outros comprimentos de onda sofrerão desvios diferentes de 90^0 , mas esses não serão recebidos pela luneta (pré-alinhada a 90^0 do colimador) no centro do retículo. Para visualizar outros comprimentos de onda é necessário rodar o prisma, até que o novo ângulo de incidência, combinado com o índice de refração do prisma a este novo comprimento de onda, satisfaça a condição de incidência perpendicular na interface AC. Assim, é fácil fazer corresponder, bi-univocamente, a um ângulo de rotação do prisma, um comprimento de onda. A separação entre comprimentos de ondas será tanto melhor quanto menor for o número de Abbe do material do prisma, parâmetro que indica a sua dispersão cromática (ver nota 4).

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, conforme se pode ver na figura 8a. 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, que permite estabelecer uma escala.

⁴Ver, por exemplo, o trabalho "Determinação do índice de refração de um vidro através do método do desvio mínimo de um prisma".

D. sinais

O detalhe matemático requer algum cuidado: partindo do facto de que um sinal $v(t)$ adquirido numa janela temporal de largura ΔT , pode expressar-se como:

$$v(t) = \sum_i^{+\infty} V(\omega_i) \cos(\omega_i t + \phi(\omega_i)) \quad . t < \Delta T.$$

tecem-se as seguintes considerações importantes:

- **amostragem**

cada componente do sinal é representada por uma função oscilatória infinita, pelo que a soma anterior também é infinita. No entanto, no registo ou aquisição de um sinal existe sempre um processo de amostragem a uma certa frequência ($f_s = (\delta t)^{-1}$, dita *sampling rate*) pelo que é mais correcto representar o sinal como

$$v[t] = v[t_0 + n_i \delta t],$$

e em que $\Delta T = N_{max} \delta t$ representa a largura temporal do vector de sinal amostrado (N_{max} representa o número de pontos adquiridos em Δt). Assim,

$$v[n_i] = \sum_{\omega_i}^{+\infty} V(\omega_i) \cos(\omega_i \delta t n_i + \phi(\omega_i)) \quad , n_i < N_{max}.$$

- **impacto de f_s , ou δt :**

o teorema da amostragem (de Nyquist) determina que a frequência máxima detectável num sinal amostrado temporalmente está relacionada com o tempo de amostragem $\delta t = f_s^{-1}$, tal que $f_{max} = (2\delta t)^{-1} = 1/2 \times f_s$. Este teorema resume-se no facto de que para determinar a amplitude de uma sinal oscilatório necessitamos no mínimo de 3 pontos amostrados, a que corresponde um tempo de amostragem de $(2\delta t)$. Componentes de sinal com $f > f_{max}$ não serão eficazmente detectadas, e se inseridas na soma anterior, irão deformar grosseiramente o sinal (fenómeno conhecido como *aliasing*). O sinal é então aproximado pela soma truncada a ω_{max} ,

$$v(t) \sim v[n_i] = \sum_{\omega_i}^{\omega_{max}} V(\omega_i) \cos(\omega_i \delta t n_i + \phi(\omega_i)) \quad , n_i < N_{max}.$$

- **impacto de ΔT , ou N_{max}**

Quanto mais alargada for a janela temporal de medida, mais dados são adquiridos, o que permite quantificar variações lentas do sinal e estimar a frequência correspondente a essas variações. Tal como na consideração anterior, a frequência mínima que consegue associar-se a um sinal está ligada às características temporais da amostragem, sendo $f_{min} = (2\Delta T)^{-1}$. Utilizando as relações anteriores é fácil verificar que

$$f_{min} = \frac{f_s}{N_{max}}$$

Resumindo, o sinal amostrado $v[n, \delta t]$ tem de ser analisado como uma aproximação do sinal real $v(t)$, mas são claramente distintos! A escolha dos parâmetros de aquisição (f_s , N_{max} , gamas de tensão) condicionam fortemente a qualidade da aproximação $v[n, \delta t] \rightarrow v(t)$