



IFSC

Laboratórios de Ensino de Física

USP

# Espectroscopia - Ocean Optics

## 1. Introdução

Este experimento tem como principal objetivo o estudo e a compreensão de conceitos básicos de espectroscopia óptica como os processos de absorção e emissão de luz por distintos materiais. Durante a prática devem ser abordados conceitos relacionados ao modelo atômico de Bohr e a formação das linhas espectrais. Também serão estudados a absorção de diferentes materiais orgânicos e com isso deverá ser abordado a lei de Beer-Lambert. É de importante compreensão que este manual serve apenas como um guia para mostrar o que pode ser obtido através da prática, sendo assim o aluno tem liberdade para usar a sua criatividade e habilidades experimentais para aperfeiçoar o experimento, inclusive no entendimento da lei de Beer-Lambert em diferentes amostras orgânicas.

## 2. História

O estudo relacionado a espectroscopia teve início com experimentos de óptica realizados por Isaac Newton, ilustrado na Fig.1<sup>a</sup>, durante o século XV. Embora fosse de conhecimento que a luz solar poderia ser dividida em diferentes cores, essas que são as cores do arco-íris, foi através do prisma de Newton que esse conceito foi consolidado. Mais tarde, o cientista Joseph von Fraunhofer (1787-1826) observou que a queima de algumas substâncias emitia espectros em raias discretas, ele inventou então o espectroscópio. Durante seus experimentos comparando a chama de fogo com a luz solar, descobriu mais de 574 linhas escuras de absorção do espectro solar que atualmente já são conhecidas.

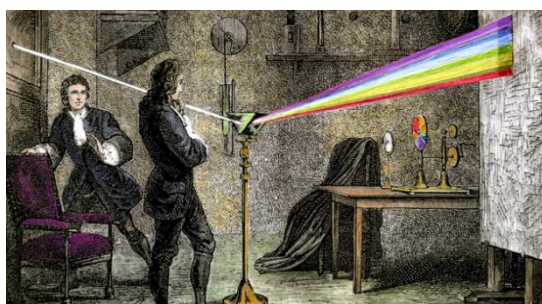


Figura 1(a) Isaac Newton e o experimento do prisma.(b). Gustav Kirchoff.

Com o entendimento dessas linhas escuras no espectro solar como sendo absorção de parte do espectro devido aos gases da atmosfera, a espectroscopia óptica foi avançando cada vez mais, e, em 1859, Gustav Kirchoff (fig.1(b)) e Robert Bunsen

desenvolveram um queimador a gás para estudar a composição dos elementos. Atualmente sabe-se que cada elemento possui um espectro único como uma “impressão digital”, cada elemento apresenta um conjunto distinto de linhas espectrais. Mais sobre a história da espectroscopia óptica deve ser um exercício que se espera dos alunos de Lab. Avançado.

### 3. Introdução Teórica

#### 3.1 Linhas espectrais: série de Balmer

Em 1913, o cientista Niels Bohr criou um modelo clássico-quântico para explicar os conceitos de absorção e emissão para o átomo de Hidrogênio e conseqüentemente a série de Balmer através de seus postulados. Ao estudar e refletir sobre os postulados de Bohr, chegamos as diferentes séries espectrais para o átomo de Hidrogênio, como ilustra a Fig.2, na qual a série de Balmer está relacionada a absorção do átomo de hidrogênio no espectro da luz visível. Na Fig. 2, podemos ver que cada série está relacionada com a absorção ou emissão de luz de níveis diferentes para um nível em especial. No caso a série de Balmer é estudada pois sua absorção e emissão ocorrem na região do visível, permitindo a observação das transições.

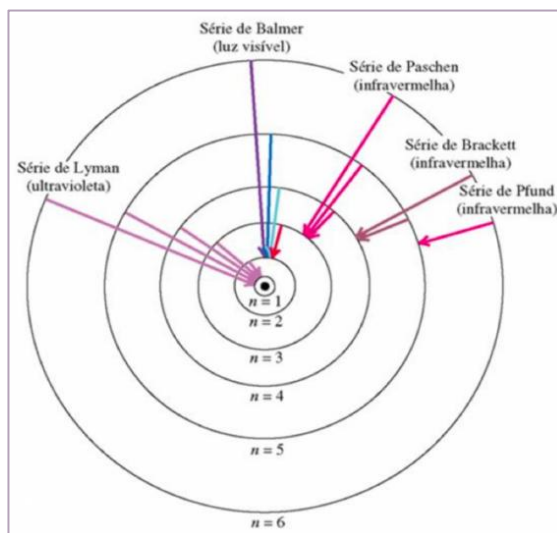


Figura 2 – Órbitas de Bohr e a ilustração das séries espectrais.

As séries espectrais são definidas pelos estados a partir dos estados iniciais e finais em que o elétron transiciona, ou seja, de forma clássica de qual órbita para qual órbita isso ocorre. Isso é descrito pela seguinte equação:

$$\tilde{\nu} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

onde  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ,  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron respectivamente. Especificamente para a série de Balmer, transições para o estado final  $n = 2$ , temos:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n} \right) \text{ onde } n = 3,4,5\dots$$

em que,  $R_H = 1.0973731568508 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  é a constante de Rydberg. É esperado que o aluno procure mais informações a respeito desses conceitos.

### 3.2 Lei de Beer-Lambert

Também conhecida como *lei de Beer* ou *Lei de Beer-Lambert-Bouguer*, essa é uma relação obtida primeiramente de forma empírica, que na espectroscopia óptica relaciona a absorção de luz com as propriedades do material. Mas essa lei pode ser observada em outros processos de absorção de luz em diferentes regiões espectrais. Essa Lei pode ser entendida da seguinte forma; dado uma fonte de luz de banda larga (lâmpada) e com uma intensidade inicial  $I_0$ , esse feixe de luz, agora colimado e espectralmente largo, incide em um material com um caminho óptico total  $l$  e é absorvido pelo mesmo. Após atravessar esse material, o feixe apresenta uma intensidade  $I$ , que foi atenuada pelos absorvedores do material. Esse efeito é ilustrado na fig.3. Sendo assim, podemos escrever a variação da intensidade de luz ( $dI$ ) conforme o feixe se propaga por cada elemento diferencial de caminho ( $dx$ ). Essa variação de intensidade será proporcional a propriedades intrínsecas do material.

$$\frac{dI}{dx} = -\epsilon cl \Rightarrow \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\epsilon c dx$$

em que,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar do material, e  $c$  é a concentração de absorvedores que compoem esse material. A solução dessa equação apresenta um comportamento exponencial com as propriedades e principalmente com o caminho óptico total do material. Em outras palavras, ao se propagar pelo material, o feixe de luz é atenuado de forma exponencial ao longo do mesmo.

$$\therefore I = I_0 e^{-\epsilon cl}$$

Sendo assim a lei de Beer-Lambert está relacionada a medidas de transmissão e absorção de luz, seguindo as seguintes relações:  $A(\lambda) = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon(\lambda)lc$ , em que  $A(\lambda)$  é a

absorção do material. Dessa equação podemos chamar a transmissão de luz por  $T = \frac{I}{I_0}$  e obter também a transmissão de luz em um dado material.

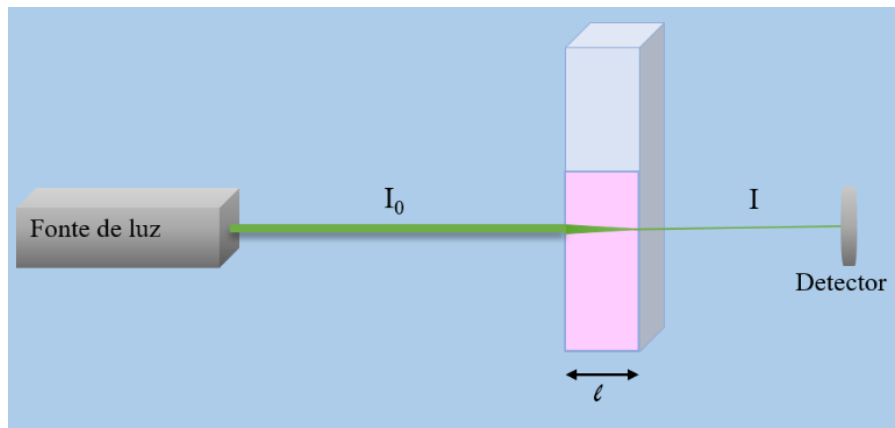


Figura 3 – Ilustração da atenuação de um feixe de luz qualquer em função do caminho óptico de uma material qualquer, essa atenuação é descrita pela lei de Beer-Lambert.

## 4. Procedimentos Experimentais

### 4.1 Espectrômetro

Para as medidas dos espectros de diferentes materiais e uma completa e fácil manuseio dos componentes ópticos, será utilizado o espectrômetro comercial portátil da *Ocean Optics*, o qual já tem um Software *SpectraSuite* (Fig. 4a e b) para a aquisição dos dados. É importante aqui que o estudante se familiarize com o Software, pois o mesmo permite diferentes modos de operação, por exemplo, absorção, transmissão, é possível salvar a luz de “fundo”, o espectro da lâmpada, fazer subtrações desses espectros e etc.

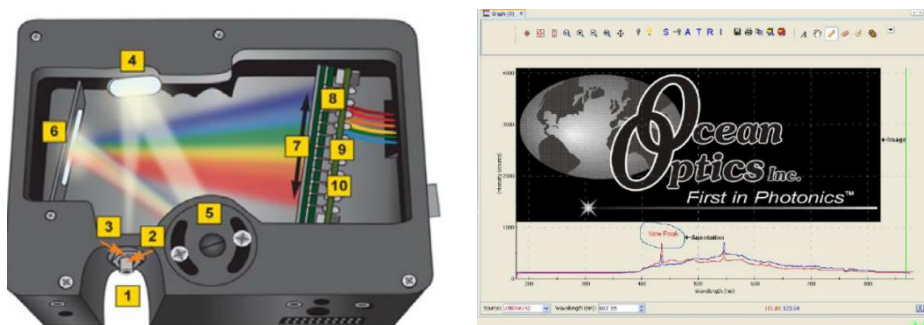


Figura 4 -(a) Interior do *Ocean Optics*: 1 – conector, 2 – fenda de entrada, 3 – suporte, 4 – espelho colimador, 5 – grade de difração, 6 – espelho , 7 – lente cilíndrica , 8 – detector CCD (silício), 9 e 10 – filtros opcionais UV e grade de difração de 2ª ordem. (b) Software *Spectra Suite*.

O interior do espectrômetro é composto por espelhos e uma grade de difração (por reflexão), além de um filtro espacial (íris). A íris de entrada (2) serve para selecionar uma região específica da fonte de luz, os espelhos servem para colimar e direcionar o

feixe da radiação para a grade de difração e para o detector, após a grade dispersar os comprimentos de onda. Cada comprimento de onda que compoem a luz da fonte inside em diferentes pixels que compoem o detector CCD. O espectro medido das amostras, pode ser coletado pelo espectrômetro com o auxílio de uma fibra óptica, caso necessário, e levado até o mesmo, o qual irá converter sinal luminoso em sinal elétrico, sendo lido pelo Software. A Fig.5 ilustra exemplos de espectros ópticos que podem ser obtidos através deste equipamento, como o espectro contínuo, poe exemplo, de uma lâmpada Tungstênio (W) (a), um espectro discreto de absorção de lâmpadas de gás (b) e o de transmissão de luz através de um gás, por exemplo, (c). O entendimento de espectros de absorção e transmissão de luz por gases, materiais sólidos e líquidos devem ser um exercício para os alunos antes da execução da prática.

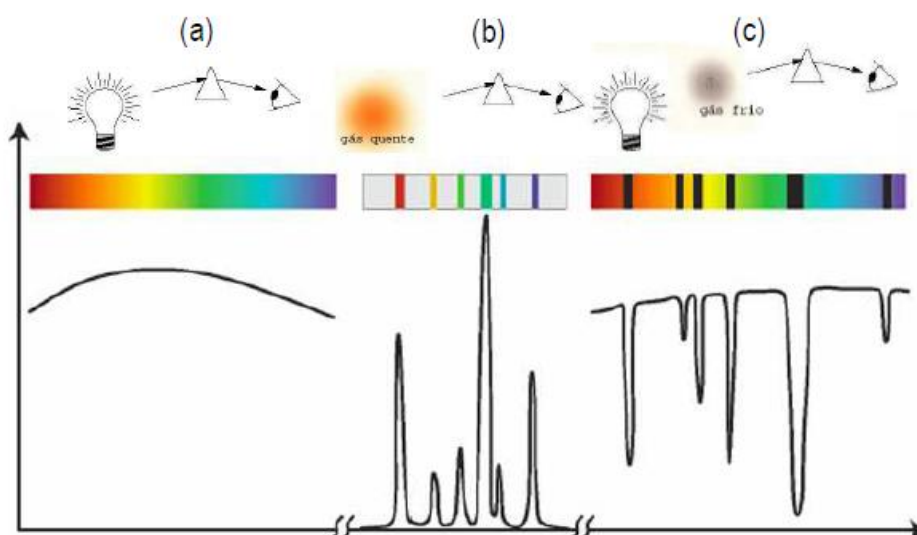


Figura 5 – Exemplos típicos de espectros ópticos de absorção ou transmissão.

Durante a prática serão coletados dados de diferentes espectros de absorção, transmissão e emissão de gases, sólidos e líquidos. Os alunos devem exercitar antes das medidas, a melhor configuração de alinhamento do experimento (fonte de luz, lentes, íris, ..., e espectrômetro). Além disso, observar os valores de intensidade visto no Softwares, garantindo que o mesmo não está muito baixo e nem muito alto a ponto de saturar o espectrômetro. Os ajustes para a obtenção de um bom sinal, como tempo de integração dos dados, quantidade de pontos entre outros, deve ser determinado pelo aluno de forma fenomenológica e observacional. Os dados serão salvos em formato \*.txt ou \*.dat pelo software e os gráficos podem ser feitos utilizando diferentes ferramentas de sua escolha, como, por exemplo, Origin, python, matlab etc. Se você não

está familiarizado com estes, peça ajuda. Ainda, se você tiver dificuldades em utilizar o espectrômetro, o manual do mesmo estará disponível durante a prática, ou você poderá acessar o site: <http://www.oceanoptics.com/> que trará informações a respeito do equipamento.

#### 4.2. Fontes de radiação

Essa prática tem como principal objetivo obter o espectro de absorção e emissão de diferentes fontes de radiação, para isso estarão disponíveis diferentes lâmpadas espectrais contendo diferentes gases. A Fig.6 ilustra um exemplo de uma montagem experimental para a coleta do espectro de uma lâmpada. A luz incide sobre uma lente que colima a radiação antes da incidência na fibra óptica, que por sua vez leva o sinal para o espectrômetro. Obturadores, iris e etc, podem ser usados para limitar a região de emissão da lâmpada bem como a região do feixe colimado.

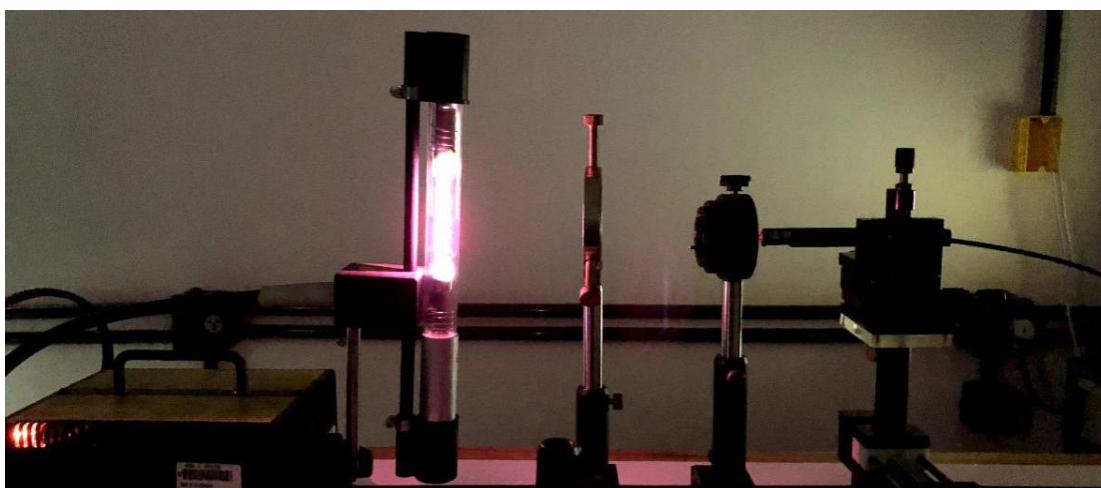


Figura 6 – Montagem experimental de uma lâmpada de Vapor D'água.

Vocês poderão ter disponíveis distintas lâmpadas, como, por exemplo:  $H_2$ ,  $D_2$ , He, Ne, Ar, Kr, Hg e Na. Com isso sigam os procedimentos a seguir e utilizem as lâmpas disponíveis no momento:

- (1) Obtenha os espectros de emissão das lâmpadas disponíveis.
- (2) Identifique as emissões obtidas, comprimentos de onda e compare com os valores tabelados. (Vocês devem pesquisar esses valores na literatura, em fontes confiáveis).

- (3) Para a lâmpada de Hidrogênio: Verifique a série de *Balmer* e determine o valor da constante de *Rydberg* através dos resultados obtidos em (1).
- (4) No caso do Sódio (Na), existe a lâmpada e um ampola que deve ser aquecida. Será possível obter além do espectro de emissão o espectro de absorção. Para obter o espectro de absorção, utilize a lâmpada W. Antes de medir aqueça por um bom tempo a ampola de sódio, o sódio aquecido irá evaporar. O espectro de absorção é obtido após o vapor de sódio ser aquecido, por isso você deve tomar muito cuidado para não se queimar!

\*Obs. No caso da lâmpada de espectro contínuo W é necessário fazer uma correção de fundo no software para que o espectro de absorção seja visualizado.

#### 4.3. Absorção de compostos orgânicos (solução ou plásticos dopados)

A montagem experimental para essa prática é similar a anterior, mas para que o espectro de absorção/transmissão seja obtido, você deve utilizar uma lâmpada de W como fonte de luz para o experimento. No caso de soluções, escolha um composto orgânico cuja sua extinção molar esteja na literatura e que possua fluorescência, como rodamina ou clorofila por exemplo. Em seguida siga os procedimentos abaixo, outras possibilidades podem ser aceitas, desde que o professor autorize:

- (1) Prepare uma solução com concentração desconhecida da sua amostra, utilizando para isso etanol ou água como solvente. (Outros solventes não são permitidos no laboratório devido a periculosidade)
- (2) Obtenha os espectros de absorção e emissão para a sua amostra, e com o valor da extinção molar calcule a concentração da solução, caso seja possível.
- (3) Lei de Beer-Lambert: obtenha os espectros de absorção da sua amostra para diferentes concentrações (no mínimo 6), você pode fazer isso diluindo a solução inicial em frações conhecidas adicionando apenas o solvente para a diluição. Em seguida faça um gráfico do valor da Absorbância em função das diluições para mostrar o comportamento dessa lei, escolha alguns comprimentos de onda para verificar a validade dessa Lei. Discuta acerca do significado e implicações dessa lei.
- (4) Grafique os espectros obtidos em função da diluição. Lembre-se de determinar uma linha de base para fazer subtrações de *offset*.



#### 4.4. Emissão de compostos orgânicos

Para essa prática, como fonte de luz, será utilizado um lasers de baixa potência e em diferentes comprimentos de onda. Utilizando a mesma solução do experimento anterior a amostra será posicionada e o sinal coletado perpendicularmente ao feixe laser, conforme ilustra a Fig.7. No diagrama da figura, o feixe de luz incide sobre a amostra excitando-a, esta passa a emitir luz em outro comprimento de onda. Esta luz é coletada pela fibra óptica conectada ao espectrômetro perpendicularmente a incidência do laser. Entande o processo de absorção e emissão de luz. Por que os comprimentos de onda são diferentes nesses dois processos no caso de sólidos e soluções com materiais?

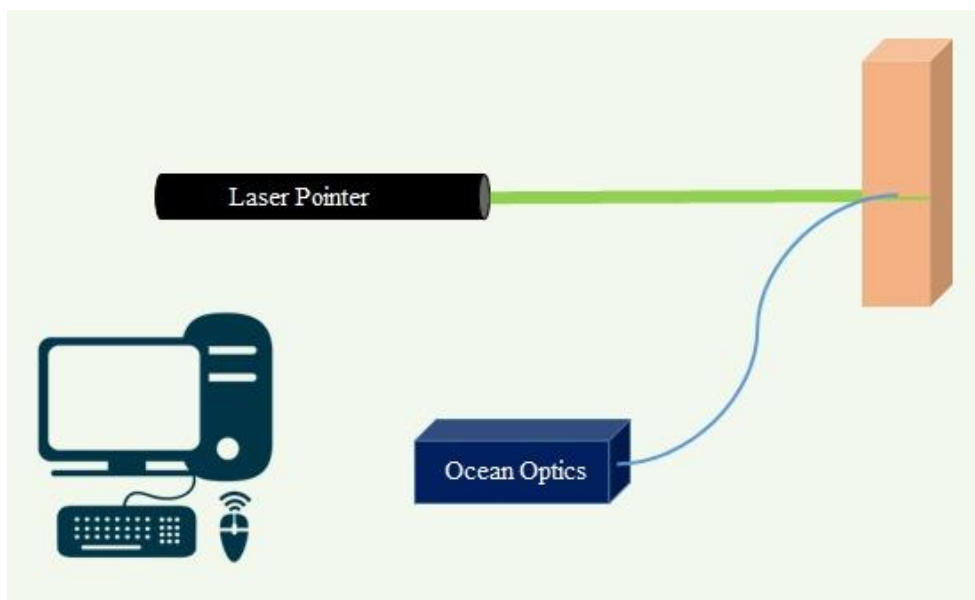


Figura 7 – Ilustração da montagem experimental para medidas de emissão.

#### **ATENÇÃO - alguns cuidados devem ser tomados:**

1. Não deixe o laser na altura do seu rosto, isso pode ser perigoso!
2. Certifique-se que a fibra está bem posicionada na amostra, de tal forma que o sinal obtido da emissão não sofrerá alterações.
3. Certifique se a amostra absorve luz no comprimento de onda de excitação (Laser). (Isso significa que o laser escolhido deve possuir uma das cores em que a amostra absorve luz). \*Por serem apenas dois lasers, verde e azul, certifique que sua amostra absorva luz nessas cores.

Agora siga esses passos para fazer observações qualitativas a respeito da emissão:

- (1) Utilizando um dos lasers, e mantendo os mesmos parâmetros experimentais (distância entre a fonte de luz e amostra, intervalo de integração, etc.), obtenha o espectro de emissão da amostra para diferentes concentrações (pelo menos 4). Qual é o comprimento de onda do laser utilizado? A emissão muda com a concentração? O que acontece quando se aumenta a concentração?
- (2) Repita o procedimento de (1) para o outro laser caso este também seja absorvido pela amostra. O formato do espectro de emissão muda conforme muda-se a cor do laser?
- (3) Faça um gráfico contendo um espectro de absorção e emissão da sua amostra respectivamente. A emissão tem energia maior ou menor do que a absorção? Qual é o desvio de Stokes da sua amostra? Justifique a diferença em energia dos espectros de absorção e emissão.

## 5. Resultados

Nesta seção serão exemplificados alguns resultados experimentais que poderão ser obtidos através do experimento de espectroscopia óptica com o Ocean Optics. Os resultados servem apenas como um guia e não retratam todos os procedimentos que vocês irão realizar, se tiverem dúvidas a respeito de algum resultado peça ajuda ao monitor, técnico ou professor responsável pela disciplina.

### 5.1. Fontes de radiação:

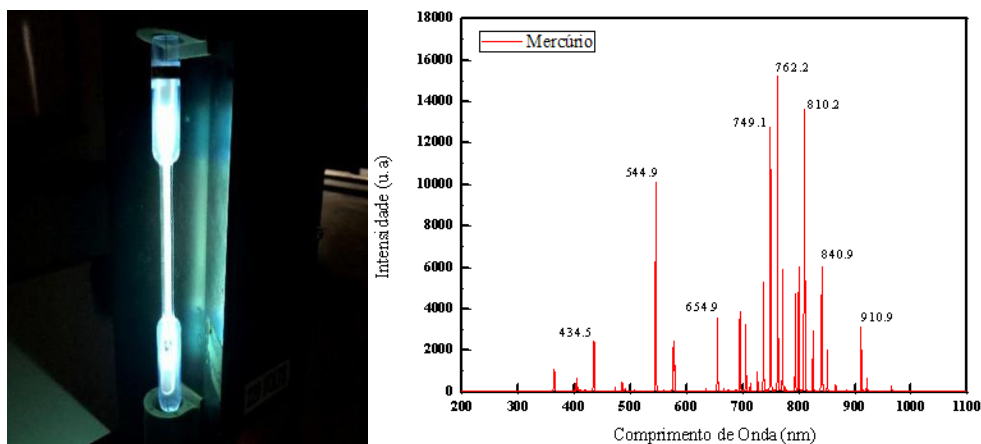


Figura 8 - (a) Lâmpada de mercúrio. (b) Espectro Raman da acetona obtidos por um equipamento microraman com excitação em 532.8 nm.

## 5.2. Absorção e emissão de compostos orgânicos:

Absorção: Exemplo da Lei de Beer-Lambert para uma molécula de perileno dissolvida em dimetilsulfóxido (DMSO). A direita se observa os espectros de absorção em função da diluição. Já na figura da esquerda é graficado o valor de absorbância para um determinado comprimento de onda. Neste, se observa o comportamento linear.

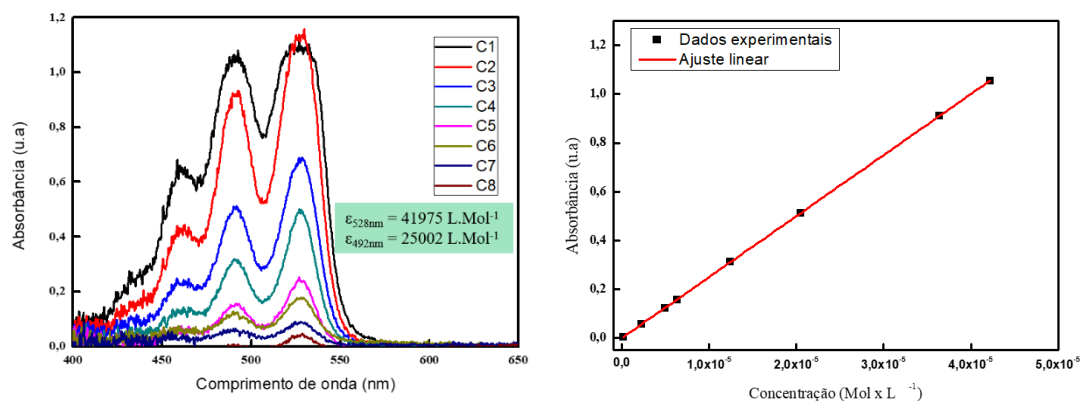


Figura 9 - (a) Espectros de absorção do perileno para diferentes diluições. (b) Gráfico da absorção em um certo comprimento de onda em função da concentração molar das soluções de perileno mostrando o comportamento da lei de Beer-Lambert.

Emissão: molécula de perileno excitada por um laser azul (405 nm) e outro verde (532 nm):

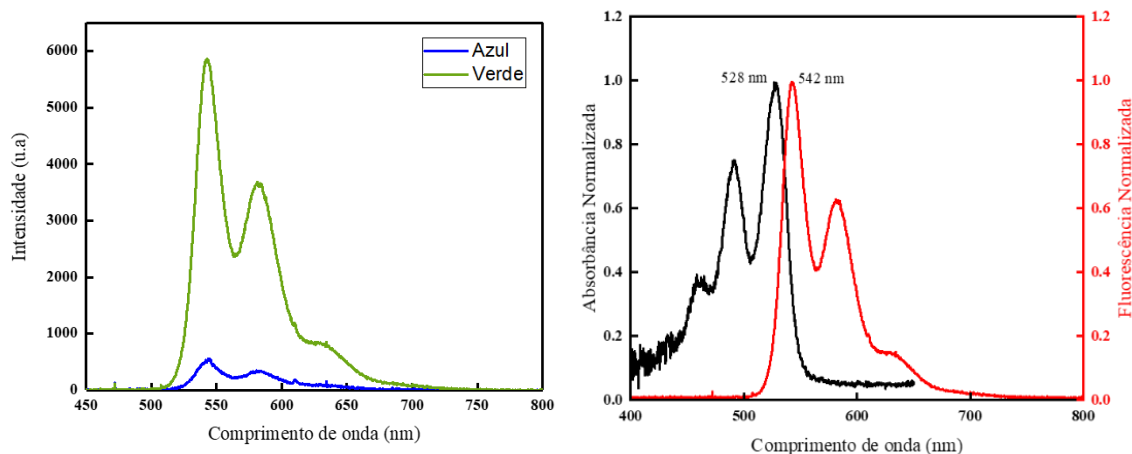


Figura 10 – Direita: Espectros de emissão do perileno excitado por um laser azul e um laser verde. Esquerda Gráficos de absorção e emissão da molécula de perileno respectivamente.

Esse experimento pode ser feito em função do comprimento da amostra, ou seja, do caminho óptico. Existem algumas amostras sólidas disponíveis para esse experimento.

Sendo assim, tente obter a Lei de Beer-Lambert em função do comprimento das amostras. Existem algumas placas finas de filmes poliméricos de diferentes cores, meça a espessura de cada uma. Faça espectros de absorção em função do número de placas, 1 placa, 2 placas, 3 placas e assim por diante até saturar. Esses elementos não emitem luz, sendo assim, não é possível fazer o experimento de emissão.

**Observação:** O entendimento dos processos de absorção e emissão de luz é um dos pontos chaves desse experimento de espectroscopia. Descrever os mesmos, transições eletrônicas entre níveis de energia (gases) e/ou bandas de energia (sólidos ou líquidos) é fundamental.

## 6.Referências

- [1] <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/nobel.html>
- [2] Peter Atkins, Julio de Paula. 2017. *Fundamentos de Físico Química* . 6ªed : LTC, 2017.
- [3]Robert Resnik, Robert Eisberg. 1979. *Física Quântica*. s.l. : ELSEVIER, 1979.