

Espectroscopia e Fluorescência

Frederico Ramos

up201907180

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Física e Astronomia

Laboratório Física III

28 Outubro , 2021

Abstract

Este trabalho teve como principal objetivo o uso de diferentes espectrómetros, assim como a análise da ocorrência da transmitância (e absorvância) em filtros ópticos e o comportamento exponencial da radiação fluorescente emitida. Verificou-se uma dependência entre a deteção do sinal e a resolução espectral e gama de funcionamento nos espectrómetros. Obtivemos ainda funções de transmitância e absorvância de uma lâmpada de halogéneo ao atravessar diferentes filtros.

1 Introdução

1.1 Espectros

Representação da intensidade luminosa em função da frequência ótica ou do comprimento de onda da radiação. Sendo o espectro característico da substância que emite ou absorve radiação, podemos, em muitas circunstâncias, identificar e estudar as alterações da composição interna do mesmo. Dividem-se em três grupos:

- **Espectro contínuo:** Uma região contínua de emissão ou absorção resultante de processos termoeletrônicos (ex: lâmpadas de incandescência).
- **Espectro de Riscas:** Possui riscas bem definidas resultantes da transição de eletrões menos ligados entre níveis energéticos (ex:gases monoatômicos).
- **Espectro de bandas:** muitas riscas próximas. A formação destas bandas deve-se ao facto de uma molécula possuir além dos níveis eletrónicos, níveis correspondentes à quantificação dos estados de vibração e rotação da

própria molécula, que têm separações de energia muito pequenas comparadas com as dos níveis eletrônicos, daí não serem, por vezes, diferenciadas pelo espectrômetro.

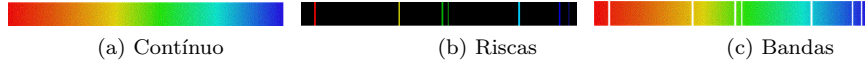


Figura 1: Diferentes espectros

1.2 Medidas espectrais

Sempre relativas a uma condição de referência (exceto em amostras luminescentes).

- **Transmitância:** porção de luz que atravessa um material transparente.

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda) - I_{dark}(\lambda)} \quad (1)$$

- **Absorvância:** capacidade de um material absorver a radiação de um determinado comprimento de onda λ

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) \quad (2)$$

$I_T \rightarrow$ Espectro de luz que atravessa o material

$I_{dark} \rightarrow$ Espectro escuro(sem iluminação de referência)

$I_{Ref} \rightarrow$ Espectro de iluminação de referência

1.3 Fluorescência

É a emissão de luz por uma substância que absorve radiação eletromagnética. Na maioria dos casos, a luz emitida terá maior λ e, por isso, menor energia do que a absorvida (parte da energia é dissipada na transição entre estados vibracionais). Uma vez removida a luz incidente, a intensidade da radiação emitida decai exponencialmente. Utilizando como fundamento a equação do decaimento radioativo de uma substância ($N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$) vem:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

$I_0 \rightarrow$ Intensidade no momento em que a luz incidente é removida

$\tau \rightarrow$ tempo característico de desexcitação

1.4 Objetivos

- Caracterização espectral e temporal da emissão de diferentes fontes de luz.
- Medir a transmitância $T(\lambda)$ e a densidade ótica $A(\lambda)$ de várias amostras.
- Medir e caracterizar a emissão por decaimento de fluorescência de um cristal.

2 Experiência

2.1 Material

2.1.1 Caracterização de espectros ópticos e medição de $T(\lambda)$ e $A(\lambda)$

- **espetrómetro de desvio constante:** espectrómetro analítico, que se baseia numa construção ótica Pellin-Broca (Figura 2a) que desvia um feixe de luz de um determinado comprimento de onda de 90° relativamente à direção original. Deste modo, variando o ângulo de incidência ao rodar o prisma, varia-se o comprimento de onda que é desviado 90° .
- **espetrómetro de rede de difração:** espectrómetro digital, onde o prisma é substituído por uma rede de difração que faz com que a luz incidente apareça em ângulos diferentes (Figura 2b), conforme o seu comprimento de onda. Este método, no entanto, pode resultar na sobreposição de ordens de difração, pelo que é preciso limitar a sua utilização a uma gama de comprimentos de onda. Nisto, o espectrómetro Scansci utilizado está equipado com dois filtros: um VIS_NIR, que se restringe a uma gama de maiores comprimentos de onda e um UV_VIS, que se restringe a menores comprimentos de onda.
- lâmpada de Sódio
- lâmpada de fluorescência
- lâmpada de Neon

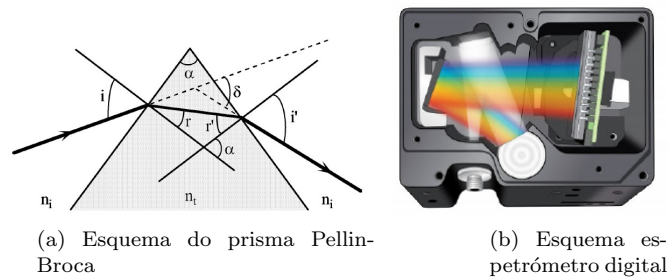


Figura 2

2.1.2 Medição do tempo de fluorescência

Foi utilizado um vidro dopado com iões de crómio que é excitado por um LED violeta (Figura 3a) e a deteção da fluorescência é feito com um fototransistor (esquema na Figura 3b).

A caixa com amostra esquematizada na figura 3a tem dois tubos para inserção do LED violeta de excitação, e do fotodetector (fototransístor), montados em linha.

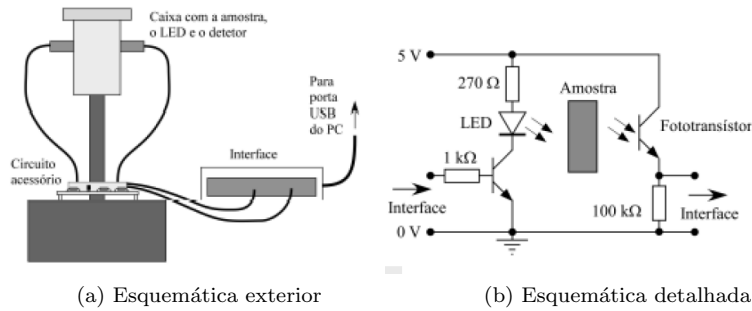


Figura 3: Caixa com amostra conectada à interface e PC

2.2 Método Experimental

2.2.1 Caracterização de espectros ópticos

Inicialmente calibrar os instrumentos caso haja tempo. Esta parte experimental pode ser feita escolhendo uma fonte com um espectro bem definido, como a lâmpada de sódio, e alinhar a risca de maior intensidade ($\lambda = 589nm$) com o valor correto no tambor graduado (que faz girar o prisma) do espectrómetro D.C..

De seguida mediu-se o comprimento de onda das riscas observadas da lâmpada de sódio e da lâmpada de fluorescência no espectrómetro D.C. e de seguida registaram-se os valores da intensidade da luz emitida por diversas fontes em cada um dos espetómetros de rede de difração separadamente, registando-os em ASCII(importante) com o auxílio do software ScanSci. Foi ainda estimada a resolução espectral dos aparelhos analisando os picos obtidos.

2.2.2 Medição de $T(\lambda)$ e $A(\lambda)$

Usando uma lâmpada de halogênio, cujo espectro de emissão se assemelha ao de um corpo negro, mediu-se a intensidade da radiação da sala com e sem a lâmpada acesa. De seguida, colocaram-se vários filtros entre a fonte luminosa e o espetrometro, e mediram-se os seus espectros com os espetrómetros de rede de difração.

2.2.3 Medição do tempo de fluorescência

Utilizando o circuito da figura 3, que já se encontrava montado, e mantendo os LEDs nos tubos seguros com ambas as mãos, ligou-se a interface ao computador para que, com o auxílio do software Labview, fossem registados os valores de potência ótica do fototransistor. Escolheu-se um tempo de excitação de 500ms, e tiraram-se 40mil pontos com uma frequência amostral de 40kHz. Foram tiradas 15 medidas, das quais apenas 8 foram utilizadas para o trabalho, devido à má qualidade dos resultados observados nas restantes devido, provavelmente a um mau contacto com o fototransistor.

2.3 Resultados Experimentais e Análise

2.3.1 1ª Parte, Caracterização de espectros ópticos

Foram registados os comprimentos de onda das riscas observadas da lâmpada de sódio e fluorescência no espectrómetro D.C. nas seguinte tabelas:

Risca	λ/nm	$\lambda_{teorico}$	Erro rel/%
1	615.0	615.14	0.02
2	589.0	589.59	0.0001
3	569.0	568.26	0.1
4	534.0	515.36	4
5	514.0	514.90	0.2
6	497.0	497.86	0.2
7	473.0	454.52	4
8	466.0	454.16	3
9	451.0	449.77	0.3

Tabela 1: Registo das riscas da lâmpada de sódio

Risca	λ/nm	$\lambda_{teorico}$	Erro rel/%
1	612.0	611.6	0.07
2	587.0	587.6	0.1
3	549.0	546.5	0.5
4	492.0	487.7	0.9
5	436.0	436.6	0.1

Tabela 2: Registo das riscas da lâmpada fluorescente

De notar que os erros relativos são bastante pequenos, tendo havido apenas uma maior discrepância na risca 7 e 8 da lâmpada de sódio. Faltou a utilização e análise para a lâmpada de halógeno nesta primeira parte do trabalho (que seria de esperar que apresentasse um espectro contínuo).

De seguida foram analisados os espectros obtidos com o espectrómetro de redes de difração:

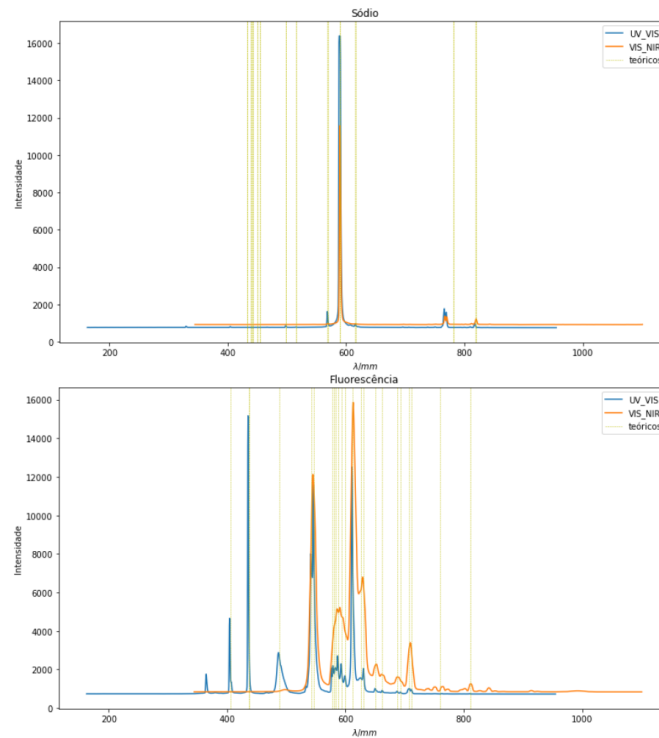


Figura 4: Intensidade para as lâmpadas indicadas

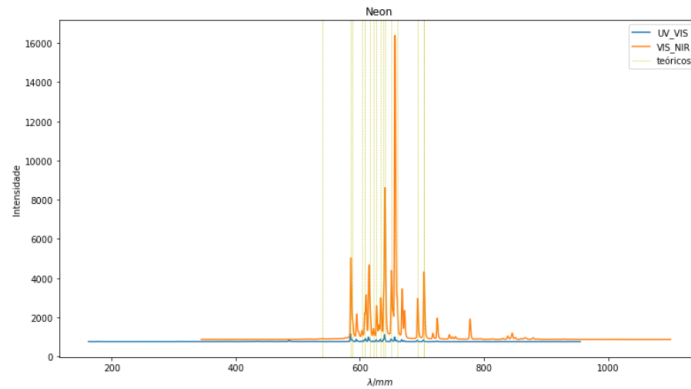


Figura 5: Intensidade para a lâmpada indicada

É possível notar uma sobreposição entre os picos obtidos e os valores teóricos, sendo esta mais evidente para os picos mais intensos. Houve, no entanto, alguns picos teóricos que não foi possível observar com estes espectrómetros. Isto poderá estar relacionado com a resolução espectral que irá ser calculada de seguida.

Comparando os dois tipos de espetrometros usados notamos que existem riscas espectrais que foram observadas com o espetrómetro D.C. e não com os espetrometros digitais, e vice-versa.

Concluimos também que o espetrómetro de rede UV_VIS é mais sensível às radiações de menor comprimento de onda e o VIS_NIR mais sensível às radiações de maior comprimento de onda. Para além disso, o UV_VIS adquire intensidades muito menores quando comparadas com o segundo espetrómetro.

Para estimar a resolução espectral dos aparelhos, esta foi definida como a menor largura a meia altura de entre os picos obtidos (utilizando o *python*):

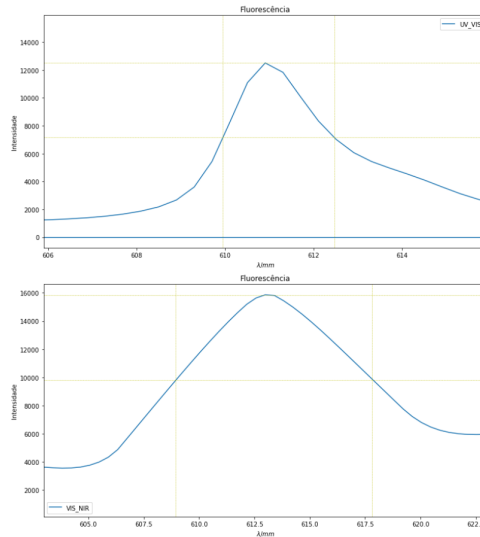


Figura 6: Análise da resolução espectral

Analisando a figura, podemos concluir que o VIS_NIR ($\approx 8.8nm$) tem melhor resolução espectral que o UV_VIS ($\approx 2.5nm$) justificando o porquê de haver picos detetados com o VIS_NIR que não foram detetados pelo UV_VIS.

2.3.2 2ª Parte, Medição de $T(\lambda)$ e $A(\lambda)$

Numa primeira parte mediu-se I_{dark} e I_{ref} (para a lâmpada de halogeneio sem filtro):

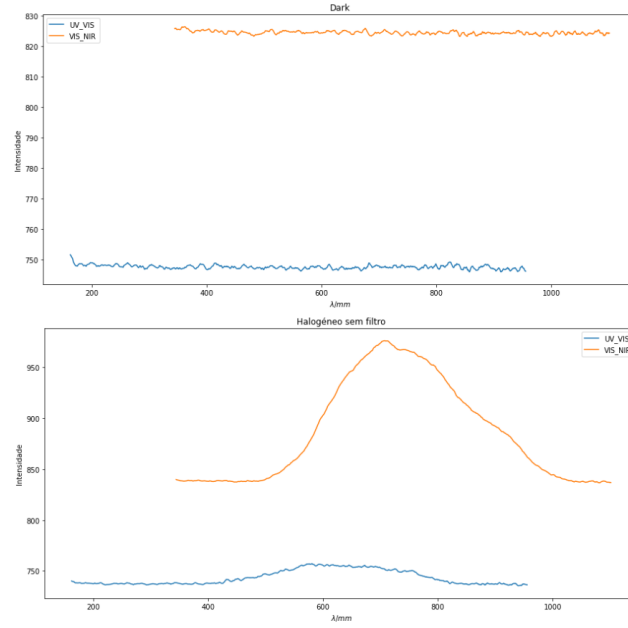


Figura 7: Intensidade *dark* e de referência

Podemos ainda ajustar I_{ref} subtraindo-lhe I_{dark} , estando mais acertado visto que seria de esperar $I_{ref} \approx 0$ fora da sua curva

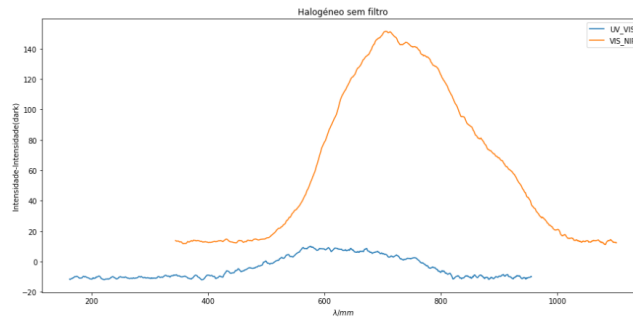


Figura 8: Intensidade de referência ajustada

O alto valor de I_{dark} deve-se provavelmente à luz proveniente do ecrã do computador que era necessário estar ligado para correr o software.

De seguida obtiveram-se os seguintes gráficos para os diversos filtros:

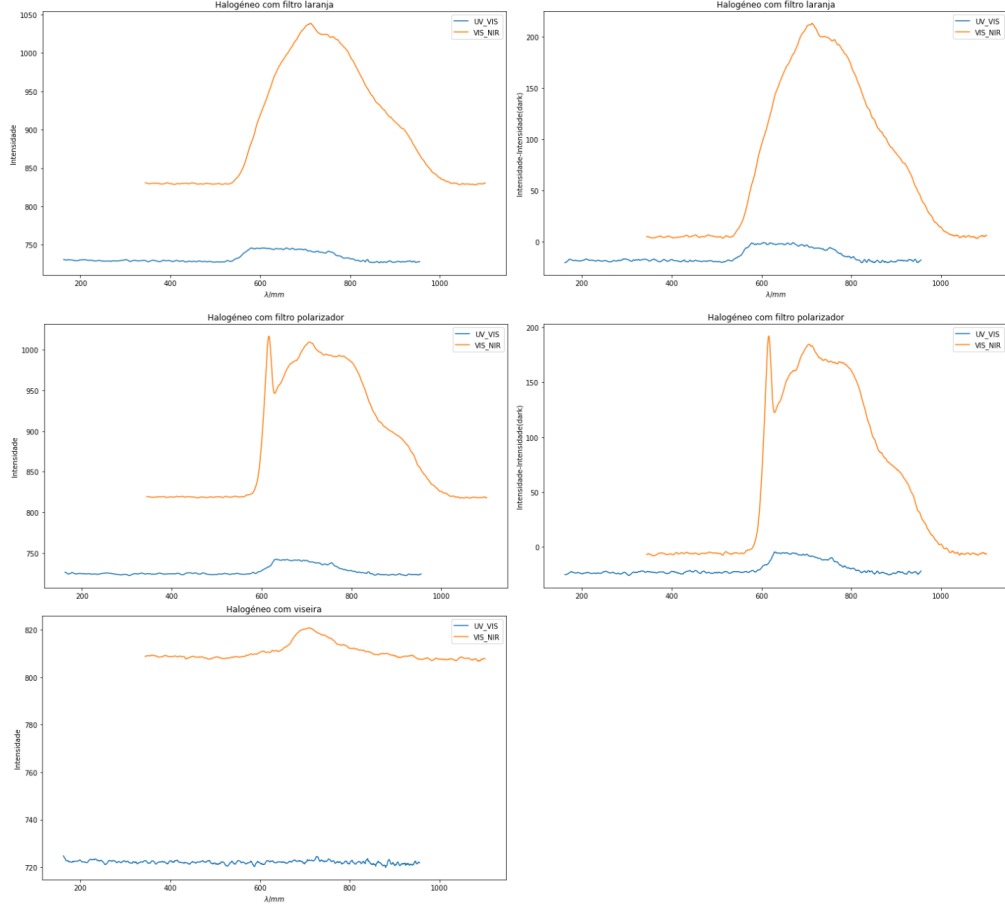


Figura 9: Intensidade e Intensidade ajustada para os 3 filtros

Podemos observar que o UV-VIS não é indicado para esta parte do trabalho, devido à sua resolução espectral e região de medição (picos não medidos). Desta forma, a medição de $T(\lambda)$ e $A(\lambda)$ utilizando UV-VIS não será correta e estará colocada no anexo.

Para a Viseira, decidiu-se utilizar os dados não ajustados (dados ajustados em anexo) e por consequente a equação $T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda)}$, visto I_{dark} ser da ordem de grandeza das intensidade medidas. Neste caso a luz proveniente do computador será desprezável devido à distância à viseira relativamente à lâmpada e à reduzida transmitância da viseira (viseira filtra " I_{dark} " proveniente da luz do ecrã).

Assim, utilizando as equações (1) e(2) obtiveram-se os gráficos:

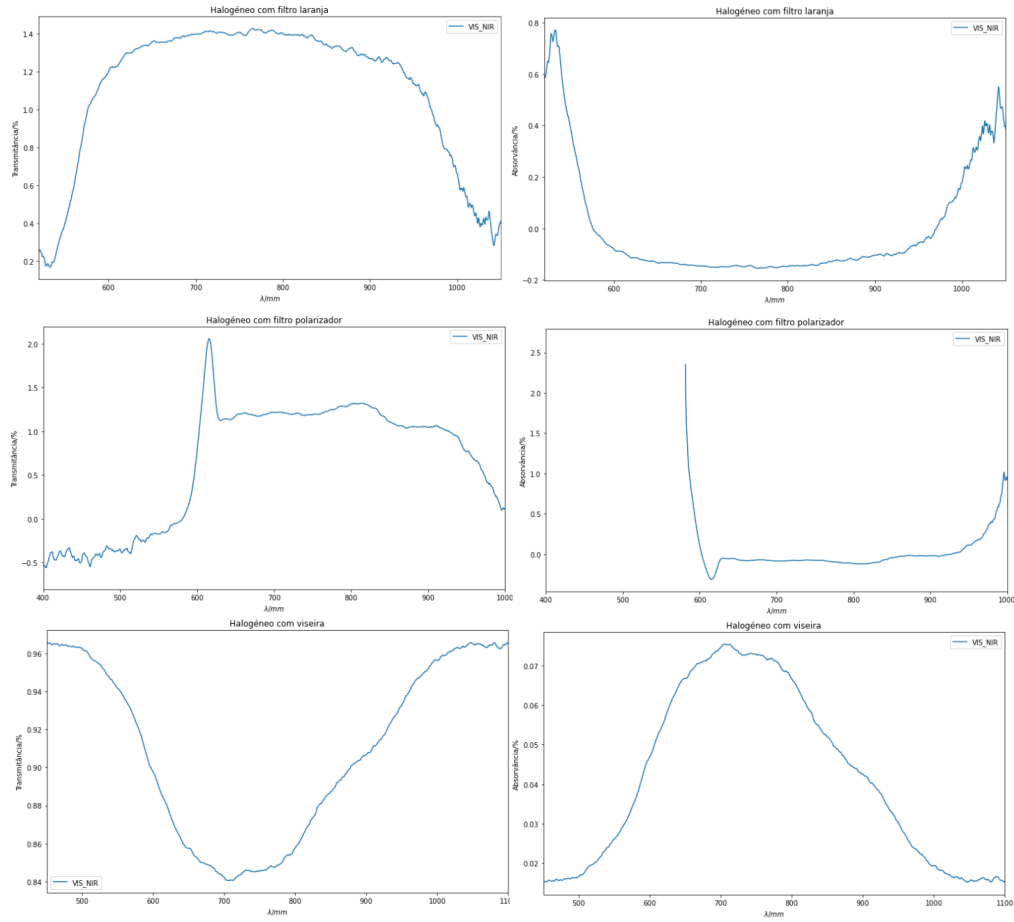


Figura 10: Transmitância e Absorvância para os 3 filtros

É possível notar que nas zonas onde $I_{dark} \approx I_{ref}$ a transmitância apresenta valores acima de 1 ($> 100\%$) que é teoricamente insustentável. Isto deve-se provavelmente ao limite da gama dos espectrómetros, podendo assim ter a ver com a incerteza de medição dos mesmos.

Ignorando o erro associado podemos ainda observar:

- A transmitância do filtro laranja, tal como esperado é ≈ 1 para os comprimentos de onda do laranja
- Observando a transmitância do filtro polarizador e comparando com I_{ref} , poderíamos dizer que a radiação com λ por volta dos 600nm tem direção diferente do polarizador
- Como transmitância da viseira é ≈ 0 para os λ do vermelho, podemos dizer que se trata de uma viseira de proteção indicada para lasers de cor vermelha.

Seria ainda possível estimar a absorvância para valores superiores ao da viseira. Para isso seria necessário medir os valores de intensidade elevada (obtidos

sem filtro) com o espectrômetro VIS_NIR e medir os valores de intensidade bastante reduzida (obtidos com filtro) com o espectrômetro UV_VIS () devido às limitações das intensidades máximas adquiridas por cada um dos aparelhos. A lâmpada utilizada teria também de emitir num comprimento de onda detetável por ambos os aparelhos ($\approx 500\text{nm}-600\text{nm}$)

2.3.3 3ª Parte, Medição do tempo de fluorescência

Obtiveram-se os seguintes gráficos:

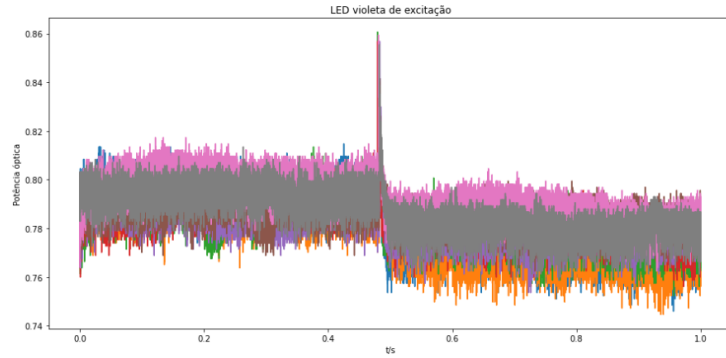


Figura 11: Gráfico dos dados obtidos em 8 medições

Realizando a média para 5 e para 8 medidas de modo a diminuir o efeito do ruído vem ainda:

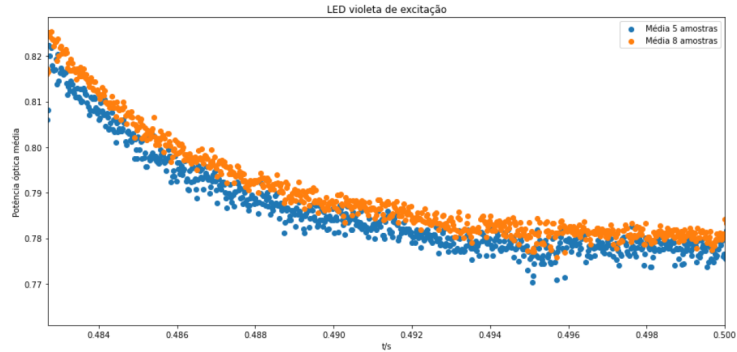


Figura 12: Gráfico dos dados obtidos em 8 medições

O ideal seria obter o declive do $\log(\text{PO})$ e calcular $\tau = -\frac{1}{m}$ no entanto ao representar o $\log(\text{PO})$, obtem-se um comportamento exponencial:

Este comportamento pode estar relacionado com problemas no transistor ou com valores de ruído muito elevados. Não foi medido o ruído nesta experiência por lapso, no entanto, espera-se que seja alto devido às oscilações caóticas fora da zona da curva.

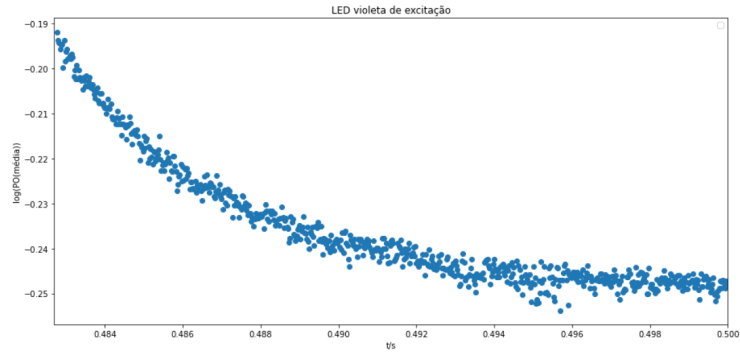


Figura 13: Gráfico de Log(PO) em função de t

Desta forma optou-se por fazer um ajuste à expressão $I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau} + t_0} + c$ utilizando o método "*scipy.optimize.curve_fit*" do python de modo a determinar os parâmetros ideais. Visto apenas precisarmos de τ os restantes encontram-se no anexo.

Vem então a curva de ajuste para $\tau = (4.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} s$ com $\mu(\tau) = 2\%$ para a média de 8 medidas:

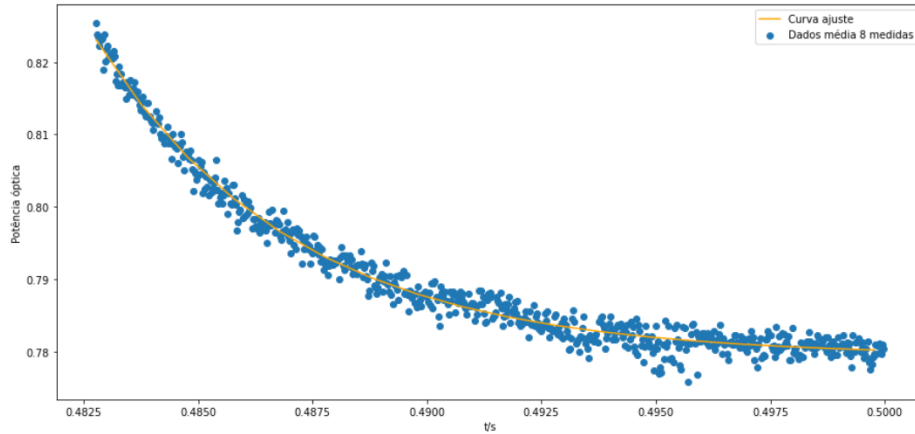


Figura 14: Dados com curva de ajuste

Comparando com o valor obtido por colegas na mesma experiência ($\tau_{referencia} = (4.67 \pm 0.03) \times 10^{-3} s$) observamos um erro experimental de 8%, o que pode resultar de um diferente ajuste aos dados ou de um diferente posicionamento do LED de excitação e do fotodetector, que não era muito estável.

3 Conclusão

Neste trabalho foram estudados os diferentes tipos de espectros, tendo sido possível observar espectros de bandas (Sódio, Fluorescência, Neon) e faltou observar o espectro contínuo no espectrómetro D.C. (halogênio). Notou-se ainda que

com diferentes espectrometros medem-se diferentes comprimentos de onda devido tanto à resolução como à gama de funcionamento em comprimento de onda.

Para além disso, foi possível observar os espectros de transmitância e absorvância da lâmpada de halogénio quando a sua luz atravessa diversos filtros. Para além disso, notou-se que a incerteza nos limites da gama de funcionamento pode afetar bastante os resultados de tal modo que será boa prática evitar fazer medições nestas zonas.

Confirmou-se o comportamento exponencial da radiação fluorescente emitida e determinou-se o tempo característico de decaimento de iões de crómio, $\tau = (4.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} s$ com $\mu(\tau) = 2\%$ e $e(\tau) = 8\%$.

4 Referências

[1] Protocolo 2021_Radioact [v2.0], Laboratórios de Física 3, DFA@FCUP, 2020/2021

[2]https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fluorescent_lighting_spectrum_peaks_labelled.gif

5 Anexo

I_0	$\mu(I_0)$	τ	$\mu(\tau)$	t_0	$\mu(t_0)$	c	$\mu(c)$
1.5E1	3E5	0.0043	0.0001	1.1E2	2E4	0.7794	0.0001

Tabela 3: Tabela dos parametros do ajuste não utilizados na 3ªParte

Link drive para dados guardados da experiência:

<https://drive.google.com/file/d/10Xv64a6bc5mI38mRcXuIZlpkPVf9nk4o/view?usp=sharing>

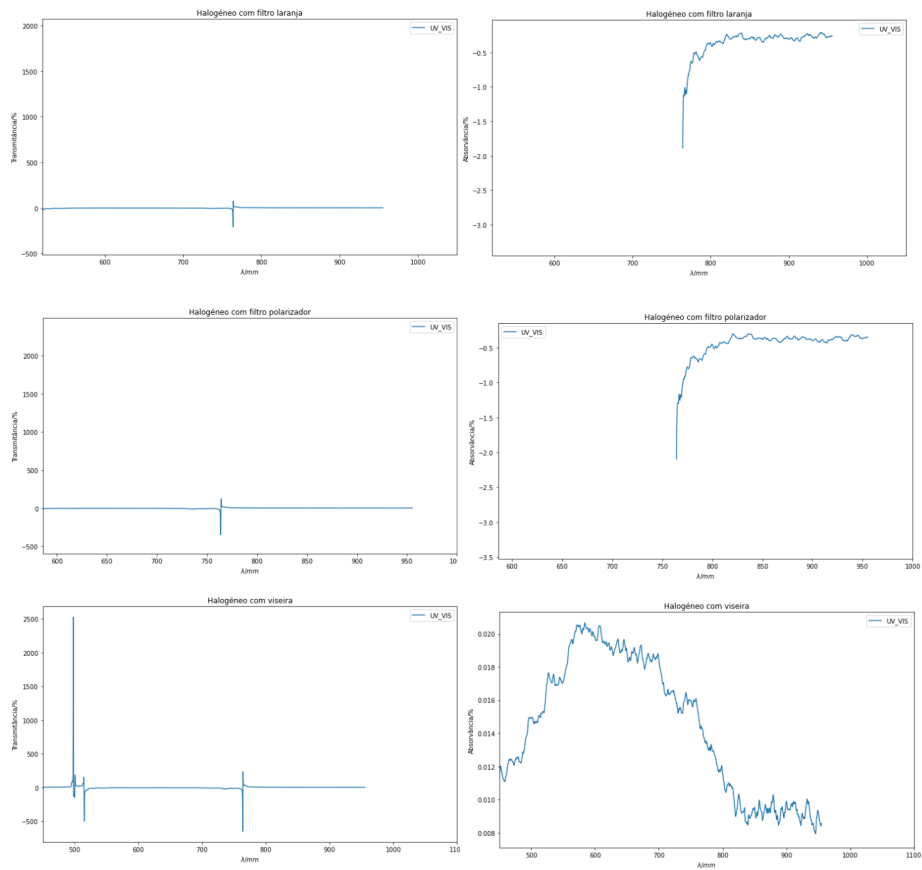


Figura 15: Dados do UV_VIS não utilizados na 2ª Parte

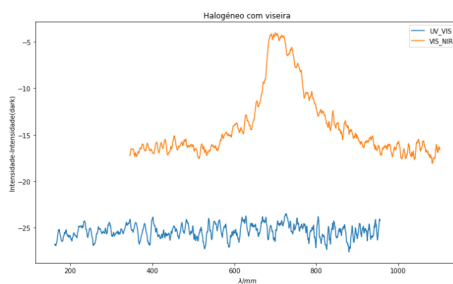


Figura 16: Intensidade ajustada para a viseira (valores negativos sem significado físico!)