
Laboratório Avançado para Física Computacional

IFSC - Instituto de Física de São Carlos

Espectroscopia de Terras Raras: Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{2+}

Adilson Barros Wanderley

Alexandre Martins Pastore

Docente: Luiz Antonio de Oliveira Nunes

São Carlos, agosto de 2014

Resumo

Técnicas espectroscópicas são muito utilizadas na análise de informações sobre propriedades microscópicas da matéria. A seguinte prática consiste na obtenção de espectros de frequência de íons Terra Rara como dopantes em vidros e amostras cristalinas. Inicialmente foi feita uma abordagem histórica e uma descrição sobre os fenômenos envolvidos. A construção do equipamento está representada na *figura 1* e é formada basicamente por um conjunto de luz e lentes, um monocromador, um amplificador de sinal, um detector, um dispositivo com uma placa de aquisição e um microcomputador com um programa específico, dentre outros, será utilizada para aquisição e análise espectroscópica.

1 - Introdução

Interação da radiação com a matéria é uma das maneiras mais eficazes de se obter informações microscópicas de sólidos, líquidos e gases.

Uma maneira de se obter informações sobre propriedades microscópicas da matéria é um uso da espectroscopia. Análise de espectros, tanto de emissão quanto de absorção, muitas vezes pode ser obtida com uma certa facilidade e é muito utilizada na caracterização de substâncias que compõem a matéria. Essa facilidade ocorre devido ao fato dos níveis de energia dos átomos e moléculas funcionarem como uma impressão digital.¹

O trabalho a seguir utiliza das técnicas espectroscópicas na caracterização dos íons Terra Rara Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{2+} , utilizados como dopantes em cristais de vidro e matrizes cristalinas, por meio dos espectros de absorção, transmissão e fotoluminescência.

Para obtenção dos espectros foi utilizado a construção de um equipamento que utiliza um conjunto de luz e lentes, um monocromador, um amplificador de sinal, um detector, um dispositivo com uma placa de aquisição e um microcomputador com um programa específico, dentre outros. A montagem do equipamento é mostrada na figura 1.

Existem outras técnicas para obtenção destas informações, como espectroscopia de Raio X, Ressonância Magnética Nuclear dentre outras, porém a técnica que analisa espectros na região que vai do infravermelho ($0,9\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$) até o ultravioleta visível (250nm - 800nm) são as mais utilizadas devido ao fato de “*nessas regiões do espectro, os compostos moleculares/atômicos apresentam absorções provenientes de transições de elétrons ligados, vibracionais fundamentais combinadas com sobretons, bandas rotacionais e combinações vibro-rotacionais*”.¹ Uma demonstração da praticidade e versatilidade da construção de um aparato para o uso de técnicas espectroscópicas óticas está descrita no trabalho sobre a construção de um espectrógrafo de projeção.¹

1.1 - Breve Histórico

Desde a antiguidade a observação do arco íris já iluminava as ideias humanas sobre a composição da luz. Isaac Newton foi o responsável, com seu experimento da luz solar sobre um prisma ser decomposta em um espectro de cores. Este experimento, realizado em 1665, foi crucial para demonstrar que a luz branca é constituída por um espectro contínuo de radiação eletromagnética e que suas componentes podem ser separadas pelo fenômeno de refração².

Em 1802 o inglês William Hyde Wollaston observou a existência de linhas escuras no espectro da luz solar, observação esta que também foi feita pelo físico alemão Joseph von Fraunhofer, 20 anos mais tarde, enquanto verificava a qualidade dos componentes ópticos que produzia em sua oficina. *Fraunhofer utilizou tais linhas escuras como referência de comprimento de onda para a determinação precisa de índices de refração dos vidros que utilizava na construção de prismas e lentes. Ele também percebeu que a observação das linhas escuras podia ser feita de forma mais eficiente utilizando o princípio de difração, que havia sido observado pelo físico italiano Francesco M. Grimaldi. Assim, em 1820, produziu o primeiro elemento difrativo utilizado para fins espectroscópicos, que era constituído por fios metálicos finos alinhados paralelamente e igualmente espaçados (o que ficou conhecido como grade de difração).*¹

Posteriormente Fraunhofer identificou ainda 574 linhas escuras no espectro da luz solar e, observou que a queima de algumas substâncias tinha espectro de raias discretas (mediu com isso os comprimentos de onda de duas das linhas de emissão do sódio chegando a valores próximos dos conhecidos atualmente).

Já em 1859 os químicos Robert Wilhelm Bunsen e Henry Enfield Roscoe desenvolveram um queimador a gás e com isso foi possível observar o espectro de absorção, ou emissão, de uma amostra quase que sem influência do padrão da chama.

Em 1959 o físico Gustav Kirchhoff juntamente com Robert Bunsen, desenvolveram um espectroscópio que foi utilizado no estudo do espectro de emissão de diversos sais. Os primeiros 50 elementos descobertos – além dos já conhecidos de tempos antigos – eram obtidos por produtos de reações químicas ou por eletrólise. Bunsen e Kirchhoff observaram que algumas linhas de emissão coincidiam com linhas escuras que apareciam no espectro da luz do Sol. A partir dessa observação, realizaram experimentos com feixe de luz branca atravessando o gás da queima do sódio observando a presença de linhas escuras com os mesmos comprimentos de onda dessas linhas de emissão. Este experimento foi suficiente para concluir que o sódio emite e absorve na mesma energia e que as linhas escuras do espectro solar eram oriundas da absorção feita pelos diversos gases da atmosfera. Neste seqüência Bunsen e Kirchhoff identificaram elementos químicos descobrindo cézio e rubídio.⁴

Este método foi utilizado por muitos outros cientistas e, com isso, outros elementos foram sendo descobertos, como o hidrogênio por Pierre J. C. Janssen, e o hélio, pelo astrônomo Joseph Norman Lockyer, assim denominado por ele mesmo. O sucesso desse método foi tamanho que em 1894 o inglês Henry Joseph Grayson produziu a primeira máquina para fabricação de grades de difração. Tais grades eram constituídas por riscos micrométricos em vidros, chegando a obter 4700 linhas/mm em 1899. Consolidou-se, assim, a espectroscopia óptica como uma técnica para análise da composição qualitativa e quantitativa de substâncias.¹

Apesar de muito utilizada, a origem das raias discretas ainda era desconhecida. Os modelos que explicavam a estrutura atômica falhavam em sua explicação das emissões, como é o caso do modelo de Joseph John Thomson (pudim de passas): as frequências discretas de emissão viriam de configurações estáveis, ou seja, de modos normais de vibração cujas frequências corresponderiam às frequências de emissão com o movimento vibratório necessariamente acelerado, e que, de acordo com a teoria eletromagnética de Maxwell, emitiria radiação de maneira contínua desestabilizando o átomo.

Os experimentos de Ernest Rutherford, Hans Geiger, Ernest Marsden em 1909, mostraram que o modelo de Thomson estava errado e uma proposta era o tipo planetário com a carga positiva centrada em um núcleo, mas, mesmo nesse modelo, a órbita não seria estável o que levaria ao colapso do elétron no núcleo.

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que combinava as idéias introduzidas por Marx Planck (quantização da energia) e Albert Einstein (luz constituída por fótons) e o átomo planetário de Rutherford.

O modelo de Bohr permitiu explicar a razão das linhas discretas de absorção e emissão do átomo de hidrogênio e prever com precisão os comprimentos de onda correspondentes. Neste modelo, Bohr postulou a existência de órbitas estáveis em que os elétrons que possuíam momentum angular igual a um múltiplo inteiro da constante de Planck dividida por 2π , resultando na quantização de suas energia.

Segundo o modelo de Bohr, as emissões atômicas (linhas claras do espectro) ocorrem quando os elétrons fazem transições de uma órbita de maior energia para uma de menor energia e as absorções (linhas escuras do espectro) correspondiam a transições entre órbitas de menor para maior energia. Apesar do sucesso quantitativo do modelo de Bohr na explicação dos espectros de átomos hidrogenóides, este modelo era baseado no postulado específico das órbitas estáveis e era por isso insatisfatório.

A evolução de uma teoria do modelo atômico consistente com a observação começou a evoluir após o modelo atômico de Bohr, mas, somente com o desenvolvimento da Mecânica Quântica, e suas novas formulações, foi possível o entendimento das propriedades atômicas e moleculares, como emissão, absorção, ligação química, potenciais de ionização etc.¹

Tornou-se então fundamental o uso da espectroscopia para medições precisas de emissões e absorções bem como a elaboração de modelos que correlacionam essas medições com propriedades microscópicas moleculares e atômicas.

2 - Espectroscopia de Sistema Atômico

Historicamente o termo espectroscopia é designado para descrever o estudo da interação entre radiação e matéria como a dispersão da luz em uma amostra em função do comprimento de onda. Atualmente é um termo mais abrangente, pois, engloba qualquer medida que relaciona uma grandeza como função do comprimento de onda ou da frequência.

Um exemplo da relação entre uma grandeza e o comprimento de onda é quando uma substância excitada por uma fonte de energia, absorve radiação em determinado comprimento de onda. Os elétrons em um dado átomo estão distribuídos em níveis de energia de acordo com suas energias correspondentes e o princípio de exclusão de Pauli. Um elétron pode transitar de um estado para outro emitindo ou absorvendo energia e, como os estados são quantificados, a maneira com que ele emite ou absorve energia fornece informações da estrutura interna do átomo ou do material em que ele está inserido. Dependendo de como a energia é absorvida ou dissipada pelo átomo, uma técnica de espectroscopia tem lugar, como é mostrado na *tabela 1*.

Energia Absorvida	Energia Dissipada	Técnica Espectroscópica
Calor	Luz	Emissão
Luz	Calor	Absorção
Luz	Luz	Fluorescência
Luz	Movimento dos elétrons	Fotoeletroscopia
Energia de ligação	Luz	Quimi-luminescência

Tabela 1. Diferentes formas de energia e o resultado de sua interação com átomos e moléculas.

Nosso interesse se resume basicamente às técnicas de espectroscopia de transmissão, absorção e de fluorescência. Tais técnicas serão discutidas brevemente e abordadas mais adiante. Adiantamos que a espectroscopia de transmissão e absorção diferem apenas em como o sinal deve ser tratado matematicamente.

3 - Montagem do aparato experimental

Tendo em vista nosso objetivo, a figura a seguir é uma representação do esquema de montagem do aparato experimental. Algumas fotos estão presentes no *apêndice D* com o intuito de ilustrar todos os equipamentos envolvidos sem que sejam necessárias algumas especificações técnicas, como distâncias entre lentes, amostras e fenda por exemplo.

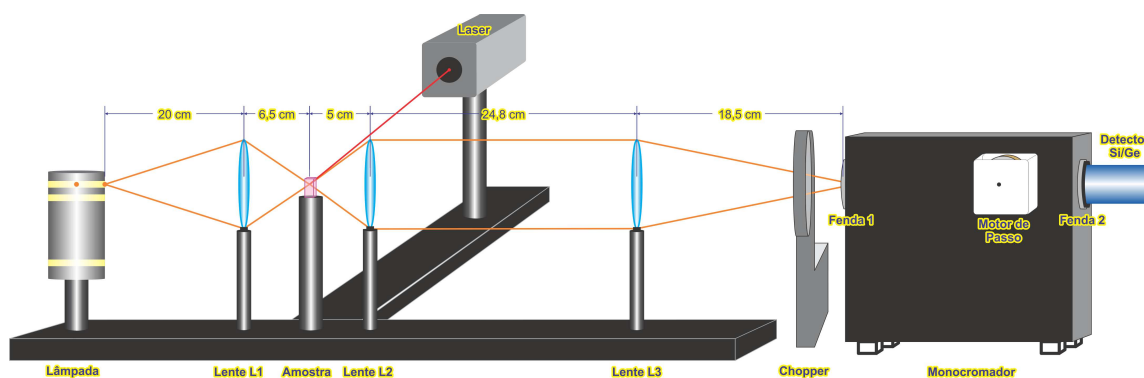


Figura 1 - Esquema de montagem do aparato para realizar absorção, transmissão e luminescência

8 - Aparato experimental

Nossas análises serão feitas em um equipamento representado na *figura 1* composto dos respectivos itens:

- i. Uma lâmpada de filamento de tungstênio;
- ii. Três lentes convergentes de ~ 10 cm de foco;
- iii. Um porta amostra de metal em formato cilíndrico;
- iv. Um chopper de ;
- v. Um monocromador de 0.3 m, com três grades de difração (grade 1: 2400 linhas/mm, grade 2: 1200 linhas/mm e grade 3: 600 linhas/mm). O comprimento de onda selecionado pelas grades é proporcional ao valor da leitura feita no monocromador. As constantes de proporcionalidade são $1/2$, 1 e 2 para as grades 1, 2 e 3 respectivamente;
- vi. Um detector de *Ge* e um de *Si* da marca EG&G cujas curvas de sensibilidade estão representadas nas *figuras 3 e 4*, respectivamente;
- vii. Um amplificador Lock-In marca PAR modelo xxx;
- viii. Um micro-computador equipado com uma placa de aquisição e um programa escrito em Q-BASIC.

Observemos na *figura 1* que a luz da lâmpada de filamento é focalizada na abertura do porta amostras pela lente L_1 . As lentes L_2 e L_3 fazem a coleta da luz e focalizam-na na fenda de entrada do monocromador. Localizado na saída do monocromador, o detector, de *Ge* ou *Si*, absorve a luz dispersada e o sinal é enviado ao amplificador *Lock-In*. O chopper, localizado entre a lente L_3 e a fenda de entrada do monocromador, modula a luz com a frequência de referência (veja no *apêndice C*, o princípio de funcionamento do amplificador *Lock-In*). O sinal amplificado é então enviado ao micro-computador. Este é equipado com uma placa de aquisição e um programa que faz a gravação dos dados (veja nos *apêndices B e C*, uma descrição da placa e do programa de aquisição utilizados).

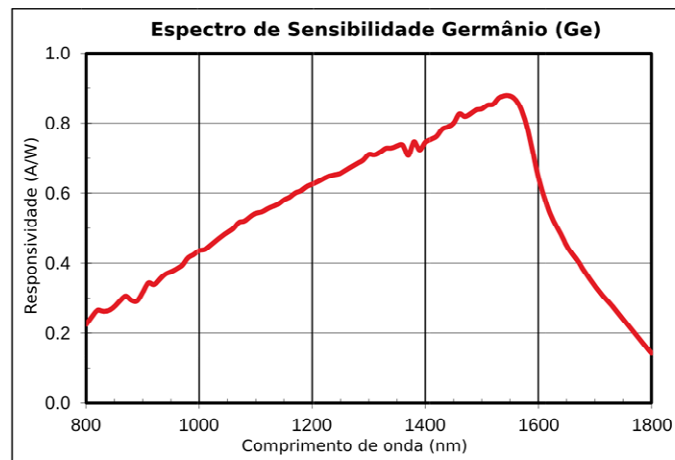


Figura 3 - Espectro de sensibilidade do Germânio

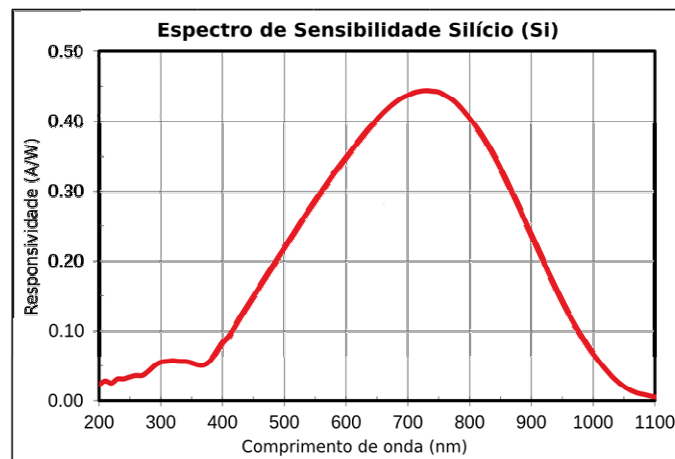


Figura 4 - Espectro de sensibilidade do Silício

5 - Espectroscopia de Transmissão

Ao incidirmos radiação de ampla faixa espectral sobre nossa amostra a mesma deverá absorver radiação em comprimentos de onda específicos. Detectaremos um padrão onde essa radiação pode passar pela amostra sem ter sido absorvida e, essa é a radiação transmitida. O aparato usado está representado na *figura 1*.

Para uma medida de absorção óptica, primeiramente deve ser feita uma aquisição da linha de base I_o , ou seja, uma medida da convolução entre a emissão da lâmpada e a resposta do detector na faixa de comprimentos de onda que se deseja obter a transmissão. Em seguida, coloca-se a amostra no porta amostras de modo que esta tenha sua imagem reproduzida na fenda 2, e faz-se uma nova medida da intensidade I com os mesmos parâmetros utilizados para a linha de base.

Da relação entre a intensidade de radiação total incidente, I_o , e a intensidade de radiação transmitida, I , obtemos o que chamamos de transmitância T , que é dada pela *equação 1*.

$$T = \frac{I}{I_o} \quad \text{equação 1}$$

A transmitância T representa a parcela de luz (radiação eletromagnética) que atravessa nossa amostra.

6 - Espectroscopia de Absorção

Quando incidimos radiação eletromagnética de ampla faixa espectral sobre uma amostra, a mesma absorve radiação em comprimentos de onda específicos. A radiação detectada é uma fração da incidente, visto que, parte dessa radiação é absorvida pela amostra. Na espectroscopia de absorção temos o mesmo fenômeno que na de Transmissão, porém, o tratamento matemático do sinal sofre uma modificação de acordo com a Lei de *Lambert-Beer*, deduzida no apêndice A, *equação 4*.

Para uma medida de absorção óptica, primeiramente deve ser feita uma aquisição da linha de base I_o , ou seja, uma medida da convolução entre a emissão da lâmpada e a resposta do detector na faixa de comprimentos de onda que se deseja obter a absorção.

A medida é realizada com o aparato, mostrado na *figura 1*, de maneira semelhante à transmissão. Em seguida, coloca-se a amostra no porta amostras de modo que esta tenha sua imagem reproduzida na fenda 2, e faz-se uma nova medida da intensidade I com os mesmos parâmetros utilizados para a linha de base.

$$A = \log(T) = \log\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\epsilon cl \quad \square \quad A = -\epsilon cl \quad \text{equação 2}$$

Os pontos adquiridos serão transformados em absorbância A (abs) de acordo com a *equação 2*. O resultado final é mostrado na tela do computador em unidades de

absorbância. A absorbância é a quantidade medida pelos espectrofotômetros (aparelhos comerciais destinados à medida de absorção e transmissão óptica).

Da equação 2 identificamos:

A = absorbância

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c = concentração do material absorvedor

l = espessura da amostra através da qual a radiação passa

7 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Uma outra técnica para se obter as informações dos níveis energéticos de um sistema atômico é capturar um espectro de luminescência. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transmissão para um estado de maior energia e, decorrente desse processo, ocorre a liberação na forma de luz dessa energia absorvida. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais, por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única.

O termo fotoluminescência é devido a excitação da amostra que é feita pela absorção de fótons e por isso essa classificação.

Do ponto de vista energético, o que acontece na fluorescência é que o elétron é excitado, pela radiação incidente, para um nível de maior energia. O elétron pode decair para um outro nível, que não seja o inicial, emitindo luz.

Quando uma amostra é irradiada e ocorre a absorção, ela pode ser reemitida em todas as direções em comprimentos de onda maiores que a radiação incidente. O aparato usado é bastante parecido com o da transmissão. A diferença deste arranjo experimental para o de transmissão é que a luz incidente na amostra agora provém um laser que está situado a 90° em relação ao eixo das lentes, conforme é mostrado na *figura 1*.

8 - Terras Raras

A exploração prática das propriedades ópticas dos materiais contendo terras-raras começou por volta de 1930 com o uso de alguns elementos, como o neodímio, praseodímio, cério e érbio, na colocação ou decoração de vidros, entretanto, as mais importantes características que os distinguem de outros íons opticamente ativos são as estreitas linhas de absorção e emissão e alta eficiência quântica de emissão. Por esta razão estes íons são utilizados em importantes aplicações tecnológicas como, por exemplo, lasers, fibra óptica, televisores em cores e lâmpadas fluorescente.

Os elementos terras-raras compreendem todos os elementos da série dos lantanídeos, assim como a série dos actinídeos e os elementos escândio (Sc, Z=21) e ítrio (Y, Z=39). Entretanto, aqui vamos tratar apenas dos lantanídeos, já que eles são de grande importância para vidros ópticos. O nome terras-raras não se deve à dificuldade de

encontrar tais elementos, mas sim do fato deles serem encontrados, originalmente, na forma de terras(óxidos) em minerais relativamente raros.

A principal característica dos terras-raras é o fato da camada 4f ser parcialmente preenchida, com exceção do lantânio(La) que não apresenta a camada 4f, e do itérbio(Yb) e lutécio(Lu), os quais têm a camada 4f totalmente preenchida. Devido às características direcionais do orbital 4f, os elétrons que ocupam este orbital são levemente blindados de carga nuclear, o que causa um aumento na força de atração entre os elétrons 4f e o núcleo à medida que o número atômico aumenta, dando origem, assim, a um fenômeno chamado de contração lantanídica, isto é, um decréscimo no raio iônico com o aumento do número atômico. Os terras-raras podem apresentar estado de oxidação +2,+3 e +4, porém o estado mais comum é +3. Essa preferência é atribuída ao gasto energético para a formação do composto onde o íon está inserido.

- Propriedades dos Terras Raras Trivalentes

Nos terras-raras trivalentes as camadas de valência são 6s e 5d, e estas são mais externas que a 4f, o que causa uma blindagem nos elétrons da camada 4f pelos elétrons das 6s e 5d. Isso faz com que os elétrons opticamente ativos(4fg), sintam muito pouco a vizinhança do íon terra-rara tornando as propriedades químicas desses elementos muito semelhantes.

A configuração 4f tem sua degenerescência quebrada por três efeitos, dois deles se manifestam no íon livre - A interação eletrostática e o acoplamento spin-órbita - O outro mecanismo é a interação com o campo cristalino da rede. Em virtude da blindagem mencionada anteriormente, quem mais contribui para o levantamento da degenerescência é a interação coulombiana e o acoplamento spin-órbita.

Essa quebra na degenerescência da configuração 4f é observada em todos os íons terras-raras, sendo responsável pela grande quantidade de níveis de energia que esses íons apresentam, (os quais podem ser vistos na Figura 1.5 que traz todos os níveis de energia dos terras-raras trivalentes no composto LaCl_3 . As linhas estreitas de absorção e emissão observadas nos terras-raras 3+, são referentes às transições entre os estados apresentados na Figura 1.5. Entretanto, por mecanismo de dipolo elétrico não deveriam ser observadas, devido à regra de seleção de Laporte. Surge, então, o conceito de transição eletrônica por dipolo elétrico forçado.)

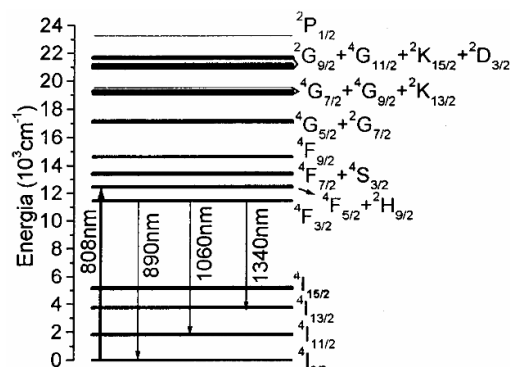


Figura 2 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+} para ilustrar o processo de luminescência

9 - Resultados experimentais

Os íons Terras Raras utilizados nas análises a seguir são o Er^{3+} , como dopante em matriz vítrea Aluminato numa concentração de 8%, o Nd^{3+} , como dopante em matriz vítrea CASM numa concentração de 4,5%, e o Yb^{2+} , como dopante em matriz cristalina $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$.

9.1 - A primeira espectroscopia a ser apresentada é a de transmissão

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Er^{3+} .

Utilizamos a lâmpada incandescente (espectro contínuo na faixa de luz visível), grade de difração 2 no monocromador, detector de Silício (luz visível) e fenda de $500\mu\text{m}$. No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms .

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de transmissão em função do comprimento de onda.

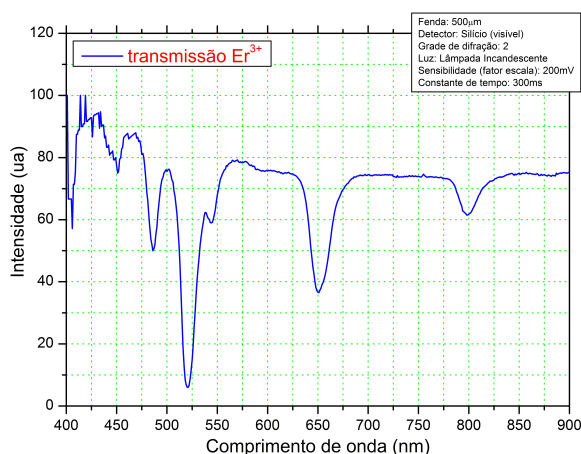


Figura 3 - Gráfico da Intensidade de transmissão em função do comprimento de onda do íon Er^{3+}

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Nd^{3+} .

Utilizamos a lâmpada incandescente (espectro contínuo na faixa de luz visível), grade de difração 2 no monocromador, detector de Silício (luz visível) e fenda de $500\mu\text{m}$. No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms .

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de transmissão em função do comprimento de onda.

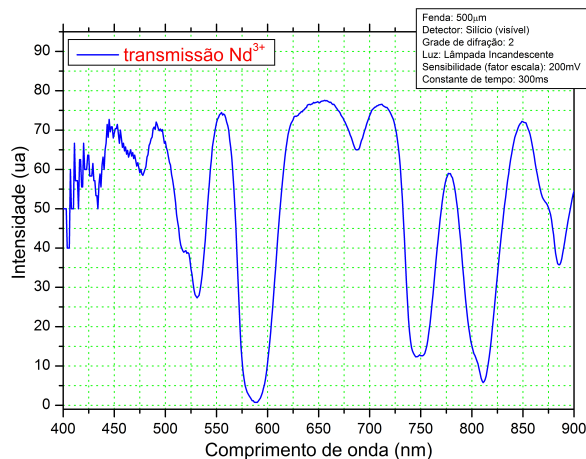


Figura 4 - Gráfico da Intensidade de transmissão em função do comprimento de onda do íon Nd^{3+}

9.2 - A segunda espectroscopia a ser apresentada é a de absorção

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Er^{3+} .

Utilizamos a lâmpada incandescente (espectro contínuo na faixa de luz visível), grade de difração 2 no monocromador, detector de Silício (luz visível) e fenda de $500\mu\text{m}$. No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms .

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

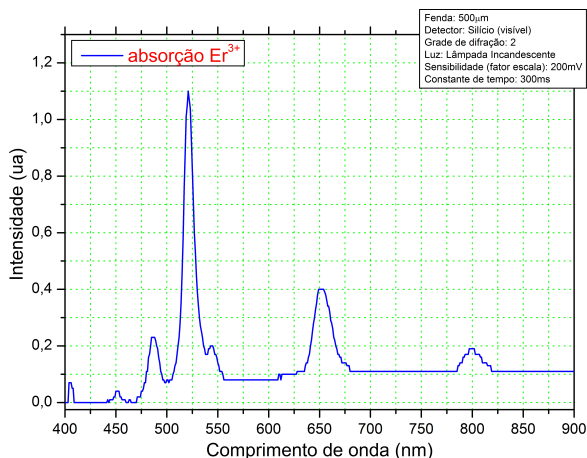


Figura 5 - Gráfico da Intensidade de absorção em função do comprimento de onda do íon Er^{3+}

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Nd^{3+} .

Utilizamos a lâmpada incandescente (espectro contínuo na faixa de luz visível), grade de difração 2 no monocromador, detector de Silício (luz visível) e fenda de $500\mu\text{m}$. No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms .

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

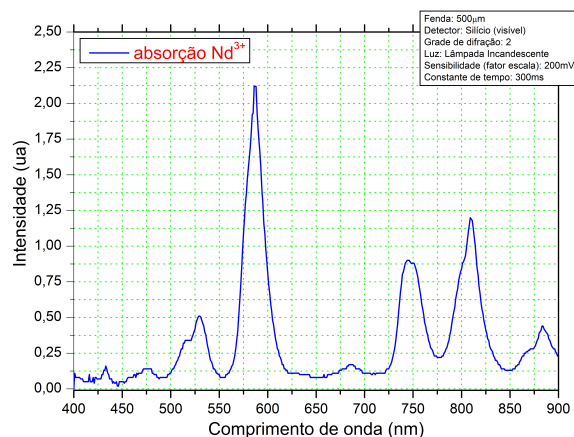


Figura 6 - Gráfico da Intensidade de absorção em função do comprimento de onda do íon Nd^{3+}

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Yb^{2+} .

Utilizamos o espectrofotômetro LAMBDA 900 UV/VIS/NIR da fabricante Perkin Elmer. Esse espectrofotômetro opera nas regiões de ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) e, para tanto, é equipado com duas lâmpadas e dois sensores diferentes. As lâmpadas são de halogênio ($L1$) que emite luz na região VIS-IV (350 a 3000nm) e a outra de deutério ($L2$) que emite na região do UV ($<300\text{nm}$). Seu esquema de detecção está representado no *apêndice B*.

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

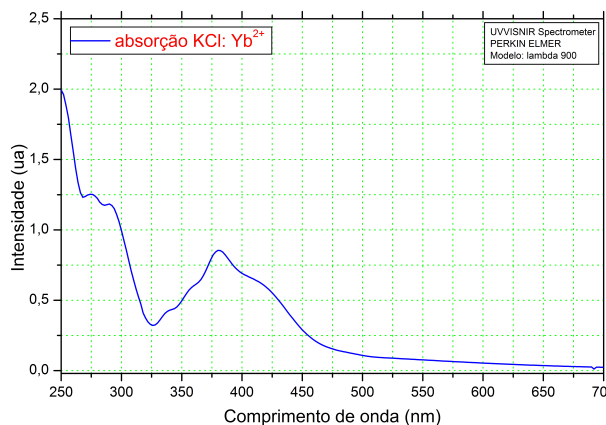


Figura 7 - Gráfico da Intensidade de absorção em função do comprimento de onda do íon Yb^{2+}

9.3 - A terceira espectroscopia a ser apresentada é a de fotoluminescência

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Er^{3+} .

Utilizamos o laser de 808nm com 50mW, grade de difração 3 no monocromador, detector de Germânio (luz infravermelho) e fenda de 500 μm . No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms.

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

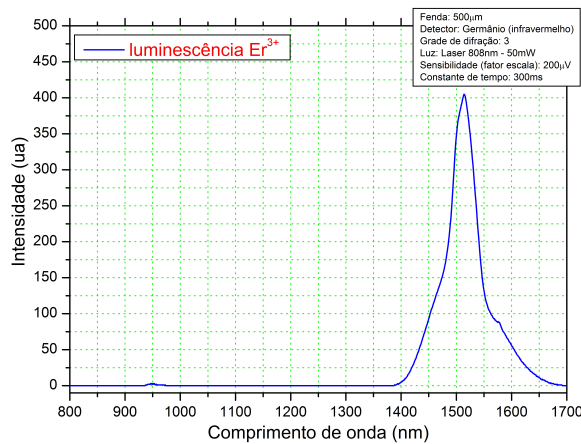


Figura 8 - Gráfico da Intensidade de luminescência em função do comprimento de onda do íon Er^{3+}

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Er^{3+} .

Utilizamos o laser de 808nm com 50mW, grade de difração 3 no monocromador, detector de Germânio (luz infravermelho) e fenda de 500 μm . No amplificador Lock-In registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms.

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

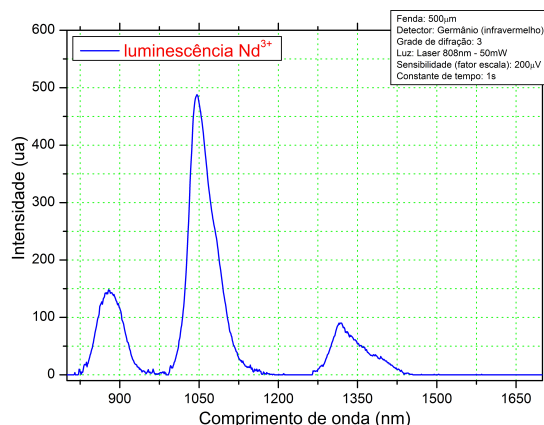


Figura 9 - Gráfico da Intensidade de luminescência em função do comprimento de onda do íon Nd^{3+}

Aqui o dopante é íon Terra Rara considerado é Yb^{2+} .

Utilizamos o laser de 808nm com 50mW, grade de difração 3 no monocromador, detector de Germânio (luz infravermelho) e fenda de 500µm. No amplificador LockIn registramos as seguintes especificações: Sensibilidade (fator de escala) 200mV - Constante de tempo 300ms.

Com os dados fornecidos pelo programa construímos o gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

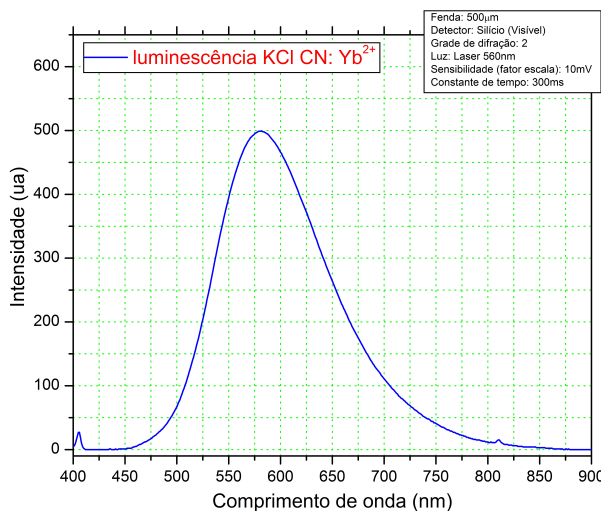


Figura 10 - Gráfico da Intensidade de luminescência em função do comprimento de onda do íon Yb^{3+}

10 - Apêndices

10.1 - Apêndice A

Dedução da lei de Lambert-Beer:

A variação de intensidade (dI) ao longo do caminho óptico na amostra é proporcional à concentração de moléculas absorventes (c) e à própria intensidade (I). A intensidade decresce com a distância percorrida e devemos colocar o sinal negativo.

$$\frac{dI}{dx} = -cI \quad \frac{dI}{dx} = -\epsilon cI \quad \text{equação 3}$$

onde ϵ é a constante de proporcionalidade.

Integrando um lado de I_0 até I e do outro lado de 0 até l , obtemos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\epsilon c dx \quad \ln I - \ln I_0 = -\epsilon c l \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon c l \quad I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad \text{equação 4}$$

10.2 - Apêndice B

Esse espectrofotômetro opera nas regiões de ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) e, para tanto, é equipado com duas lâmpadas e dois sensores diferentes. As lâmpadas são de halogênio (L1) que emite luz na região VIS-IV (350 a 3000nm) e a outra de deutério (L2) que emite na região do UV (<300nm). Os dois sensores são um tubo fotomultiplicador (PM) sensível à radiação UV e VIS (315 a 800nm) e um sensor de estado sólido de sulfeto de chumbo (PbS) sensível na região do infravermelho (800 a 3000nm).

A luz emitida pelas lâmpadas incide no espelho E1 que seleciona qual lâmpada será utilizada. Em seguida, o feixe de luz percorre os espelhos E2 e E3 e passa por um conjunto de filtros (FW), é refletido pelo espelho E4, atravessa uma fenda (F), reflete em E5 e segue para o monocromador M1.

O monocromador difrata a luz incidente que retorna para o espelho E5, passa novamente por uma fenda que limita a largura do espectro do feixe e repete o procedimento anterior para o monocromador M2, reduzindo mais a largura do espectro, ou seja, tornando a luz mais monocromática.

Depois de refletir nos espelhos E7 e E8, atinge um chopper C que contém um espelho girante, ora deixando passar o feixe em direção a E9 e E10, ora refletindo no espelho em direção a E'10. O feixe nesse ponto se divide em dois feixes intermitentes que seguem para o compartimento de amostra. Um dos feixes atravessa a amostra A, o outro a referência R e seguem ambos até o espelho E14 que direciona os feixes para o sensor que será utilizado (PbS ou PM). Sabendo a posição do chopper, pode-se utilizar um único sensor para medir a amostra e a referência.2

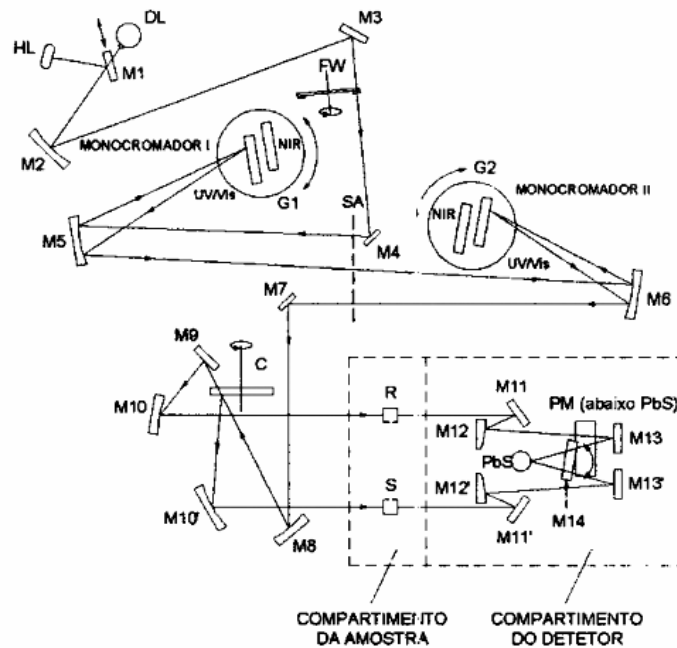


Figura 11 - Esquema do Espectrofotômetro LAMBDA 900 UV/VIS/NIR da fabricante Perkin Elmer

10.3 - Apêndice C

O amplificador Lock-In é um instrumento que permite a amplificação de um dado sinal elétrico sem que o ruído que acompanha este sinal seja amplificado concomitantemente. Para isto, o amplificador Lock-In utiliza a técnica de detecção sensível à fase (DSF). Com esta técnica, sinais 20.000 vezes menores que o ruído podem ser amplificados e medidos com facilidade. Neste apêndice será feito um resumo do funcionamento do amplificador Lock-In, mais detalhes podem ser encontrados na apostila “INTRODUÇÃO À ELETRÔNICA” de autoria do Professor Cláudio Magon do Instituto de Física de São Carlos.

A figura 12 mostra uma maneira de se construir um DSF que é o principal elemento do amplificador Lock-In. Nesta figura, o DSF é baseado num amplificador inversor/não inversor, que é um amplificador cujo ganho pode ser chaveado entre os valores +1 e -1 de acordo com o valor de uma tensão de referência. Nos experimentos descritos neste texto, a tensão de referência é fornecida pelo chopper.

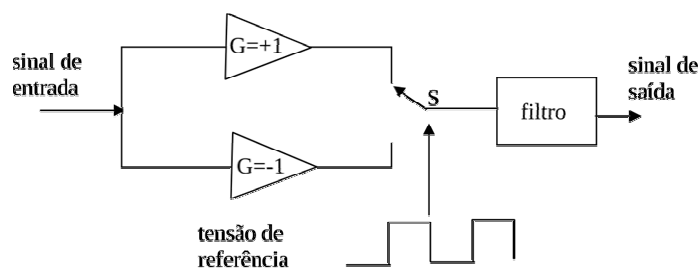


Figura 12 - Esquema de um amplificador sensível à fase. A tensão de referência pode ser dada por um chopper

Suponha que o sinal a ser medido esteja sendo modulado por uma frequência igual à frequência de referência do amplificador inversor/não inversor. Quando a polaridade da tensão de referência for positiva, a chave S estará posicionada de modo a que o ganho do amplificador seja +1. Analogamente quando a polaridade da tensão de inverter, a chave S mudará de posição e o ganho do amplificador será igual a -1. A figura A.2 mostra um diagrama ilustrando a relação entre o sinal de referência (VF), o sinal a ser medido (VM), o sinal gerado pelo amplificador inversor/não inversor (VA) e o sinal DC na saída do DSF (VC).

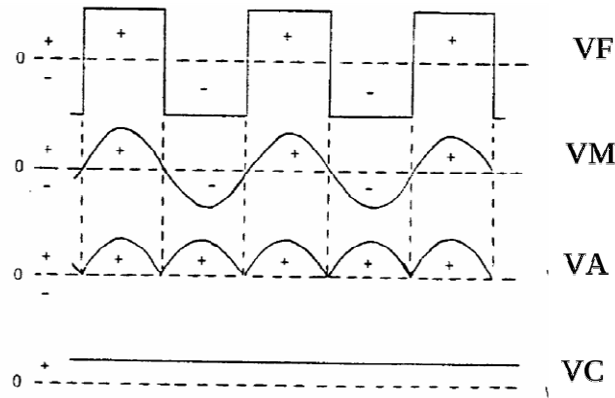


Figura 13 - Diagrama temporal do sinal na detecção com Lock-in

O sinal de referência (VF) modula a posição da chave S na figura A.1. O sinal de interesse (VM) é amplificado com sinal positivo no meio ciclo positivo da referência e com sinal negativo no meio ciclo negativo da referência. O sinal amplificado (VA) é então igual ao sinal de entrada retificado. O sinal integrado (VC) é o sinal de saída do amplificador Lock-in.

Durante o primeiro meio ciclo, o sinal de referência é de polaridade positiva e posiciona a chave S na posição não inversora, deste modo, o sinal que aparece na saída do amplificador é idêntico ao sinal de interesse. Durante o segundo meio ciclo, a polaridade do sinal de referência é negativa e posiciona a chave S na posição inversora, deste modo, o sinal na saída do amplificador é então invertido.

Este processo se repete por vários ciclos e o resultado é que o sinal de saída é semelhante ao sinal do amplificador de entrada retificado. Este sinal passa então por um filtro que o transforma em sinal DC. Este diagrama mostra claramente que somente é amplificado aquele sinal que estiver na mesma frequência que o sinal de referência. Como o ruído é geralmente composto de um sinal aleatório, este se anula nos diversos ciclos de inversão e não inversão. É claro que existem ruídos com frequências definidas, como por exemplo aqueles provocados pela rede elétrica, lâmpadas fluorescentes, etc. Nestes casos, deve-se evitar que a frequência de referência seja um múltiplo da frequência da rede elétrica local, pois esta carrega ruídos com frequências bem definidas pelos harmônicos de 60Hz.

No diagrama da figura A.2 os sinais de referência e de interesse estão em fase. A influência da relação de fase entre estes dois sinais pode mudar drasticamente o sinal DC na saída do filtro. Como pode ser observado na figura A.3, o sinal na saída do filtro pode ser positivo, negativo ou nulo conforme a diferença de fase entre os sinais de referência e

interesse. De modo a garantir que o sinal de interesse e o sinal de referência estarão em fase, os amplificadores Lock-In possuem um defasador calibrado que permite deslocar a fase do sinal de referência com relação ao sinal de interesse.

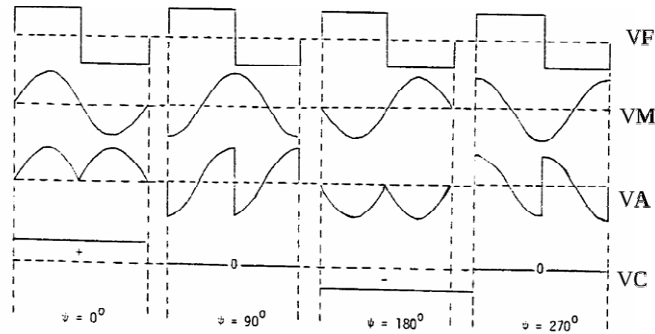


Figura 14 - Diagrama temporal dos sinais no amplificador Lock-in

Na *figura 14* observamos o diagrama temporal dos sinais no amplificador Lock-in em diversas situações de defasagem entre o sinal de referência e o sinal de interesse. No caso ideal a defasagem entre o sinal de referência e o sinal a ser medido é zero, neste caso, a amplitude do sinal DC é máxima. Conforme a defasagem aumenta, o sinal pode se tornar nulo e até negativo.

10.4 - Apêndice D

Algumas imagens fotográficas da montagem experimental que complementam a compreensão da montagem.



Figura 15 - Foto da bancada onde está montado o aparato experimental

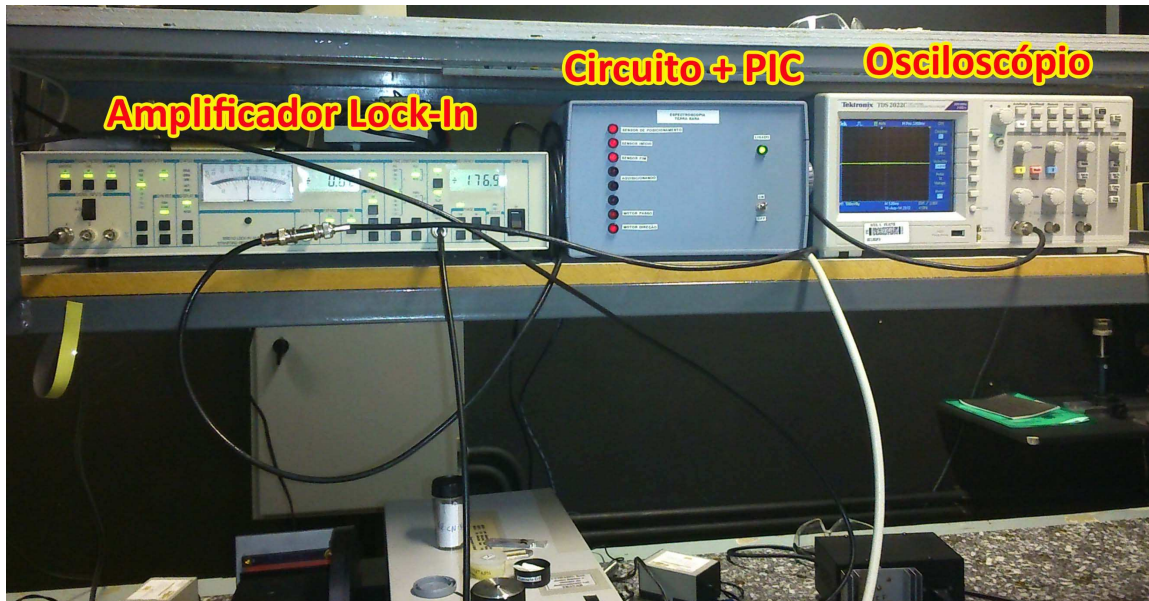


Figura 16 - Foto da bancada onde aparecem o amplificar, o circuito com PIC e o Osciloscópio

11 - Referências

1. Eduardo Ribeiro de Azevedo e Luiz Antônio de Oliveira Nunes - Construção de um espectrógrafo de projeção e sua utilização em demonstrações de espectroscopia óptica - Quim. Nova, Vol. 31, No. 8, 2199-2204, 2008
2. Oliveira, Fernando Arruda Mendes de - Projeto de um sistema para aquisição de dados e controle de um fluorímetro Spex Fluorolog com microcontrolador PIC e suporte a USB - Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2013
3. Rocco, Daniel Leandro - Estudo espectroscópico dos vidros aluminofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} - Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002
4. <http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/the-path-to-the-periodic-table/bunsen-and-kirchhoff.aspx>; acessado em: agosto de 2014
5. http://www.thorlabs.com/navigation.cfm?guide_id=36; acessado em: agosto de 2014