

Espectroscopia Óptica - 2

Introdução

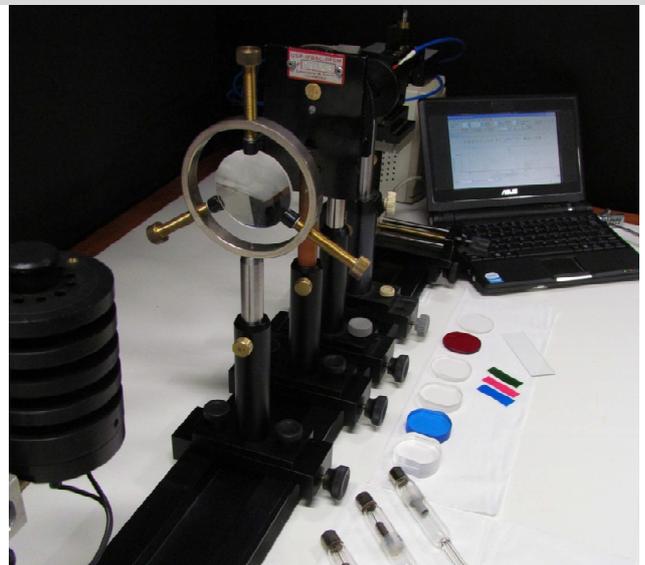
A palavra Espectroscopia origina-se do Latim (*spectron* ≡ fantasma ou espírito) e do Grego (*σκοπεῖν* ≡ "para ver") e sugere a existência de alguma característica única ou particular de um sistema, passível de ser investigada. Assim sendo, definimos Espectroscopia como uma "técnica exploratória", baseada em princípios físicos, para a investigação de propriedades específicas da matéria". Dentro deste contexto, o espectrômetro (ou espectrógrafo) é o instrumento que realiza tais tarefas e o espectro é registro das quantidades envolvidas na medida. Atualmente, dispomos de diferentes técnicas espectroscópicas (óptica, eletrônica, magnética, etc. – dependendo dos processos envolvidos e da informação preterida) mas, todas, baseiam-se no emprego de três elementos: (1) Fonte de Excitação (radiação eletromagnética, corrente elétrica, campo magnético, etc.), (2) Amostra (meio sólido, líquido, ou gasoso – do qual pretende-se obter alguma informação), e (3) Sistema de Detecção (que inclui um elemento sensível ao processo em questão e acessórios). No início, os registros de espectroscopia óptica eram feitos por intermédio de chapas fotográficas, a partir das quais era possível inferir a respeito da energia (ou frequência, ou comprimento de onda) da radiação envolvida, bem como avaliar a largura e intensidade dos padrões obtidos. Com o passar dos anos, os espectros passaram a ser exibidos sob a forma gráfica, até o estágio atual onde os registros são feitos digitalmente e/ou mediante imagens de altíssima resolução espacial e/ou espectral. Dentre aqueles que estabeleceram as bases da técnica de Espectroscopia Óptica podemos mencionar: *Sir I. Newton*, *G. Kirchoff*, *R. von Bunsen*, *J. Balmer*, *N. Bohr*, dentre outros [1]. Da mesma forma, vários foram aqueles que receberam prêmios por contribuições na área [2]. Na atualidade, a técnica de Espectroscopia Óptica é amplamente utilizada e de particular importância nas áreas de Ciência de Materiais e de Astrofísica [3].

Objetivos

- ☞ Familiarização e utilização de um sistema espectroscópico portátil (*Ocean Optics*) para a aquisição de espectros ópticos,
- ☞ Revisar/Aprender o princípio de funcionamento de: fibras-ópticas, *lasers* de HeNe, grades de difração e detectores CCD (*charge-coupled device*),
- ☞ Explorar em detalhe as emissões produzidas por diferentes fontes de radiação,
- ☞ Rever os conceitos associados à série de *Balmer* e ao Modelo de *Bohr* e suas implicações sobre a quantização da energia na matéria, e
- ☞ Discutir aspectos relacionados à Teoria de Cores e à Lei de *Beer-Lambert*.

Equipamentos

- 1 espectrômetro portátil USB4000 da *Ocean Optics* (<http://www.oceanoptics.com/>)
- 1 fibra óptica UV-VIS (600 μm)
- 1 *notebook* (software *SpectraSuite*)
- Lâmpadas espectrais (H₂, D₂, He, Ne, Ar, Kr e Na)
- 1 ampola com vapor de Na
- 1 lâmpada de W (fonte contínua)
- 1 conjunto de fendas fixas
- 1 iris
- Conjunto de amostras (PMMA, gelatinas)
- Trilho óptico, lentes e suportes, etc.



Conceitos Envolvidos

Desde o final do século XIX sabia-se que elementos (ou átomos) individuais produziam espectros característicos, com comprimentos de onda associados à absorção/emissão óptica muito bem definidos. De fato, data desta época, a realização de medidas precisas do espectro de emissão do átomo de hidrogênio – em particular das linhas espectrais no visível (série de *Balmer*). O Eletromagnetismo Clássico, no entanto, não era capaz de explicar o fato de átomos isolados produzirem uma série discreta de linhas espectrais e, tão pouco, a estabilidade do próprio átomo sob tais condições. Surge então, em 1913, *Niels Bohr* e o seu modelo clássico-quântico para explicar a série de *Balmer*. Ainda que simples, tempos mais tarde, verificou-se que o modelo de *Bohr* levava a resultados equivalentes àqueles obtidos a partir da solução "exata" (desprezando-se correções relativísticas) da Equação de *Schroedinger* para o átomo de hidrogênio. Resumidamente, o modelo de *Bohr* baseou-se nas seguintes idéias ou postulados: (1) obedecendo às leis da Mecânica Clássica, o elétron em um átomo de hidrogênio, e sob a ação de uma força Coulombiana, descreve uma órbita circular ao redor do núcleo; (2) apesar de encontrar-se sob a ação de uma força centrípeta (e, portanto acelerado)

o elétron permanece em cada uma destas órbitas (estados estacionários) sem produzir radiação; (3) enquanto orbitando ao redor do núcleo, o elétron possui momento angular L quantizado, ou seja: $L_n = n\hbar$ (com $n = 1, 2, 3$, etc.); e (4) o elétron experimenta uma variação de energia (associada à absorção ou emissão de radiação eletromagnética) apenas quando troca de órbita. Mais precisamente: absorve radiação quando $n_{\text{final}} = n_{\text{inicial}} + 1$, e emite radiação quando $n_{\text{final}} = n_{\text{inicial}} - 1$, por exemplo. Nestes termos, a frequência da radiação associada f é dada pela relação de *Einstein*:

$$hf = \Delta E = E_{\text{inicial}} - E_{\text{final}} \quad \text{ou} \quad hf = \Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad (1)$$

A partir do seu modelo, *Bohr* determinou a energia associada a cada estado estacionário do átomo de hidrogênio, tal que:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \text{ etc.} \quad (2)$$

ou, ainda,

$$E_n = -hcR \frac{1}{n^2}, \quad (3)$$

onde: $hcR = 13.605 \text{ eV}$, e $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ é a chamada constante de *Rydberg* (cujo valor havia sido determinado experimentalmente alguns anos antes).

Desta forma, temos que a energia associada à transição de um elétron (ou energia da linha espectral) pode ser dada por:

$$\Delta E_{\text{inicial-final}} = hcR \left(\frac{1}{n_{\text{final}}^2} - \frac{1}{n_{\text{inicial}}^2} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_{\text{final}}^2} - \frac{1}{n_{\text{inicial}}^2} \right), \quad (4)$$

onde consideramos: $E = hf$, e $c = \lambda f$.

Tendo-se em consideração tais expressões, fica evidente (a partir do modelo proposto por *Bohr*) que, cada série de linhas do espectro de emissão do hidrogênio constitui um sub-conjunto de transições nas quais o elétron parte do estado (ou órbita) n_{inicial} e termina em n_{final} , tal que $n_{\text{inicial}} > n_{\text{final}}$ (Figura 1).

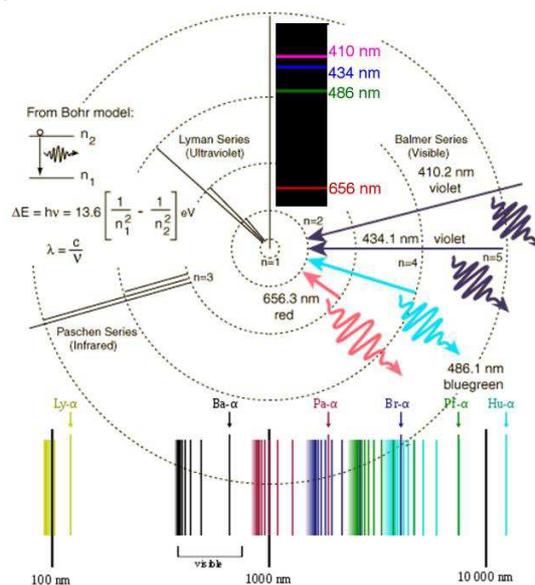


Figura 1 – Representação artística dos estados estacionários do elétron em um átomo de hidrogênio, seus níveis ($n = 1, 2, 3$, etc.) e energias associadas, e uma série de raios espectrais obtida experimentalmente.

Na Tabela 1 estão identificadas as principais séries de raios espectrais para o átomo de hidrogênio, bem como as expressões matemáticas que as descrevem.

Tabela 1 – Séries de raios espectrais produzidas pela emissão do átomo de hidrogênio.

Identificação	Região	Fórmula
Lyman (1906-1914)	ultravioleta	$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, n = 2, 3, 4, etc.
Balmer (1885)	ultravioleta próximo–visível	$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, n = 3, 4, 5, etc.
Paschen (1908)	infravermelho	$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, n = 4, 5, 6, etc.
Brackett (1922)	infravermelho	$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, n = 5, 6, 7, etc.
Pfund (1924)	infravermelho	$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, n = 6, 7, 8, etc.

Procedimento Experimental

Para a realização desta prática, utilizaremos o espectrômetro portátil USB4000 da *Ocean Optics* (<http://www.oceanoptics.com/>) que dispõe de um sistema detector-analisador acoplado, e o software de controle-aquisição *SpectraSuite* (Figura 2).

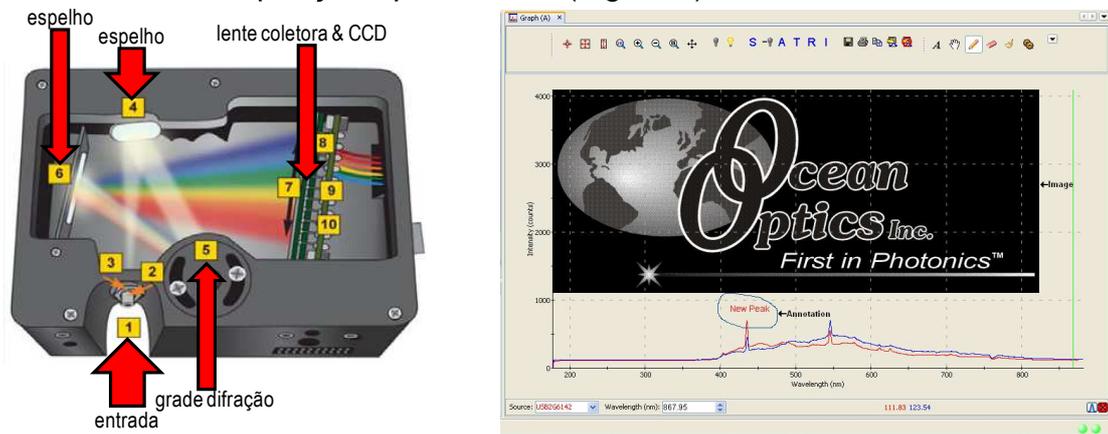


Figura 2 – Representação do espectrômetro portátil USB4000 da *Ocean Optics*, onde podem ser vistos alguns dos seus principais componentes. À direita, tela do software *SpectraSuite* utilizado para o controle-aquisição dos espectros.

Grande parte do procedimento experimental envolvido na realização desta prática consiste em registrar o espectro da radiação que entra no espectrômetro. Tal radiação pode ser devida à emissão de diferentes fontes (lâmpada de W ou espectrais, por exemplo), ou o resultado destas ao interagir com alguma amostra (Figura 3).

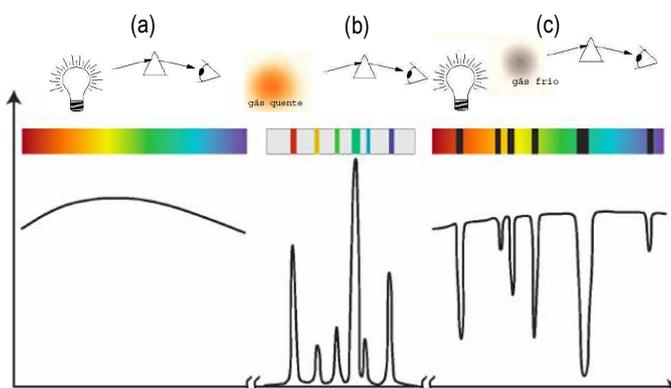


Figura 3 – Exemplos típicos de espectros ópticos: (a) fonte contínua (ou extensa) de radiação, (b) espectro de emissão discreto, e (c) espectro de transmissão.

Dependendo da radiação a ser analisada, esta deve ser convenientemente direcionada (com o auxílio de espelhos e/ou lentes) para a ponta de uma fibra óptica que, por sua vez, fará com que entre no espectrômetro. Os espectros são apresentados em "tempo real" mas a sua coleta requer o ajuste de alguns parâmetros no *software SpectraSuite*. A Figura 4 ilustra os principais componentes a serem utilizados, bem como a sua disposição e uma sugestão de distâncias.

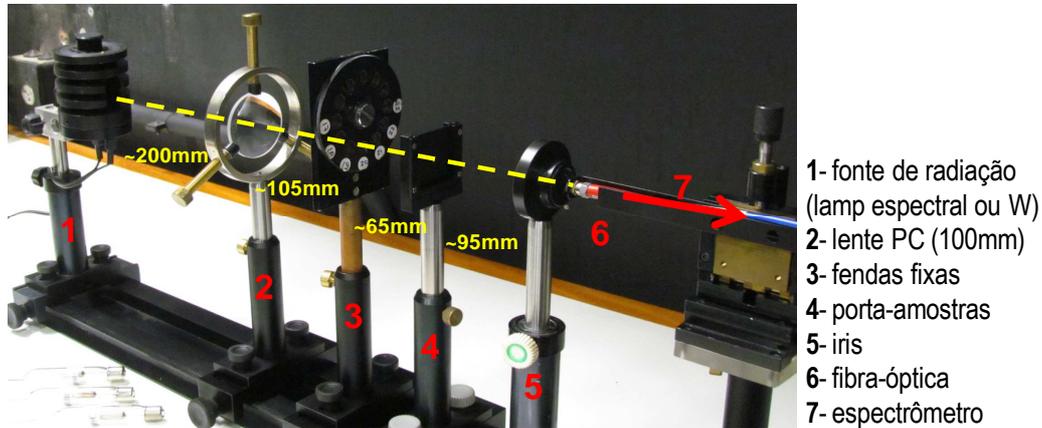


Figura 4 – Visão geral da montagem a ser adotada nas medidas de espectroscopia óptica utilizando o sistema USB4000 da *Ocean Optics*. NOTA: Para as medidas de transmissão óptica dos discos de acrílico (PMMA), um segundo porta-amostras deve ser inserido entre 4 e 5.

✋ Antes de prosseguir, lembre-se das seguintes recomendações: (1) jamais dobre, muito menos aplique pressão sobre o cabo de fibra-óptica, e (2) procure evitar a saturação (por tempos longos) do sinal registrado pelo espectrômetro.

✋ A qualidade dos espectros a serem adquiridos depende: do alinhamento dos componentes ópticos, do ajuste adequado do conjunto fendas-iris, e das condições do espectrômetro (tempo de integração e número de varreduras). Encontre aquelas que melhor se adaptem às medidas.

✋ Antes de adquirir os espectros, permita que as fontes de radiação estabilizem: lâmpadas espectrais (~1-2 min), lâmpada de W (~5 min).

✋ Discuta com algum responsável pela disciplina para obter informações quanto à utilização do *software SpectraSuite*: modos e condições de aquisição, formatos de gravação, etc.

Parte 1– Fontes de Radiação

A– Obtenha os espectros de emissão das seguintes lâmpadas espectrais: H₂, D₂, He, Ne, Ar, e Kr.

B– Identifique todas as emissões observadas e compare os valores obtidos com aqueles tabelados.

C– Verifique a série de *Balmer* para a lâmpada de H₂, e determine o valor da constante de *Rydberg* a partir dos resultados experimentais.

D– A partir dos espectros de emissão das lâmpadas de He e de Ne, explique o princípio de funcionamento de uma *laser* de HeNe, com emissão em 632.8nm.

Parte 2– Medidas de Emissão/Absorção & Resolução Espectral

A– Obtenha o espectro de emissão de uma lâmpada de Na: identifique as suas transições e compare-as com os valores tabelados.

B– Obtenha o espectro de absorção do Na. Neste caso, substitua a lâmpada de Na por uma de W e posicione a ampola com vapor de Na no banco óptico.

👉 O vapor de Na é conseguido apenas após aquecer a ampola e seu envoltório como um todo. Muito cuidado com o manuseio do conjunto.

C– Discuta acerca dos resultados obtidos tendo em conta a resolução espectral do sistema utilizado: fibra-óptica (UV-VIS, 600µm), fenda de entrada do espectrômetro (200 µm), grade de difração (#3, *spectral range* 650 nm), detector CCD Toshiba (200-1100 nm *range*, 3648 *pixels*). Consulte <http://oceanoptics.com/knowledge-support/formula-calculating-optical-resolution/> e <http://oceanoptics.com/faq/choice-slit-size-affect-resolution/> para maiores detalhes.

Parte 3– Medidas de Transmissão/Absorção

Com a lâmpada de W posicionada e devidamente alinhada, prepare o sistema para a realização de medidas de transmissão óptica.

A– Obtenha os espectros de transmissão das seguintes amostras:

- ✓ lâmina de policarbonato (ou gelatina) transparente,
- ✓ gelatina verde (1 lâmina, 2 lâminas, 3 lâminas, 4 lâminas, e 5 lâminas),
- ✓ gelatina vermelha (1 lâmina),
- ✓ discos de acrílico transparente (4 discos com diferentes espessuras), e
- ✓ discos de acrílico coloridos (vermelho e azul).

Nota: com o auxílio de um paquímetro (e micrômetro), aproveite para medir a espessura das amostras utilizadas.

B– Apenas com os discos de acrílico colorido (vermelho e azul), obtenha seus espectros de absorção.

C– Analise e discuta as diferenças observadas nos espectros de transmissão e de absorção dos discos de acrílico coloridos.

D– Com base nos espectros obtidos, explique o fenômeno das cores observadas nas gelatinas e nos discos coloridos.

E– Identifique a origem da banda presente em ~900 nm nos espectros dos discos de acrílico. Faça uma representação gráfica da intensidade desta banda em função da espessura do disco de acrílico correspondente.

F– Repita o processo para as gelatinas verdes.

G– Formalize a lei de *Beer-Lambert* para os dois itens anteriores e discuta acerca do seu significado e implicações.

Questões

❗ Como funciona uma fibra-óptica? Dê exemplos de guias de ondas e discuta acerca dos principais tipos de fibras-ópticas.

❗ O que é e como funciona uma rede (ou grade de difração)? Destaque as suas principais características e propriedades.

❗ O que é e como funciona um *diode-array*?

❗ O que é e como funciona um detector CCD?

❗ Discuta a respeito das fotos-figuras apresentadas na primeira página deste roteiro: você saberia identificá-las e dizer do que tratam?

Referências

Física Moderna

Paul Tipler, *Física Moderna* (5ª Ed., Livros Técnicos e Científicos 2010) – **539^T595f**

Arthur Beiser, *Conceitos de Física Moderna* (McGraw-Hill 1987) – **539^B423c**

Técnicas Espectroscópicas & Instrumentação

F. J. Holler, D. A. Skoog, e S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental* (Bookman 2009) – **543.08^H737p**

J. H. Moore, C. C. Davis and M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus* (Cambridge Univ. Press 2009) – **530.7^M822b**

História (conforme apresentadas na Introdução)

[1] <http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=381944&sk=&date=&pageID=1>

[2] <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/nobel.html>

[3] <http://www.aip.org/history/cosmology/tools/tools-spectroscopy.htm>

Base de Dados (NIST), Animações & Informações Complementares

National Institute of Standards and Technology: <http://www.nist.gov/>

Spectroscopy Tutorial (animated): <http://www.chem.ualberta.ca/~inorglab/spectut/TblofCont.html>

Applets sobre radiação, microscopia, etc.: <http://www.olympusmicro.com/>

Créditos

Este roteiro foi baseado em outros textos disponíveis na *internet* (ver referências) e foi elaborado pelo Prof. A. R. Zanatta.

A foto da montagem experimental foi feita pelo Prof. A. R. Zanatta.

As diferentes fotos-figuras apresentadas na pg. 1 foram obtidas da *internet*.