

ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

1. Introdução

Espectroscopia óptica é uma técnica científica utilizada para estudar a composição espectral da luz. Na análise de materiais, ela envolve a análise do espectro emitido, absorvido ou espalhado por uma substância, geralmente com o objetivo de obter informações sobre sua composição, estrutura e propriedades. Ela consegue fornecer detalhes sobre a estrutura eletrônica e vibracional desse material e é amplamente utilizada em áreas como química, física, astronomia, biologia e materiais pois pode identificar substâncias, analisar reações químicas, estudar a estrutura molecular, entre outros.

Como se sabe, a luz é uma forma de radiação eletromagnética que pode ser composta por diferentes comprimentos de onda e a espectroscopia óptica busca medir a intensidade de luz nesses comprimentos de onda. As principais aplicações da espectroscopia óptica linear incluem:

1. *Espectroscopia de absorção*: Mede a luz absorvida por uma substância em diferentes comprimentos de onda.
2. *Espectroscopia de emissão*: Analisa a luz emitida por uma substância quando ela é excitada, geralmente por radiação (como luz ou eletricidade).
3. *Espectroscopia de fluorescência*: Mede a luz emitida por uma substância após ela ter absorvido luz de uma determinada frequência.

Existe dois tipos principais de espectroscopia óptica: um que decompõe a luz antes de incidir na amostra através de um prisma ou rede de difração (espectroscopia dispersiva - ED), e outra que utiliza um interferômetro para gerar um interferograma, que posteriormente é convertido em espectro através da aplicação de uma operação matemática conhecida como *transformada de Fourier*, que permite converter dados obtidos no domínio do tempo (ou espaço) para o domínio da frequência (ou comprimento de onda). A espectroscopia baseada na transformada de Fourier (ETF) é uma técnica poderosa utilizada principalmente na região do infravermelho para identificar compostos químicos e analisar suas estruturas moleculares.

O sistema ETF utiliza o interferômetro de Michelson para dividir a luz em duas partes, uma das quais é refletida em um espelho fixo, enquanto a outra é refletida em um espelho móvel. Ao combinar essas duas partes da luz novamente, obtém-se um padrão de interferência denominado

de "interferograma", que é um sinal que contém todas as informações espectrais da amostra. Esse sinal é uma combinação de várias frequências de luz que foram refletidas ou absorvidas pela amostra. O interferograma, que está no domínio do tempo (ou espaço), é então processado por meio de uma *transformada de Fourier*. Esse processo converte o interferograma no espectro de absorção (ou emissão) em função da frequência (ou comprimento de onda) da luz.

As vantagens da ETF sobre a ED são (i) *velocidade*: A técnica FTIR é muito rápida, pois ela coleta todo o espectro de uma vez, ao contrário das técnicas tradicionais de espectroscopia, que medem cada comprimento de onda individualmente, (ii) *alta resolução*: A resolução espectral pode ser muito alta, o que permite detectar até pequenas variações nas bandas de absorção, fornecendo detalhes mais precisos sobre a estrutura molecular, (iii) *eficiência*: O uso de transformada de Fourier permite que a análise seja feita de maneira mais eficiente, com menos dados brutos sendo coletados em comparação com outras abordagens. Assim, a espectroscopia por transformada de Fourier é uma técnica bastante versátil e eficaz para análise molecular, oferecendo resultados rápidos e detalhados.

2. O interferômetro de Michelson

O *interferômetro de Michelson*, mostrado na Fig. 1, é um dispositivo óptico utilizado para medir pequenas variações de distância ou mudanças no índice de refração de um meio com alta precisão. Ele foi inventado pelo físico Albert A. Michelson em 1880, e desempenhou um papel fundamental no famoso *Experimento de Michelson-Morley* (1887), que refutou a existência do éter luminífero e preparou o caminho para a Teoria da Relatividade de Einstein.

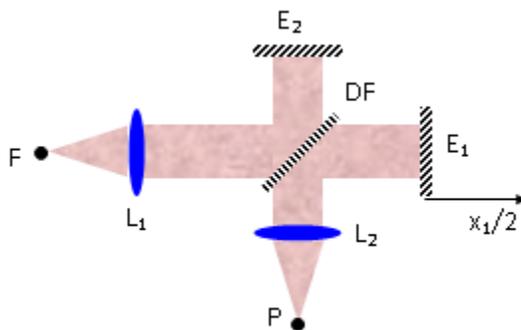


Fig. 1 - Interferômetro de Michelson.

Supondo ser a fonte monocromática de comprimento de onda λ_0 , e o interferômetro estar no vácuo ($n = 1$), a diferença de caminhos ópticos é dada por $\Delta = x_1 - x_2$ e, portanto, a diferença de fase é:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0}(x_1 - x_2) \quad (1)$$

onde x_1 e x_2 são respectivamente as distâncias percorridas pelos feixes 1 e 2. Note que ao se mover o espelho E_1 de uma distância $x_1/2$, o feixe anda x_1 (vai e volta). A intensidade observada em P é:

$$I(\Delta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta\right) \quad (2)$$

Como os feixes 1 e 2 são refletidos e transmitidos de maneira igual pelo divisor D , temos $I_1 = I_2 = I_0$. Desta forma,

$$I(\Delta) = 2I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta\right) \right] \quad (3)$$

Observando que $I(0) = 4I_0$, podemos re-escrever a eq. (3) como:

$$I(\Delta) = \frac{1}{2} I(0) \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta\right) \right] \quad (4)$$

ou, alternativamente:

$$P(\Delta) = I(\Delta) - \frac{1}{2} I(0) = \frac{1}{2} I(0) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta\right) \quad (5)$$

É interessante notar que $P(\Delta)$ é a transformada de Fourier cosseno do espectro da fonte, isto é, de uma função $\delta(\lambda - \lambda_0)$.

Medidas espectroscópicas na região do infravermelho médio (de 2.5 a 25 μm) e longínquo (de 25 a 1000 μm) são importantes para o estudo de propriedades vibracionais de moléculas na fase gasosa e de defeitos em sólidos. Entretanto, neste intervalo espectral ocorrem sérias dificuldades experimentais criadas pela falta de fontes de banda larga intensas e de detectores suficientemente sensíveis à esta radiação de baixa energia. A necessidade de se operar sob condições tão adversas fez com que os espectrômetros interferométricos se tornassem preferidos aos espectrômetros dispersivos (ED) convencionais, que utilizam prismas ou redes de dispersão,

devido ao fato de possuírem uma razão sinal/ruído (S/R) melhor, possibilitando a obtenção de espectros de boa qualidade em intervalos de tempo relativamente curtos. Entretanto, antes de entrarmos nos detalhes da técnica de ETF, convém salientarmos que na região do infravermelho é tradicional usar-se como unidades o número de onda, σ , dado em cm^{-1} , que é o inverso do comprimento de onda. Assim, a região do infravermelho médio se estende de 400 a 4000 cm^{-1} , enquanto que a do infravermelho longínquo (terahertz) cobre de 10 a 400 cm^{-1} .

As duas maiores vantagens da ETF sobre a ED são conhecidas como vantagens de Fellgett e Jacquinot. A vantagem de Fellgett (ou da multiplexação) baseia-se no fato de que o método interferométrico cada elemento espectral de uma banda larga $\Delta\sigma$ é observado durante todo o tempo τ da medida, de forma que o sinal integrado de uma pequena banda $\delta\sigma$ é proporcional a τ . Se o ruído da medida for predominante devido ao detector, isto é, aleatório e independente do nível de sinal, a razão S/R do interferômetro será proporcional a $\sqrt{\tau}$. Já no método dispersivo, cada elemento espectral é observado isoladamente durante o tempo τ/M , onde $M = \Delta\sigma/\delta\sigma$ é o número de elementos espectrais. Isto nos dá uma razão S/R proporcional a $\sqrt{\tau/M}$, que será menor quanto maior for o número de elementos espectrais a serem estudados. Entretanto, a vantagem de multiplexação deixa de existir se o ruído for devido a flutuações de intensidade da fonte, como ocorre em lâmpadas onde existe descarga elétrica.

A vantagem de Jacquinot (ou da *throughput*) afirma que é possível transmitir mais energia através do ETF do que pelo ED. O fluxo de energia, Φ , transmitido por um sistema óptico é proporcional à *throughput* que é dada pelo produto $A\Omega$, onde A é a área do colimador de entrada e Ω é o ângulo sólido subtendido pela fonte. O interferômetro pode ter uma fonte extensa, com grande ângulo sólido. Já no caso do ED, a resolução depende linearmente da largura da fenda do instrumento e a energia transmitida do quadrado de sua área. É possível mostrar que na condição em que os dois aparelhos operam com a mesma resolução, a energia transmitida pelo ETF chega a ser até 200 vezes maior que a do ED. Esta é realmente uma vantagem muito importante, pois como foi dito anteriormente, as fontes na região do infravermelho são muito fracas. A principal desvantagem do método interferométrico é que o espectro se interesse não é imediatamente visível, sendo necessário um computador para calculá-lo a partir do padrão de interferência.

No caso de uma fonte de banda larga, para se obter a intensidade total atingindo o detector é necessário somar todas as frequências presentes. Usando $\sigma = 1/\lambda$ e $I = \frac{1}{2} cn\epsilon_0 |E|^2$ na eq. (3) temos:

$$I(\Delta) = cn\epsilon_0 \left\{ \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 d\sigma + \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 \cos(2\pi\sigma\Delta) d\sigma \right\} \quad (6)$$

ou ainda,

$$I(\Delta) = \frac{1}{2} I(0) + cn\epsilon_0 \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 \cos(2\pi\sigma\Delta) d\sigma \quad (7)$$

O primeiro termo da eq. (7) é a soma das intensidades individuais de cada feixe e o segundo é a modulação provocada pela sua interferência. Para se obter o espectro a partir do interferograma basta apenas calcular a transformada de Fourier inversa de $I(\Delta) - \frac{1}{2} I(0)$:

$$B(\sigma) = \frac{cn\epsilon_0}{2} |E(\sigma)|^2 = (const) \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos(2\pi\sigma\Delta) d\Delta \quad (8)$$

A maneira experimental de se determinar o espectro $B(\sigma)$ com o interferômetro é a seguinte:

1. Mede-se $I(\Delta)$, que é a intensidade de luz incidente no detector como função do deslocamento do espelho;
2. Experimentalmente determina-se $I(0)$ ou $I(\infty) = \frac{1}{2} I(0)$;
3. Substitui-se $I(\Delta) - I(\infty)$ na eq. (8) e calcula-se a integral num computador para um σ particular;
4. Repete-se a operação 3 para outros σ 's obtendo-se então $B(\sigma)$ a menos de uma constante multiplicativa.

Para a obtenção do espectro de transmissão de uma amostra são necessárias duas medidas sob as mesmas condições operacionais, uma com a amostra no feixe e a outra fora dele. Dividindo-se estes dois espectros obtém-se a transmissão da amostra, além de se eliminar a constante multiplicativa. Na prática, o espelho móvel do interferômetro percorre uma distância finita, L , que limita o conhecimento de $I(\Delta)$ a apenas um intervalo finito de valores de Δ . Esta “truncagem” do interferograma afeta a resolução do instrumento, como veremos a seguir.

Consideremos uma fonte de luz monocromática de frequência σ_0 e intensidade conhecida. O interferograma para este caso é dado por:

$$I(\Delta) = \frac{1}{2} I(0) + (\text{const}) \cos(2\pi\sigma_0\Delta) \quad (9)$$

Usando-se a eq. (8) para calcular $B(\sigma)$, teremos uma distribuição $\delta(\sigma - \sigma_0)$ se o espelho andar uma distância infinita, mas para distâncias finitas ($-L < \Delta < L$) obteremos uma função sinc:

$$B(\sigma) \propto \frac{\text{sen}[2\pi(\sigma - \sigma_0)L]}{2\pi(\sigma - \sigma_0)L} = \text{sinc } z \quad (10)$$

onde $z = 2\pi(\sigma - \sigma_0)L$ e L é o valor máximo de Δ .

A função sinc z , chamada de forma de linha instrumental, é a aproximação que se consegue para o feixe monocromático. Esta função tem meia largura de $1.21/L$ e porções que se estendem 0.22 abaixo de zero como se pode ver na Fig. 2. Podemos tolerar a meia largura do pico central como um decréscimo da resolução, mas os picos laterais podem dar a aparência de falsas fontes de energia. Para reduzir este problema introduz-se um tratamento matemático do interferograma, chamado “apodização”, cujo objetivo é diminuir os picos laterais. A apodização consiste em multiplicar o interferograma por uma função por cujo valor em $\Delta = 0$ é 1 e em $\Delta = L$ é zero. Tomemos como exemplo a função triangular:

$$A(\Delta) = 1 - |\Delta|/L \quad (11)$$

Multiplicando-se $I(\Delta)$ por esta função e usando-se novamente a eq. (8) com intervalo de integração finito, obtém-se a função $\text{sinc}^2(z/2)$ para $B(\sigma)$, que também é mostrada na Fig. 2.

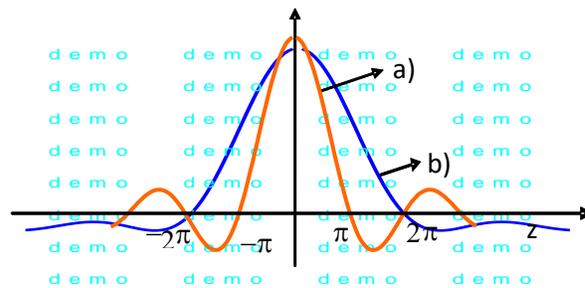


Fig. 2 - a) $\text{sinc } z$, b) $\text{sinc}^2(z/2)$.

O efeito da apodização, além de eliminar praticamente os picos laterais, é o de aumentar a meia-largura da linha para $1.79/L$, piorando assim a resolução. Para definir formalmente a resolução do interferômetro (com truncagem e apodização) podemos usar o critério de Rayleigh,

que afirma que duas linhas freqüências σ_1 e σ_2 estarão resolvidas quando o pico da primeira cair no primeiro zero da segunda, conforme mostra a Fig. 3. O critério de Rayleigh estará satisfeito quando $(z_1 - z_2) = 2\pi$ e assim podemos definir a resolução do interferômetro como:

$$\delta\sigma \equiv (\sigma_1 - \sigma_2) = 1/L \quad (12)$$

Com esta análise vemos que a resolução de um espectrômetro por transformada de Fourier depende apenas de quanto o espelho móvel se desloca. Já no caso da espectroscopia dispersiva, a resolução depende inversamente da largura da fenda. Assim, para se obter boa resolução na ED, a fenda deve ser bastante estreita, o que diminui a *throughput*, enquanto que na ETF, basta apenas aumentar o deslocamento do espelho móvel.

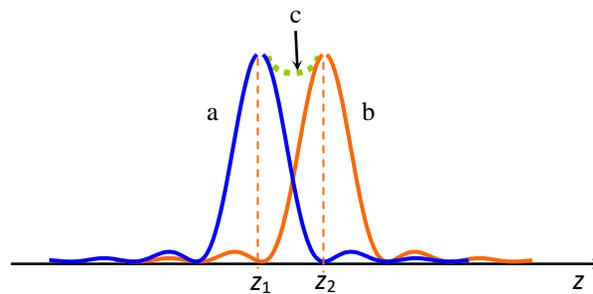


Fig. 3 - Critério de Rayleigh para definir resolução. a) $\text{sinc}^2(z-z_1)/2$, b) $\text{sinc}^2(z-z_2)/2$ e c) soma.

3. Transformada de Fourier discreta

Para a obtenção do espectro a partir do interferograma faz-se o cálculo da *transformada de Fourier inversa* e para isso é necessário o uso de um computador. Nesse caso, é feita a discretização dos pontos porque os computadores só podem armazenar e manipular uma quantidade finita de dados. Em resumo, as principais razões para a discretização são: 1) um computador não pode lidar com funções contínuas que possuam infinitos pontos e assim, a representação digital exige que os sinais sejam discretizados em tempo e/ou frequência; 2) os computadores operam com números finitos e cálculos aproximados, e a *transformada de Fourier* contínua iria requerer integração, o que não pode ser feito exatamente em um computador; 3) o uso de um conjunto discreto de pontos permite o uso do algoritmo de Cooley-Tukey para cálculo

da transformada rápida de Fourier (FFT), o que reduz muito o tempo computacional. Portanto, a discretização é essencial para que os cálculos da *transformada de Fourier* possam ser realizados computacionalmente de maneira eficiente e prática. algoritmo de Cooley-Tukey

Para representar um sinal contínuo digitalmente, ele deve ser “amostrado” a uma taxa adequada. O *Teorema de Nyquist* afirma que a taxa de amostragem deve ser pelo menos o dobro da maior frequência presente no sinal para evitar *aliasing* (distorção na reconstrução do sinal). Ao ser feita a *transformada de Fourier* de pontos experimentais separados temporalmente por intervalos δt iguais, como demandados pelo algoritmo de Cooley-Tukey, a frequência máxima do espectro calculado será $1/\delta t$. Se o sinal medido está no domínio do tempo, a *transformada de Fourier* resultará num sinal no domínio da frequência já que essas duas variáveis são conjugadas. No caso da espectroscopia óptica, a eq. (8) indica que as variáveis conjugadas são $\sigma (=1/\lambda)$ e Δ (diferença de caminhos ópticos).

4. Experimento

Na primeira parte desse experimento, três feixes de lasers de He-Ne de diferentes comprimentos de onda são combinados com espelhos semi-transparentes de forma a dar origem a apenas um único feixe. Esse feixe resultante incide no interferômetro de Michelson e com a translação do espelho móvel é gerado um interferograma que é detectado pelo detetor D, como indicado na Fig. 4. Na Fig. 5 podemos observar uma foto da montagem experimental do interferômetro existente no laboratório. Um motor DC acoplado ao micrômetro produz o deslocamento do espelho M_1 e isso gera um interferograma que é adquirido por uma placa Arduino UNO R3 conectada à saída serial do micro computador.

Na segunda parte do experimento, os lasers de He-Ne serão substituídos por um laser de Ar resfriado a ar.

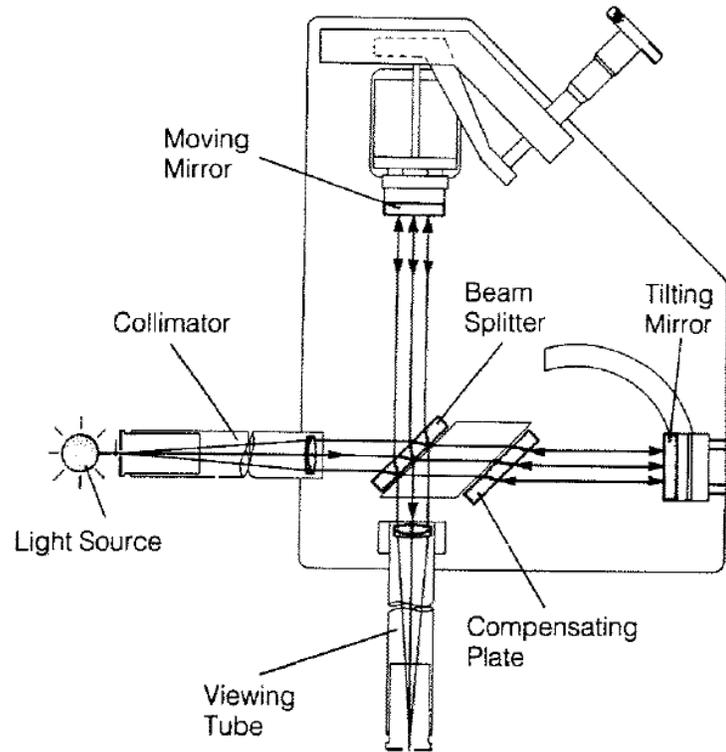


Fig. 4 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson.

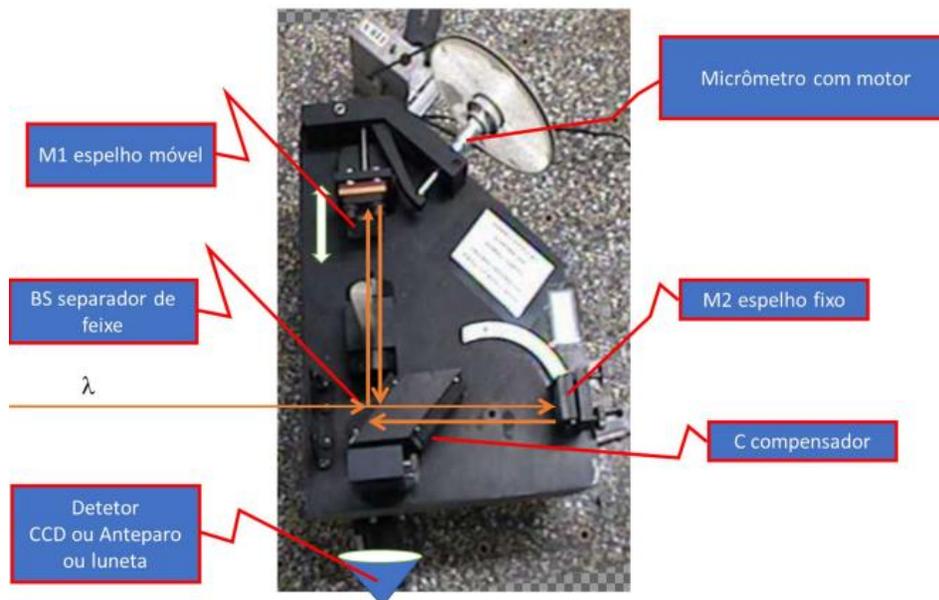


Fig. 5 – Foto do interferômetro de Michelson.

5. Procedimento

- a) Ligue o micro-computador.
- b) Abra a pasta Arduino-Excel e clique em ARD_Excel_01.
- c) No IDE do Arduino, vá para a MENU ferramentas e verifique se a porta “COM 3 (Arduino UNO)” está selecionada. Verifique no sketch/ algoritmo se N_Pontos é potência de 2 (ex. 1024).
- d) Carregue o sketch, clicando em (. →).
- e) Na barra do menu iniciar, clique no ícone do Excel, no MENU File escolha OPEN, área de trabalho, Arduino-Excel/Exemplo_BlinkGraf -01. Alternativamente, File, Recent, Exemplo_BlinkGraf -01.
- f) Clique em Ctrl Q para ativar o macro que faz a ligação com o Excel. Aparecerá uma nova janela que será usada para a coleta de dados feita pela placa do Arduino e transferência para a planilha Excel. Clique em Conectar.
- g) Ligue os 3 lasers de He-Ne e faça o alinhamento até ver as franjas de interferência. Ligue o motor DC, o detector e o osciloscópio de monitoramento.
- h) A primeira medida a ser feita consiste na calibração do aparelho. Para isso, bloqueie os feixes verde e amarelo e deixe apenas o feixe vermelho ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) passar.
- i) Clique em Plot B. Na coluna A da planilha vai aparecer o número do ponto coletado e na coluna B a sua intensidade. Como o interferograma mede a intensidade como função da posição, a coluna A corresponde ao caminho óptico Δ (não calibrado).
- j) Ao terminar a varredura selecione a coluna B, clique em Data e Data Analysis. Na nova janela que surgiu escolha Fourier Analysis e OK. Em Input Range digite $\$B\$1:\$B\1024 no caso de ter usado 1024 pontos. Em Onput Range digite $\$C\$1:\$C\1024 . Escolha Inverse e OK. A coluna C será preenchida com a *transformada de Fourier* complexa.
- k) Para calcular o módulo desse número complexo, selecione a coluna E (depois vamos explicar sobre a coluna D) e na barra de script escreva $\text{IMABS}(C1)$. Calcule e arraste o valor de C1 até o final da coluna.
- l) Ao plotar esta coluna (E) contra a coluna do número dos pontos (A) veremos um espectro simétrico em relação ao centro do gráfico. Isso se deve ao fato de que a *transformada de Fourier* gera um espectro com frequências positivas (parte da esquerda) e negativas (parte da

direita). Assim, do gráfico que vemos só interessa tomar a metade da esquerda e desta forma, no caso de termos 1024 pontos passaremos a ter apenas 512 pontos.

- m) Notamos haver um pico para um certo valor do número n_r da coluna A, que corresponde ao comprimento de onda λ_r (632,8 nm). É necessário anotar o valor de n_r para a realização da calibração. Na *transformada de Fourier* o argumento do cosseno é $2\pi\sigma\Delta$, com $\sigma = 1/\lambda$ e $\Delta = n\delta z$, sendo δz um passo elementar. O espectro obtido deve ter σ na abscissa, logo σ deve ser proporcional a n , e assim, $\sigma_r = \alpha n_r = 1/\lambda_r$ sendo α uma constante que será eliminada como veremos a seguir. Para um comprimento de onda diferente (outro laser) teremos $\sigma = \alpha n = 1/\lambda$. Combinando as duas igualdades resulta em $\lambda = (n_r/n) \lambda_r$.
- n) A coluna D é reservada para transformar a col(A) numa abscissa que representa λ . Selecione a coluna D e na barra de script escreva $n_r * 632,8 / (col(A1) + 0,1)$, onde n_r foi determinado no item m). A constante 0,1 foi introduzida para que o primeiro ponto não divirja, mas sua contribuição para os outros pontos será desprezível. Calcule e arraste o valor de D1 até o final da coluna. Plote a col(E) contra a col(D) para conferir que o pico está no comprimento de onda esperado.
- o) Em seguida, libere os feixes dos outros dois lasers. Repita os passos acima, de i) até n) e verifique o espectro obtido. Os picos detectados deverão estar próximos dos valores escritos nos tubos dos lasers.

Na segunda parte do experimento, os lasers de He-Ne são substituídos por um laser de Ar^+ resfriado a ar. Para isso remova os semi-espelhos que servem para combinar os feixes e coloque o espelho no laser de argônio. Repita os passos acima, de i) até n) e verifique o espectro obtido. Verifique os comprimentos de onda obtidos e encontre os valores esperados na internet.