

CALIBRAÇÃO DE ESPECTRÓMETROS E OBSERVAÇÃO DE ESPECTROS DE EMISSÃO

1. Objectivo

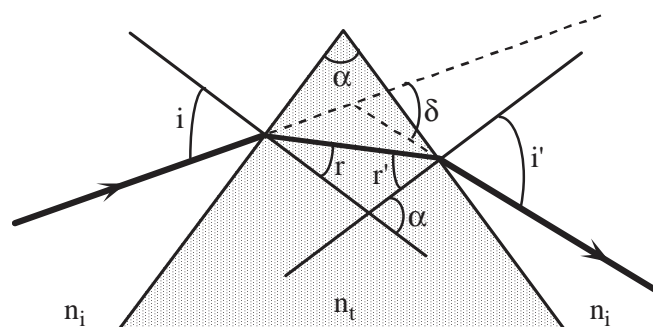
Pretende-se efectuar a calibração de dois espectrómetros, um baseado num prisma e outro baseado numa rede de difracção, utilizando radiação luminosa com espectros conhecidos. Pretende-se ainda observar alguns espectros de emissão.

2. Introdução

a) Prisma de Vidro

O índice de refracção de um material óptico exprime a razão das velocidades da luz no vácuo e no meio, sendo uma função da frequência da radiação óptica.

Na refracção de uma onda plana através da interface plana entre meios com índices de refracção diferentes ocorre um desvio angular na propagação, que se relaciona com os índices (lei de Snell-Descartes): $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. Este desvio angular depende da frequência óptica (dada a variação do índice de refracção dos materiais com a frequência: dispersão material), permitindo assim separar as diferentes frequências que compõem um feixe luminoso. Uma realização prática comum é o espectrómetro de prisma.



$$\delta = i + \arcsin \left[\sin \alpha \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \sin i \cdot \cos \alpha \right] - \alpha$$

Sendo $n_t/n_i = n(\lambda)$, vem que o desvio angular depende do comprimento de onda, $\delta(\lambda)$.

Todos os materiais absorvem radiação electromagnética de forma selectiva, característica da substância, dando origem a espectros de absorção. Igualmente,

quando excitados de forma conveniente, emitirão radiação com um espectro de emissão característico da substância.

Pretende-se na primeira parte deste trabalho, efectuar a calibração de um espectrómetro, baseado num prisma óptico, e utilizá-lo no estudo de espectros de emissão de materiais.

b) Rede de difracção

Consideremos uma rede de difracção com período b , largura de fenda a e número total de fendas N . A distribuição de intensidade no plano de observação será:

$$I(x, y) = \frac{I(0, 0)}{N^2} \cdot \left[\frac{\sin\left(\frac{\kappa a}{2} \cdot \sin \theta\right)}{\frac{\kappa a}{2} \cdot \sin \theta} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sin\left(N \cdot \frac{\kappa b}{2} \cdot \sin \theta\right)}{\frac{\kappa b}{2} \cdot \sin \theta} \right]^2$$

Para distâncias de observação grandes, teremos:

$$\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta \approx \frac{x}{z}$$

Se N for muito grande, só existirá radiação para os ângulos θ que satisfaçam a condição:

$$\frac{\kappa b}{2} \cdot \theta = m \cdot \pi \quad , \quad \text{com } m \text{ inteiro}$$

Tal corresponde à obtenção de ordens de difracção m . Dado que $k = 2\pi/\lambda$, é evidente a dependência do desvio angular θ_m da ordem m no comprimento de onda da radiação; daí o uso destas redes na construção de espectrómetros.

Pretende-se na segunda parte deste trabalho, efectuar a calibração de um espectrómetro, baseado numa rede de difracção, e utilizá-lo no estudo de espectros de emissão de materiais.

No final deverá ser feita uma comparação entre os dois espectrómetros.

3. Espectros

Um espectro é a representação da intensidade luminosa (emitida ou absorvida) em função da frequência ou do comprimento de onda no vácuo da radiação. É característico da substância que está a emitir ou a absorver a radiação, permitindo,

S.1.1 Espectrómetros

em muitas circunstâncias, a sua identificação ou o conhecimento da sua estrutura interna microscópica.

Um espectro em que existe uma região contínua de emissão, ou de absorção, diz-se um *espectro contínuo*. Um exemplo será o espectro da radiação emitida por um corpo negro (uma lâmpada de incandescência comporta-se aproximadamente como um corpo negro).

Os espectros de gases mono-atómicos contêm, geralmente, algumas riscas brilhantes bem definidas na radiação emitida, ou riscas escuras num fundo contínuo, na absorção. Este tipo de espectros designa-se por *espectro de riscas*, e ocorre quando os electrões menos ligados transitam entre níveis energéticos[†]. O comprimento de onda (λ_0) da radiação emitida (ou absorvida) está relacionado com a diferença de energias (ΔE) entre os níveis considerados pela relação:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E}$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ Js), e c a velocidade da luz no vácuo ($c = 2.99792458 \times 10^8$ ms⁻¹).

Os espectros de espécies moleculares incluem muitas riscas muito próximas que podem não ser resolvidas por um espectrómetro. Estes espectros são chamados *espectros de bandas*. A formação destas bandas deve-se ao facto de uma molécula possuir, além dos níveis de energia electrónicos, níveis correspondentes à quantificação dos estados de vibração e rotação da própria molécula. Estes níveis de energia moleculares têm uma separação em energia muito pequena, quando comparada com a dos níveis electrónicos, de forma que o efeito global da conjugação destes dois termos corresponde a uma divisão dos níveis electrónicos em subníveis muito próximos. Os subníveis estarão tanto mais próximos quanto maior for a molécula, dando origem, nos sólidos cristalinos, a bandas contínuas^{††}.

As transições entre estes subníveis dão origem à emissão, ou absorção, de radiação no infravermelho e na região de micro-ondas. Estes espectros são designados por *espectros rotacionais* ou *espectros vibracionais*, conforme o tipo de movimento molecular.

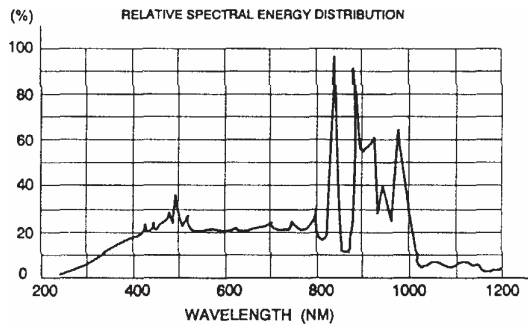
[†] Apenas nos referimos ao espectro emitido por transições electrónicas superficiais, responsáveis pela maioria das transições no visível e ultra-violeta próximo; se considerarmos as transições de electrões mais próximos do núcleo, teremos raios-X; para transições entre níveis energéticos do núcleo, teremos os raios- γ ; e para transições entre níveis de energia moleculares teremos normalmente transições no infra-vermelho.

^{††} Pode considerar-se um cristal como uma única molécula com um número infinito de átomos (ou iões).

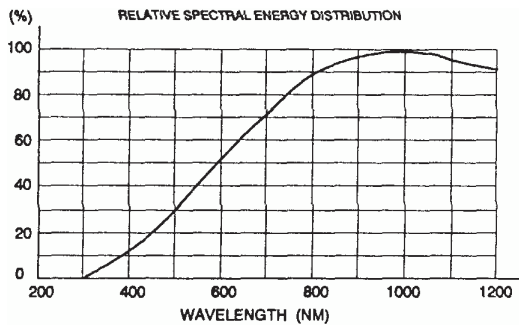
S.1.1 Espectrômetros

Normalmente as diferenças de energia nos níveis rotacionais são muito inferiores às dos estados vibracionais, podendo as primeiras considerarem-se como uma subdivisão dos níveis vibracionais.

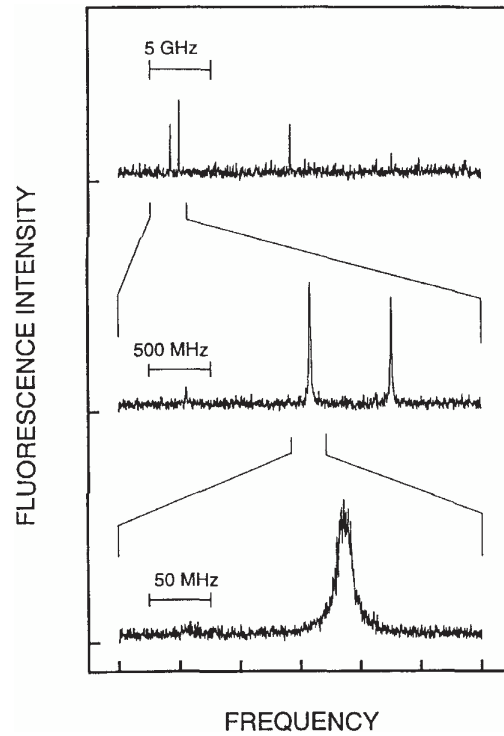
Nas figuras seguintes apresentam-se alguns exemplos de espectros ópticos.



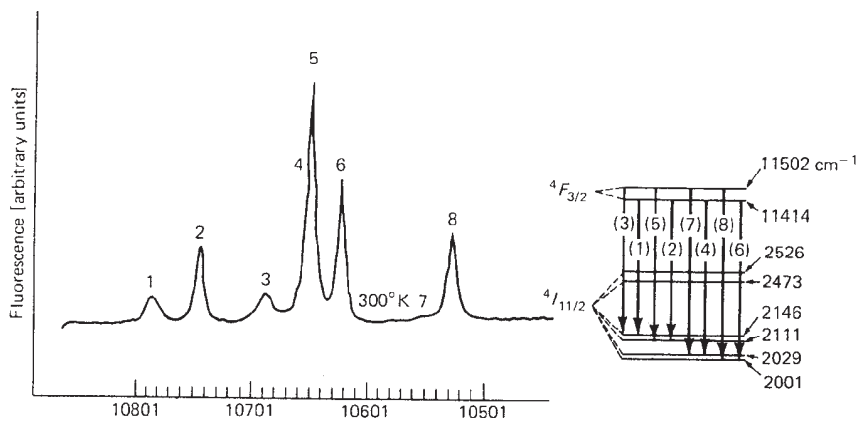
Espectro de uma lâmpada de Xenon.



Espectro de uma lâmpada de tungstênio-halogênio.

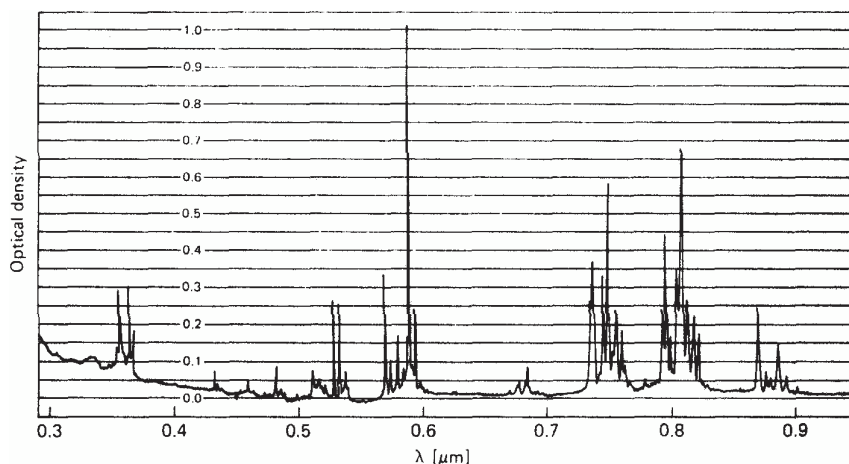


Espectro de pentaceno em p-terphenyl a 1.8 K.



Espectro de fluorescência do ião Nd^{3+} em YAG a 300K, na região de 1.064 μm .

S.1.1 Espectrômetros



Espectro de absorção do íon Nd^{3+} em YAG a 300K.

Nas figuras anteriores são utilizadas, para assinalar as transições, algumas das unidades comuns em espectroscopia. No quadro seguinte apresentam-se essas unidades e as relações entre elas.

Símbolo	Unidades mais correntes	Designação	
ΔE	eV	Diferença de Energia	$1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{J}$
ν	Hz	Frequência	$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{c}{\lambda} = \frac{kc}{2\pi}$
k	cm^{-1}	Número de onda	$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$
λ	$\mu\text{m}, \text{nm}$	Comprimento de onda	$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{k}$

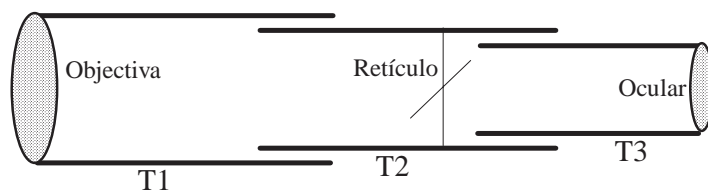
A análise do espectro de emissão (ou de absorção) de uma substância permite identificar os seus constituintes, pois cada espécie química tem um espectro característico único. Com espectrômetros de elevada resolução, é possível separar os isótopos de uma espécie química de forma quantitativa.

Os espectrômetros mais simples recorrem a um prisma de vidro (de alta dispersão material); para melhorar a resolução são por vezes utilizados dois prismas em cascata, ou outros tipos de primas "compostos", por exemplo o prisma de Pellin-Broca. Para se obter uma resolução muito mais elevada, recorre-se normalmente a redes de difracção.

4. Espectrômetro baseado num prisma

Um espectrômetro pode ser constituído por um prisma óptico, uma luneta e um colimador, sendo o movimento angular da luneta graduado. (Idealmente esta experiência seria realizada com um goniómetro, mas por enquanto iremos utilizar uma versão simplificada desse instrumento).

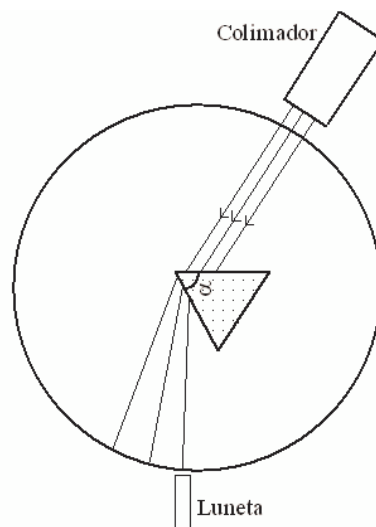
A luneta é constituída por três tubos ajustáveis que permitem a regulação independente da ocular e da objectiva relativamente ao retículo.



O colimador é constituído por um tubo de comprimento fixo (pré-ajustado), com uma fenda regulável num extremo e a óptica de colimação no outro. Estando a fenda iluminada pela fonte óptica a analisar, o colimador produz um feixe paralelo incidente no prisma.



Devido à dispersão material do prisma esse feixe é depois separado angularmente, em função das frequências ópticas que o compõem.

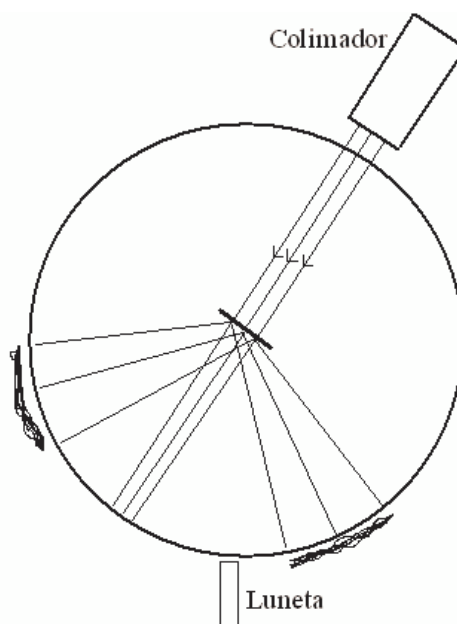


S.1.1 Espectrómetros

Para visualizar os diferentes comprimentos de onda é necessário rodar a luneta, até que a risca que se pretende observar fique centrada no retículo da objectiva. Assim, é fácil fazer corresponder a um ângulo de rotação da luneta um comprimento de onda. A separação entre comprimentos de ondas será tanto melhor quanto menor for o número de Abbe[†] do material do prisma, parâmetro que indica a sua dispersão cromática.

5. Espectrómetro com rede de difracção

No essencial a montagem é idêntica à anterior, sendo apenas o prisma substituído por uma rede de difracção. Neste caso obtêm-se dois espectros simétricos, que podem ser utilizados para reduzir o erro das medições (efectuando medições para ambos os lados, e fazendo em seguida a média).



6. Referências

- [1] Worsnop e Flint, “Advanced Practical Physics for Students”
- [2] Tyler, “A Laboratory Manual of Physics”
- [3] Hecht, “Óptica”, Fundação Calouste Gulbenkian, 1991
- [4] Jenkins & White, “Fundamentals of Optics”

EXECUÇÃO DO TRABALHO

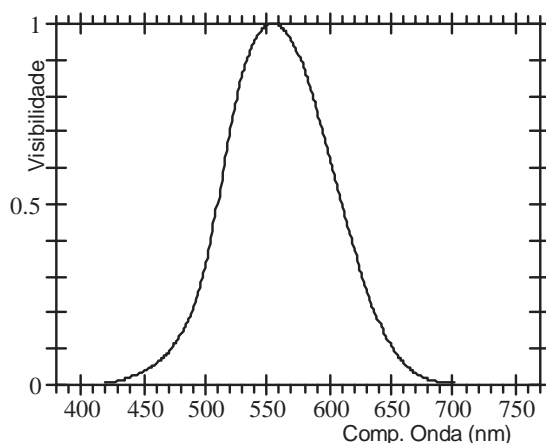
- 1) Ligue a lâmpada de Hélio para que esta tenha tempo para aquecer. Tenha o cuidado de **colocar sempre a corrente a zero** antes de ligar (ou ao desligar) a lâmpada.
- 2) Ajuste a ocular da luneta de forma a ver o retículo sem acomodar o olho.
- 3) Após colocar a lâmpada de sódio em frente da fenda do colimador, ajuste a focagem da luneta de forma a obter uma imagem nítida da fenda, no plano do retículo.
- 4) Meça o ângulo correspondente ao alinhamento entre o colimador e a luneta. Esta será a sua referência.
- 5) Coloque o prisma no respectivo suporte, no centro do espectrômetro, e rode-o até observar a dispersão da luz.
- 6) Reduza a largura da fenda do colimador ao valor mínimo que ainda lhe permita ver com clareza as riscas espectrais.
- 7) Rodando a luneta, meça os ângulos correspondentes a todas as riscas que consiga identificar.
- 8) Repita o ponto anterior para as outras lâmpadas de que disponha.
- 9) Estime a resolução em comprimento de onda do espectrômetro.
- 10) Observe ainda o espectro de uma lâmpada fluorescente e tente identificar as suas riscas principais, usando a calibração do espectrômetro.
- 11) Repita todo o procedimento, mas utilizando um rede de difracção em vez do prisma. Meça os ângulos nos dois sentidos, de modo a tentar reduzir o erro.

Riscas espectrais de alguns materiais

Hélio		Mercúrio		Hidrogénio		Cádmio	
λ (nm)	Int. Rel.	λ (nm)	Int. Rel.	λ (nm)	Int. Rel.	λ (nm)	Int. Rel.
381.96	1	365.02*	28	383.54	5	346.62	10
388.87*	50	404.66	18	388.90	6	346.77	8
396.47	2	433.92	2.5	397.01	8	361.05	10
402.62	5	434.75	4	410.17	15	361.29	8
412.08	1.2	435.83*	40	434.05	30	467.81	2
414.38	0.3	466.03	0.9	486.13	80	479.99	3
438.79	1	485.57	0.8	656.27	120	508.58	10 (dif)
443.76	0.3	491.61	0.8	656.29	180	609.91	3
447.15	20	512.06	0.4			611.15	1
447.17	2.5	535.41	0.6			632.52	1
471.31	3	546.07*	11			643.85	20
492.19	2	554.96	0.3			734.57	10
501.57	10	567.59	1.6				
504.77	1	576.96	2.4				
587.56*	50	578.97	1				
667.82	10	579.07*	2.8				
706.52	20	580.38	1.4				
728.14	5	585.93	0.6				
		671.64	1.6				
		690.75	2.5				
		708.19	2.5				

Potássio	
λ (nm)	Int. Rel.
344.64	8
344.74	6
404.41	8
404.72	6
509.93	3
511.27	3
578.24	6
580.18	6
691.10	8
693.86	8

Sódio			
λ (nm)	Int. Rel.	λ (nm)	Int. Rel.
432.14	6	514.90	16
432.46	7	515.36	16
439.00	8	568.26	5
439.33	9	568.82	9
441.99	6	589.00*	32
442.32	7	589.59*	16
449.42	10	615.42	8
449.77	11	616.07	8
454.16	7	780.98	4
454.52	8	781.02	3
497.86	16	818.32	5
498.29	16	819.48	9



Curva de sensibilidade média do olho humano em função do comprimento de onda

Valores subjectivos dos comprimentos de onda limite para as cores (nm)

360<Violeta>460<Azul>490<Verde>560<Amarelo>590<Laranja>610<Vermelho>770