

## 6 – Espectroscopia Óptica

*Nesta prática estudaremos uma das principais aplicações dos fenômenos de interferência e difração. Trata-se da espectroscopia óptica, que além de ter sido fundamental na elaboração da teoria quântica moderna, também é um dos principais métodos experimentais para caracterização e identificações de compostos.*

**Sempre que surgir uma dúvida quanto à utilização de um instrumento, o aluno deverá consultar o professor, o monitor ou o técnico do laboratório para esclarecimentos.**

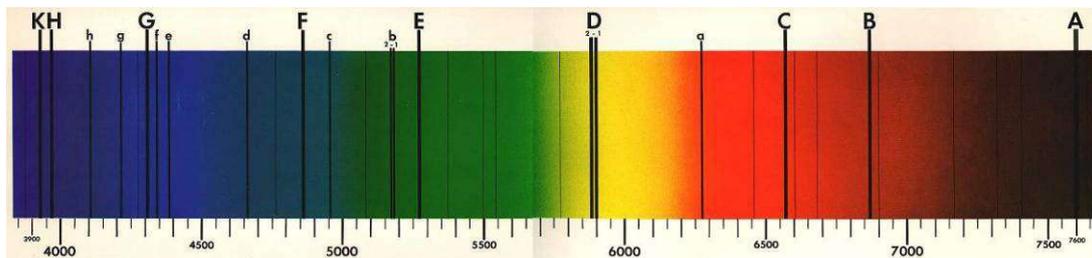
**Importante: Neste experimento será utilizado um laser. Cuidado para não direcioná-lo para seu próprio olho ou para o olho dos demais em sala!!!**

### I. As origens da espectroscopia

É conhecido desde a antiguidade que a luz solar pode ser decomposta em diferentes cores, como por exemplo no arco-íris. Em 1665-1666 o físico inglês Isaac Newton mostrou que a luz podia ser decomposta em diversas cores por um prisma de vidro e novamente recomposta por um segundo prisma. Embora Newton acreditasse que a luz era composta por um conjunto de corpúsculos (teoria corpuscular da luz), os seus resultados são mais bem entendidos através da teoria ondulatória da luz. Em termos dessa concepção ondulatória, os experimentos de Newton foram os primeiros a mostrar que a luz branca é constituída por uma distribuição contínua de radiação com diferentes comprimentos de onda, sendo essas componentes separadas por um fenômeno de refração quando passa pelo prisma.

O interesse pela espectroscopia aumentou consideravelmente a partir do ano de 1802, quando o físico inglês William Hyde Wollaston descobriu que o espectro solar possuía linhas escuras. Quase 20 anos depois, o alemão Joseph Fraunhofer descobriu independentemente as linhas escuras no espectro da luz solar. Fraunhofer era um construtor de instrumentos óptico em Munique (Alemanha), e passou a usar essas linhas como referência de comprimentos de onda, para determinar o índice de refração dos vidros que utilizava para confeccionar prismas e lentes. Posteriormente, ele observou que as linhas eram mais bem resolvidas usando um elemento difrator (a difração havia sido observada pela primeira vez pelo físico italiano Francesco M. Grimaldi em 1666).

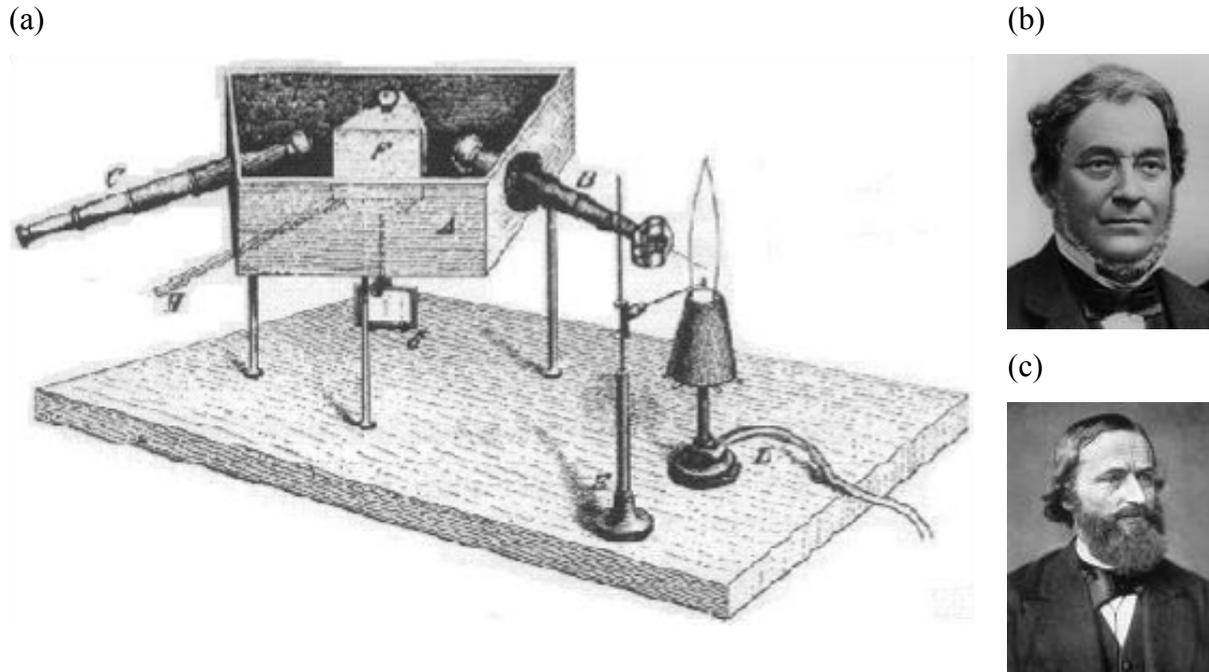
Fraunhofer fez a luz incidir sobre um conjunto de pequenas ranhuras separadas entre si por distância da ordem de seu comprimento de onda, o que é conhecido hoje como grade ou rede de difração. Como essa técnica oferecia uma abertura angular do espectro maior do que a refração em um prisma, Fraunhofer pôde fazer um estudo detalhado das linhas escuras, observando 574 no espectro solar. Hoje, com equipamentos mais sofisticados, sabemos que o número de linhas escuras presentes no espectro da luz solar (como o observador na Terra) chega a mais de um milhão. Abaixo, na figura 1, está ilustrado o espectro da luz solar.



**Figura 1 – Espectro da solar observado da Terra.**

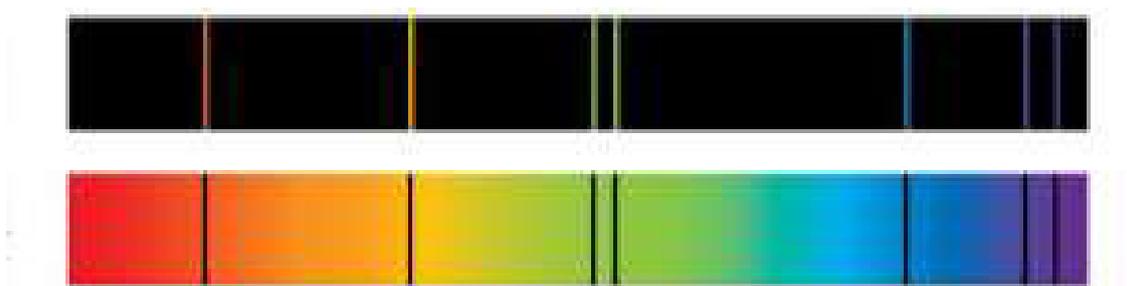
Nos anos seguintes, os químicos verificaram que linhas espectrais também podiam ser produzidas nos laboratórios. Eles já sabiam que várias substâncias emitiam cores diferentes quando salpicadas em uma chama. Tais experiências, chamadas de "testes de chama", eram muito comuns nos laboratórios da época, e eram realizadas com o objetivo de identificar os elementos químicos, ou seja, as substâncias fundamentais que não podem ser subdivididas. No entanto, havia um problema com este tipo de experiência: a chama necessária para queimar a substância também tinha "cor própria" e se misturava com a cor do elemento que estava sendo analisado.

Por volta de 1859 os químicos Robert Wilhelm Bunsen e Henry Enfield Roscoe conseguiram contornar este problema aperfeiçoando um queimador a gás, que hoje é conhecido como "bico de Bunsen", que quase não emitia luz visível. Logo depois, Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff desenharam e construíram o primeiro espectroscópio (mostrado na figura 2). Os dois descobriram que os espectros obtidos a partir das chamas mostravam conjuntos de finas linhas espectrais brilhantes traçadas contra um fundo escuro, e perceberam que cada elemento químico produz um padrão único de linhas espectrais. Assim nasceu a análise espectral, a identificação de substâncias químicas a partir do padrão característico das linhas espectrais.



**Figura 2 – (a) Esquema do primeiro espectrôscópio construído por Bunsen e Kirchhoff. (b) Robert Bunsen. (c) Gustav Kirchhoff**

Bunsen e Kirchhoff realizaram um experimento onde um feixe de luz branca iluminava o gás resultante da queima do sódio. Ao analisar o espectro, viram linhas escuras nos mesmos comprimentos de onda em que apareciam linhas brilhantes no espectro da chama da queima do sódio (a figura 3 mostra o espectro de emissão e absorção do vapor de mercúrio). Concluíram, então, que o sódio gasoso emite e absorve luz de mesmo comprimento de onda. Eles notaram também que os comprimentos de onda de muitas das linhas espectrais de elementos coincidiam com o comprimento de onda de algumas linhas escuras do espectro solar, e concluíram que essas são causadas pela absorção pelos diversos gases contidos na atmosfera terrestre e solar.



**Figura 3 – Espectros de emissão (linhas claras) e absorção (linhas escuras) do vapor de mercúrio.**

Com a divulgação das descobertas de Bunsen e Kirchhoff, muitos pesquisadores se lançaram à procura de novos elementos químicos. Bunsen e Kirchhoff continuaram suas pesquisas registrando as linhas espectrais provenientes de vários elementos conhecidos na época. Ao analisar uma amostra de água mineral, os dois encontraram uma nova linha na parte azul do espectro, e não havia nenhum elemento conhecido que absorvia naquele comprimento de onda. Concluíram, então, se tratar de um indício de um novo elemento químico, batizado de “césio”, uma palavra proveniente do latim *caesium*, que significa "azul-acinzentado". Pouco depois, eles descobriram uma nova linha na parte vermelha do espectro, o que os levou a descobrir um novo elemento químico, o "rubídio", uma adaptação da palavra latina *rubidium*, que significa "vermelho". Nessa mesma época, Pierre J. C. Janssen, usando um espectroscópio similar ao de Bunsen-Kirchhoff, determinou que as linhas mais intensas do espectro solar eram devido ao hidrogênio, levando à conclusão de que o hidrogênio é o elemento mais abundante no Sol.

Durante o eclipse solar de 1868 os astrônomos decidiram fazer a análise espectral da luz proveniente da parte mais externa do Sol, que fica exposta quando a Lua encobre a parte central do sol. Ao fazer isso eles encontraram uma nova linha espectral imediatamente atribuída a um novo elemento químico que foi chamado de "hélio", palavra derivada do grego *helios*, que significa "sol". Durante muito tempo os cientistas pensaram que haviam descoberto um elemento químico que não existia na Terra. Somente em 1895 o hélio foi observado na Terra pelo escocês William Ramsay.

O sucesso desses experimentos levou o inglês Henry Joseph Grayson a produzir, em 1894, a primeira máquina de produzir grades de difração, com até 4700 linhas por milímetro. No final do século XIX, a espectroscopia óptica já estava bem estabelecida como uma técnica para análise da composição qualitativa e quantitativa de substâncias.

## II. O Papel da Espectroscopia Óptica no Desenvolvimento da Teoria Quântica

Apesar de todo o avanço da espectroscopia no século XIX, ainda não se sabia a origem física dessas emissões discretas. As teorias da época (mecânica clássica e eletromagnetismo de Maxwell) falhavam ao tentar explicá-las. Entretanto, havia muitas fórmulas empíricas que descreviam com precisão os comprimentos de onda de emissão do hidrogênio (séries de Balmer, Paschen, Lyman), sem qualquer base teórica.

O modelo atômico predominante na época era o modelo de Thomson, no qual os elétrons estavam embebidos em um fluido que continha a maior parte da massa do átomo e possuía carga positiva, tornando o átomo eletricamente neutro. Thomson tentou encontrar configurações que fossem estáveis e cujas frequências dos modos normais de vibração correspondessem às frequências de emissão. No entanto, esse movimento de vibração é acelerado, o que resultaria na emissão contínua de radiação, o que não era observado.

Os resultados dos experimentos de espalhamento de partículas  $\alpha$  em folhas finas de ouro, realizados por Ernest Rutherford, Hans Geiger, Ernest Marsden em 1909, mostraram que os átomos não eram “cheios” como no modelo de Thomson, mas do tipo planetário com a carga positiva centrada em um núcleo. No entanto, no modelo planetário o átomo também não seria estável, pois devido ao movimento circular os elétrons emitiriam radiação e perderiam energia até colidirem com o núcleo. Em 1913, o físico dinamarquês Niels Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que combinava as idéias introduzidas por Max 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  $2\pi$ , resultando na quantização de sua 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. Em 1925 e 1926, os físicos Werner Karl Heisenberg e Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger propuseram, independentemente, novas formulações da Mecânica, que ficaram conhecidas como “quânticas” e se tornaram o novo paradigma na Física. A formulação mais conhecida da Mecânica Quântica é a baseada na equação de Schrödinger acompanhada de um conjunto de postulados fundamentais que diferem dos da Mecânica Clássica. A utilização da Mecânica Quântica permitiu, dentro dessa nova visão, o entendimento das propriedades atômicas e moleculares, tais como: emissão, absorção, ligação química, potenciais de ionização, polarização atômica, magnetismo atômico e nuclear, etc..<sup>3</sup> Neste contexto, a união entre a Espectroscopia Óptica e a Mecânica Quântica é fundamental,

pois enquanto a espectroscopia permite medir com precisão as emissões e absorções das substâncias, a mecânica quântica permite a elaboração de modelos que correlacionem essas medições com propriedades microscópicas das moléculas e átomos que constituem essas substâncias.



**Figura 4 – grandes cientistas que colaboraram para o desenvolvimento da Mecânica Quântica. Da esquerda para a direita: Max Planck (Nobel em 1918), Albert Einstein (Nobel em 1921), Niels Bohr (Nobel em 1922), Werner Heisenberg (Nobel em 1932) e Erwin Schrödinger (Nobel em 1933).**

### III.A importância atual da Espectroscopia Óptica

Atualmente existe uma enorme necessidade de analisar os constituintes de inúmeras substâncias, quer quando desejamos descobrir sua real composição ou quando estamos interessados em descobrir adulterações. Assim como um ser humano pode ser identificado através de sua impressão digital, podemos diferenciar as espécies químicas através de seus níveis de energia, isto é, de seus espectros de emissão ou absorção. Várias técnicas existem para isso (Ressonância magnética Nuclear, Difração de Elétrons e Nêutrons, Efeito Mossbauer, Difração de raios X), mas as técnicas ópticas têm a vantagem de serem altamente sensíveis, principalmente no que diz respeito à constituição da matéria. Grande parte das técnicas espectroscópicas utiliza o fenômeno da absorção e emissão da radiação pela espécie atômica.

Através da análise espectroscópica da luz absorvida/emitida é possível identificar e determinar a concentração de diferentes espécies químicas. Esses espectros característicos ocupam uma porção ampla do espectro da radiação eletromagnética, e vão da região das microondas (devido a transições rotacionais da molécula) ao ultravioleta (onde as transições eletrônicas provêm das camadas exteriores). Entretanto, para as análises químicas as regiões mais utilizadas são a do infravermelho (entre  $0,9 \mu\text{m}$  e  $25 \mu\text{m}$ ) e a região do visível-UV (de  $800 \text{ nm}$  a  $250 \text{ nm}$ ). 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. Essas características tornaram os experimentos de espectroscopia óptica fundamentais, e muitas vezes rotineiros, em química, física, e ciência e engenharia de materiais.

#### IV. Redes de difração, dispersão e poder de resolução.

Após dar um panorama histórico e contemporâneo da espectroscopia, vamos nos concentrar na física envolvida, e como podemos obter e analisar os dados obtidos. Para isso, vamos estudar os efeitos de uma rede (ou grade) de difração.

Uma rede de difração é um conjunto de fendas paralelas; com da ordem de centenas de fendas por milímetro. Cada fenda tem largura  $a$ , e a separação entre duas vizinhas é  $d$ . Se a rede é iluminada por luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ , o padrão de difração é dado por:

$$I(\theta) = I_o \left( \frac{\sin \alpha}{\alpha} \right)^2 \frac{\sin^2 N\beta}{\sin^2 \beta} \quad (1)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo de observação ( $\theta = 0$  corresponde a observar na direção de propagação da luz que incidiu na rede), e:

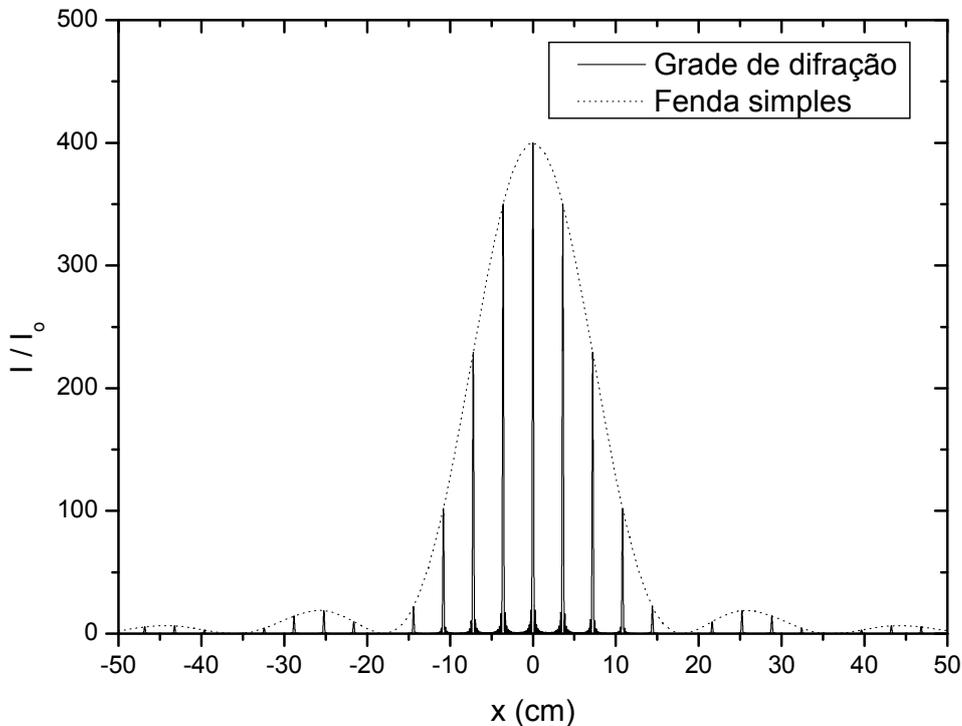
$$\alpha = \frac{k_x a}{2} = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{\pi a}{\lambda L} x \quad (2a)$$

$$\beta = \frac{k_x d}{2} = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{\pi d}{\lambda L} x \quad (2b)$$

Onde  $L$  é a distância entre a grade e o anteparo, e  $x$  é a posição do detector no anteparo (sendo que  $x = 0$  corresponde ao ponto onde iria incidir o raio de luz se não houvesse a difração). A figura 5 mostra esse padrão de difração.

Como  $N$  (que é igual ao número de fendas na região iluminada da rede) é normalmente da ordem de centenas ou milhares, os máximos principais (que ocorrem quando  $\sin \beta = \sin N\beta = 0$ ) são bastante intensos e estreitos, e a intensidade fora dos máximos

principais é muito pequena. Dessa forma, o padrão de difração se torna na prática um conjunto de picos intensos.



**Figura 5 – Padrão de difração de uma grade de difração (com  $N = 20$ ,  $d = 1/600$  mm,  $a = d/5$ ,  $L = 1$  m,  $\lambda = 600$  nm), e o padrão de difração de uma fenda simples de mesma abertura  $a$ .**

A posição dos pontos claros (picos da figura 5) é dada por:

$$\sin \theta = m \frac{\lambda}{d} \quad (3)$$

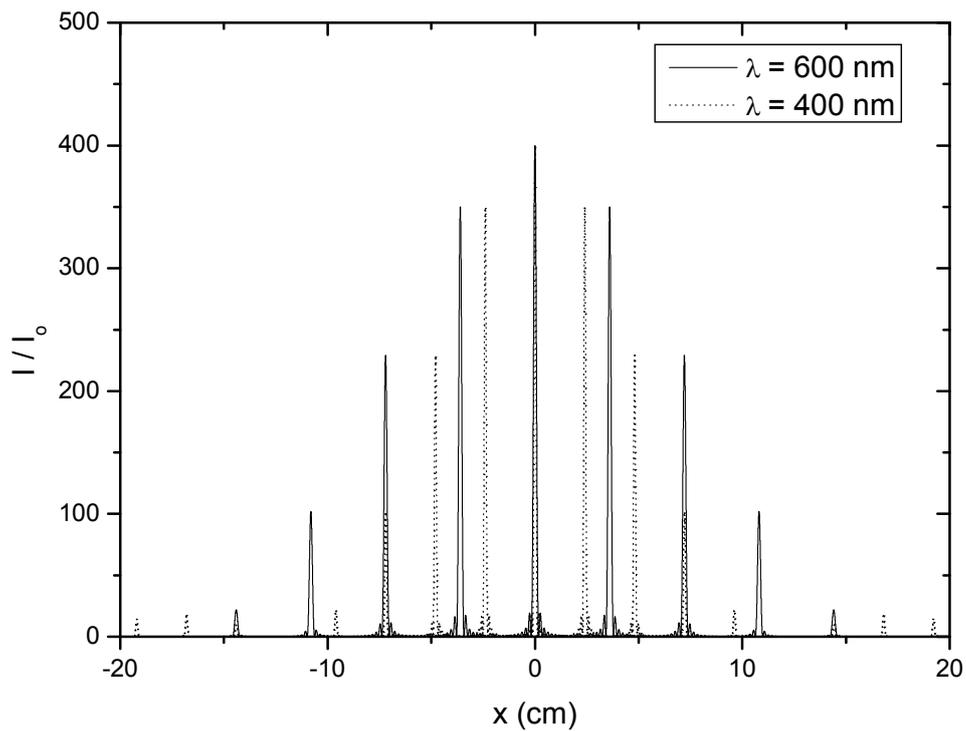
A equação acima costuma ser escrita na forma:

$$m\lambda = d \sin \theta \quad (4)$$

O inteiro  $m$  costuma ser chamado de ordem da difração. Se  $m \neq 0$ , a posição dos máximos depende de  $\lambda$ . Assim, se tivermos luz não monocromática, cada comprimento de onda será desviado por um ângulo diferente, produzindo a decomposição espectral. O mesmo

acontece em prismas, mas o uso de redes de difração tem uma vantagem: a separação angular pode ser aumentada construindo redes com um número grande de fendas (hoje existem grades com milhares de fendas por milímetro), sendo possível obter resultados muito melhores do que com prismas (que é limitado pelo fato de não existir materiais com índice de refração suficientemente grande na região do visível).

A figura 6 mostra o padrão de difração, na mesma situação da figura 5, para dois comprimentos de onda distintos. Repare que o pico de segunda ordem para 600 nm coincide com o pico de terceira ordem para 400 nm. Essa superposição de espectros de ordens distintas faz com que muitas vezes não seja possível analisar o espectro numa ordem muito alta de difração.



**Figura 6 – Padrão de difração para dois comprimentos de onda distintos (os outros parâmetros são idênticos aos usados na figura 5). Repare que o máximo de ordem zero coincide, mas os demais ocorrem em pontos distintos. Repare também que o pico de segunda ordem para 600 nm coincide com o pico de terceira ordem para 400 nm.**

Para medir o poder de uma grade em separar comprimentos de onda, um parâmetro comumente usado é a *dispersão*, que caracteriza quanto varia o ângulo de difração devido a uma variação do comprimento de onda:

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (5)$$

Para calcular a dispersão, o procedimento é diferenciar a equação 4:

$$D = \frac{m}{d \cos \theta} \quad (6)$$

Os picos mostrados nas figuras 5 e 6 não são pontuais, mas possuem uma certa largura. Portanto, se dois comprimentos de onda forem muito próximos, pode haver sobreposição dos picos de cada um, de forma que não podemos distingui-los. A informação de quão próximos dois comprimentos de onda podem ser para serem percebidos como pontos distintos é dada pelo parâmetro chamado *poder de resolução*. Para definir quando dois picos podem ser percebidos como distintos, usa-se o critério de Rayleigh: a distância mínima entre eles deve ser tal que o máximo de um coincida com o primeiro mínimo do outro, como mostrado na figura 7. Isso significa que a distância deve ser igual à semi-largura do pico (a distância entre o centro e o primeiro mínimo, igual a metade de  $\Delta\theta$  na figura 7).

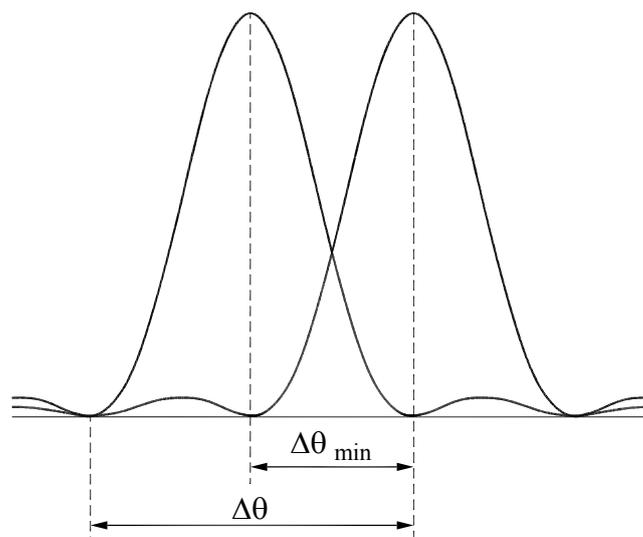


Figura 7 – Ilustração do critério de Rayleigh.

Quando temos dois comprimentos de onda,  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$ , a distância entre os picos (para uma mesma ordem de difração) depende da dispersão da rede:

$$\Delta\theta \approx \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda = \frac{m}{d \cos \theta} \Delta\lambda \quad (7)$$

Vamos agora calcular a largura a meia altura da linha. O fator de interferência tem um máximo principal quando  $\beta = \beta_{máx} = m\pi$ , e o primeiro mínimo adjacente ocorre quando  $N(\beta - \beta_{máx}) = \pm\pi$ , ou seja,  $\beta = \beta_{máx} \pm \pi / N$ . A largura a meia altura da linha é, portanto,  $\Delta\beta = \pi / N$ . Como  $N \gg 1$ , então  $\Delta\beta \ll 1$  e podemos aproximar  $\Delta\beta \approx d\beta$ . Diferenciando a equação 2b, obtemos:

$$d\theta = \frac{\lambda}{\pi \cdot d \cos \theta} d\beta \quad (8)$$

Em termos de  $\theta$ , a largura a meia altura da linha é:

$$\Delta\theta \approx d\theta = \frac{\lambda}{Nd \cos \theta} \quad (9)$$

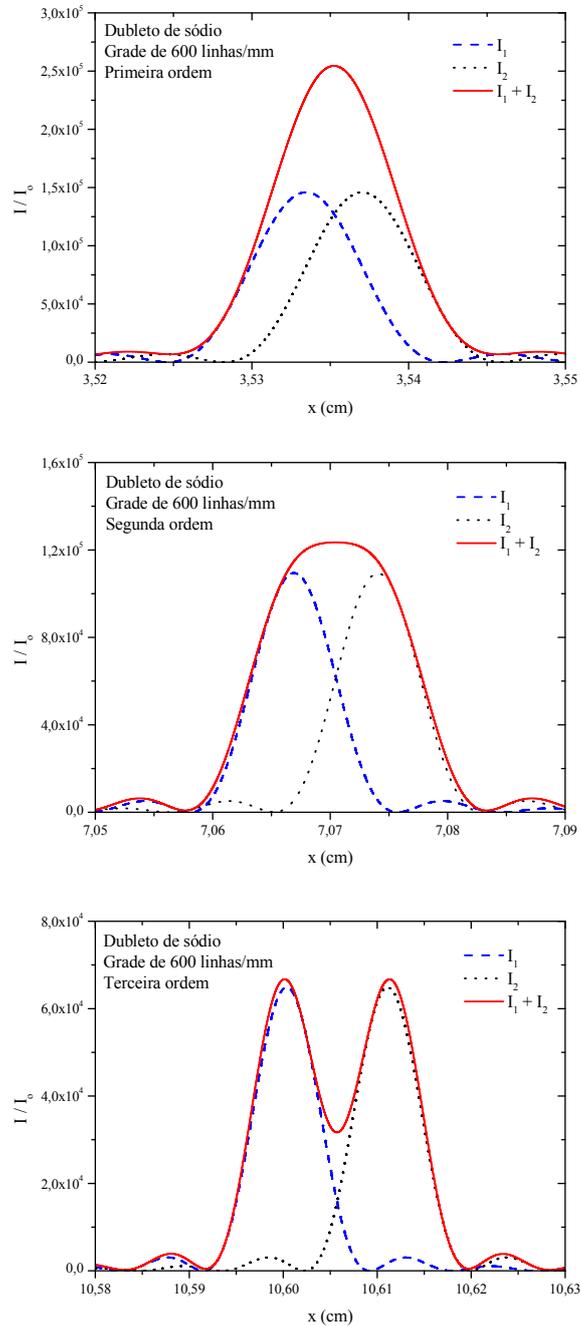
Agora, pelo critério de Rayleigh, basta igualar as equações 7 e 9:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad (10)$$

O poder separador é definido como a razão  $\lambda / \Delta\lambda$ , e é o inverso da separação relativa entre os comprimentos de onda no limite em que se pode distingui-los. O poder separador depende do número total de fendas iluminadas ( $N$ ), e da ordem da difração que está sendo observada ( $m$ ).

A figura 8 mostra o exemplo do padrão de difração do dubleto do sódio, que apresenta duas linhas muito próximas (588,9 nm e 589,5 nm), considerando uma grade de difração de 600 linhas/mm, com 400 linhas iluminadas. As linhas pontilhadas representam o padrão

gerado por cada comprimento de onda, e a linha cheia indica a intensidade total. Os três gráficos mostram as três primeiras ordens de difração ( $m = 1,2,3$ ).



**Figura 8 – Padrão de difração nas três primeiras ordens do duplete do sódio (588,9 nm e 589,5 nm), observado com uma grade de 600 linhas/mm e 400 linhas iluminadas. A linha cheia mostra a intensidade total, e as linhas tracejadas mostra a intensidade em cada comprimento de onda. Repare que apenas na terceira ordem é possível identificar as duas linhas.**

A razão  $\lambda / \Delta\lambda$  nesse caso é cerca de 1000. Pela equação 10, é preciso ter  $400m > 1000$  para poder distinguir as duas linhas, ou seja, é preciso olhar pelo menos a terceira ordem de difração, o que pode ser observado na figura 8.

As ordens mais altas permitem maior resolução, mas há dois fatores limitantes: a intensidade diminui de um pico a outro (repare na escala de intensidades em cada gráfico da figura 8), e há a possibilidade de sobreposição de picos de ordens diferentes em uma mesma região do anteparo (ver figura 6).

## Experimentos

### ATENÇÃO:

**Neste experimento serão utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio, as quais emitem alta quantidade de radiação ultravioleta. Cuidado para não olhar diretamente para a luz da lâmpada!!!**

**Antes de trocar as lâmpadas, desconecte o cabo de alimentação da tomada!!! Peça auxílio do professor, monitor ou técnico para trocar as lâmpadas.**

**Após desligar a lâmpada só a religue depois que ela estiver fria (~ 10min).**

#### 1. Espectro de uma lâmpada de vapor de mercúrio

a) Monte o aparato experimental constituído por um suporte para lâmpada com uma fenda variável acoplada, uma lente de distância focal  $\sim 10$  cm, um suporte para rede de difração, e um anteparo de projeção a aproximadamente 1 metro da fenda.

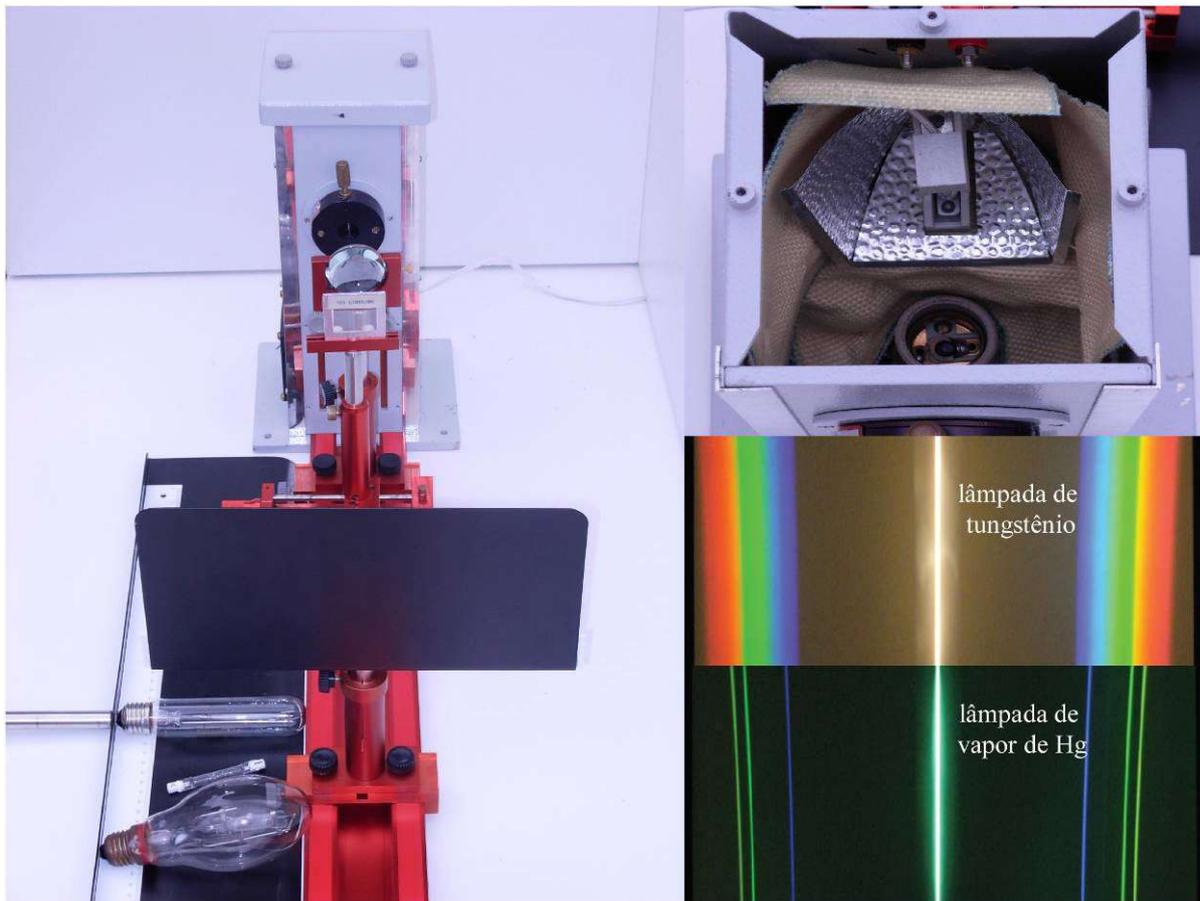
b) Com o cabo do suporte para lâmpada desligado da tomada (chave inferior do suporte para baixo), insira uma lâmpada de vapor de mercúrio, rosqueando-a até que se escute um leve “click”. Esse som se refere ao fechamento de uma chave interna do suporte que permite que se habilite o circuito da lâmpada.

c) Ligue a lâmpada em 220 V (ambas as chaves superior e inferior do suporte para cima) e aguarde até que a sua luminosidade máxima tenha sido atingida ( $\sim 5$  min).

d) Alinhe todo o sistema de modo que a luz proveniente da fenda passe pelo centro da lente e seja projetada no centro do anteparo de projeção. Ajuste a distância lente-fenda até que uma imagem nítida da fenda seja formada no centro do anteparo.

e) Insira uma rede de difração de 600 linhas/mm. Você deverá observar a cor branca no centro do padrão (máximo central), e linhas coloridas de cada lado.

f) Ajuste novamente a posição da lente até que uma imagem nítida da fenda seja formada no centro do anteparo, e alinhe o sistema para que as linhas correspondentes (de mesma cor) em cada lado fiquem equidistantes do máximo central.



**Figura 10 – Fotografia da montagem experimental, mostrando, à esquerda, o suporte para a lâmpada, a lente e a rede de difração, e o anteparo. À direita (em cima) detalhe mostrando os soquetes para conexão das lâmpadas filamento de tungstênio e das lâmpadas de vapores metálicos. À direita (em baixo) espectros típicos de uma lâmpada de filamento de tungstênio e de vapor de mercúrio.**

g) Observe e descreva o padrão espectral de primeira ordem formado no anteparo e, se necessário, ajuste novamente a posição da lente para que essas linhas apareçam nítidas. Ajuste também a abertura da fenda de modo a minimizar a largura das linhas.

h) Descreva e justifique o comportamento das linhas à medida que se varia a abertura da fenda. Ajuste a abertura para obter as linhas com menor largura possível.

i) Para cada uma das linhas espectrais observadas, meça a sua posição, isto é, a distância entre a linha e o máximo central. A partir desse valor (e da distância entre a rede e o anteparo), você pode determinar o ângulo de difração.

j) Utilizando a equação 4, determine o comprimento de onda de cada linha. O Mercúrio pode emitir como átomo neutro (Hg I) ou como íon monovalente (Hg II), sendo um deles muito mais abundante na lâmpada utilizada. Consulte a tabela abaixo (disponível no site <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable2.htm>) e identifique qual

é a espécie responsável pela emissão na lâmpada utilizada, comparando os comprimentos de onda das linhas medidas com aqueles indicados na tabela.

**Linhas espectrais do mercúrio observadas com grade de 600 linhas / mm**

Cor da linha	Posição (cm)	Comprimento de onda
<b>Distância fenda-anteparo:</b>		

Intensity	Air Wavelength (Å)	Spectrum	Reference
20	2026.860	Hg II	SR01
400 P	2052.828	Hg II	SR01
20	2224.711	Hg II	SR01
10	2252.786	Hg II	SR01
60	2260.294	Hg II	SR01
400 P	2262.223	Hg II	SR01
10	2263.634	Hg II	SR01
1000 P, c	2536.517	Hg I	BAL50
25	2652.039	Hg I	BAL50
40	2653.679	Hg I	BAL50
400 P	2847.675	Hg II	SR01
30	2916.250	Hg II	SR01
25	2947.074	Hg II	SR01
250 P	2967.280	Hg I	BAL50
70	3021.498	Hg I	BAL50
90	3125.668	Hg I	BAL50
80	3131.548	Hg I	BAL50
80	3131.839	Hg I	BAL50
12	3208.169	Hg II	SR01
10	3532.594	Hg II	SR01
10	3605.762	Hg II	SR01
600 P	3650.153	Hg I	BAL50
70	3654.836	Hg I	BAL50
50	3663.279	Hg I	BAL50
1000 P, c	3983.931	Hg II	SR01
400 P	4046.563	Hg I	BAL50
60	4339.223	Hg I	BAL50
100	4347.494	Hg I	BAL50
1000 P	4358.328	Hg I	BAL50
12 c	5128.442	Hg II	SR01
15	5204.768	Hg II	SR01
80 P	5425.253	Hg II	SR01
500 P	5460.735	Hg I	BAL50
200 P	5677.105	Hg II	SR01
50	5769.598	Hg I	BAL50
60	5790.663	Hg I	BAL50
12	5871.279	Hg II	SR01
20 c	5888.939	Hg II	SR01
15	6146.435	Hg II	SR01
250 P, c	6149.475	Hg II	SR01
25	7081.90	Hg I	F54
6	7346.508	Hg II	SR01

- k) Substitua a rede de 600 linhas/mm por outra com 300 linhas/mm.
- l) Meça a posição de todas as linhas de primeira, segunda, e terceira ordem. Compare as linhas de primeira, segunda e terceira ordem no que diz respeito à variação das suas posições. Analise o resultado considerando as previsões teóricas.
- m) Calcule os comprimentos de onda de todas as linhas observadas até a terceira ordem.

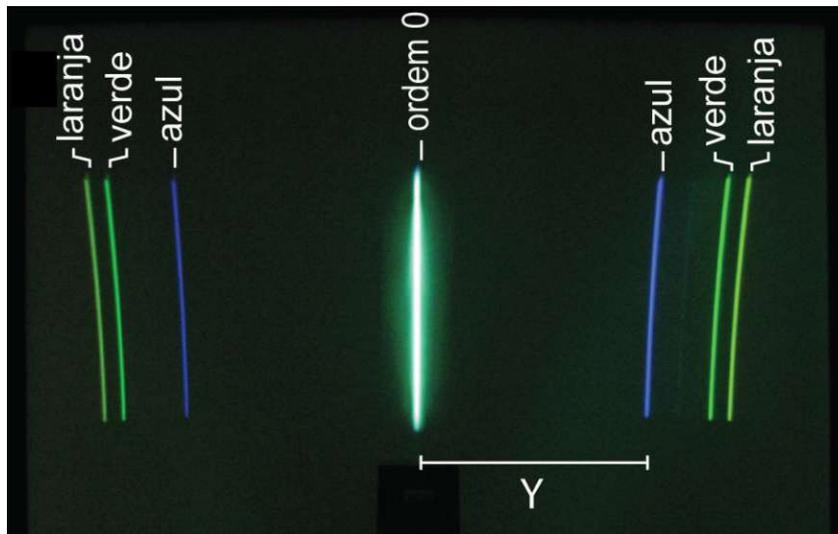


Figura 11 – Fotografia do espectro de uma lâmpada de mercúrio

Linhas espectrais do mercúrio observadas com grade de 300 linhas / mm

Cor da linha	Posição (cm) (1ª ordem)	Posição (cm) (2ª ordem)	Posição (cm) (3ª ordem)	Comprimento de onda (médio)

## 2. Espectro de uma lâmpada de vapor de sódio

- a) Desligue a lâmpada de vapor de mercúrio (mova a chave inferior do suporte para baixo e em seguida remova o cabo da tomada) e aguarde até que ela esfrie (~15 min).
- b) Substitua a rede de 300 linhas/mm por outra com 600 linhas/mm.
- c) Remova a lâmpada de vapor de mercúrio e substitua-a pela lâmpada de vapor de sódio. **Peça auxílio ao técnico, professor ou monitor para trocar a lâmpada.**
- d) Ligue a lâmpada em 220 V (ambas as chaves, superior e inferior, do suporte para cima). Aguarde aproximadamente 30 segundos e mova a chave superior do suporte para baixo (Esta chave serve para diminuir a tensão da lâmpada após a partida).
- e) Aguarde até que a lâmpada atinja o máximo de luminosidade (~10 min).
- f) Verifique o alinhamento do sistema.
- g) Ajuste novamente a posição da lente até que uma imagem nítida da fenda seja formada no centro do anteparo. Observe e descreva o padrão espectral de primeira ordem formado e, se necessário, ajuste novamente a posição da lente para que essas linhas apareçam nítidas. Ajuste também a abertura da fenda de modo a minimizar a largura das linhas.
- h) Meça a posição de todas as linhas espectrais observadas e, utilizando os princípios teóricos discutidos na seção anterior, determine os comprimentos de onda em que cada linha aparece. Compare com o esperado para o Na (588,9 nm e 589,5 nm).
- i) Mova a chave superior do suporte para cima (você estará aumentando a tensão da lâmpada para 220 V).
- j) Observe atentamente o que acontece com o padrão projetado no anteparo como função do tempo e descreva detalhadamente esse comportamento.
- k) Após 10 min, meça a posição de todas as linhas espectrais observadas e determine os comprimentos de onda em que cada linha aparece, preenchendo a tabela abaixo.
- l) **BÔNUS:** Consulte a literatura (veja por exemplo o site <http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm>) e identifique quais são os elementos que estão emitindo neste regime.



- f) Ajuste a posição da lente até que essas linhas se tornem as mais nítidas possíveis no anteparo.
- g) Meça a posição de todas as linhas escuras observadas em termos dos respectivos comprimentos de onda.
- h) Repita o procedimento para a outra cubeta.
- i) Abaixo estão mostrados os espectros de absorção desses cloretos dissolvidos em água obtidos na literatura. Compare com os seus resultados e identifique as soluções presentes em cada cubeta (cubeta 1 = da extremidade, cubeta 2 = mais próxima ao poste do suporte).

Referências Adicionais:

- 1) Handbook of basic atomic spectroscopic data, NIST <http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm>
- 2) E. R. de Azevedo, L. A. Oliveira Nunes, *Quim. Nova* **31**, 2199 (2008), <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2008/vol31n8/48-ED08084.pdf>
- 3) L. P. Ravaro, E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, M. Siu Li, *Ceramica* **53**, 187 (2007), <http://www.scielo.br/pdf/ce/v53n326/13.pdf>
- 4) Fernando H. Cristovan *et al.*, *Quim. Nova* **28**, 964 (2005), <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2005/vol28n6/05-AR04212.pdf>

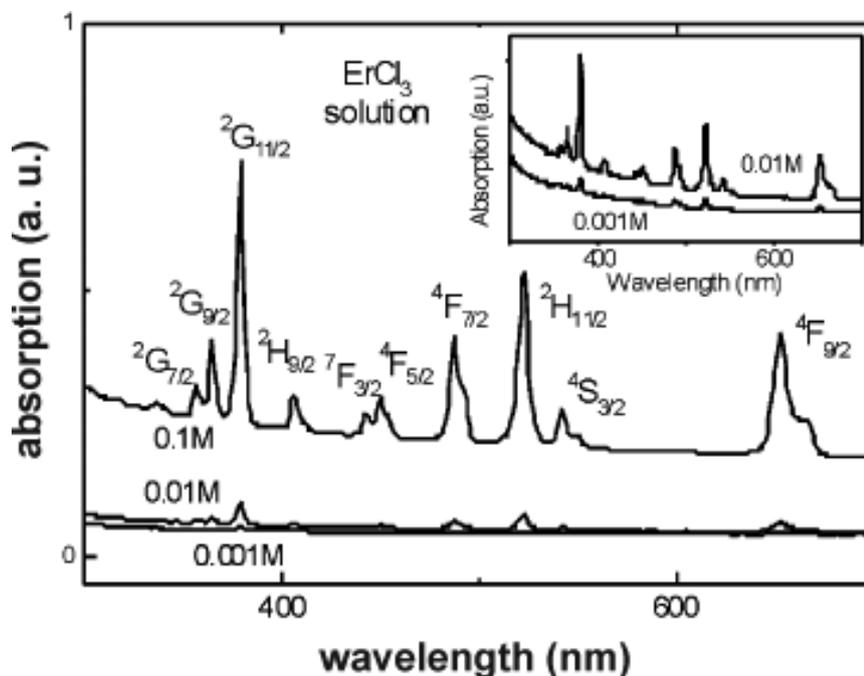
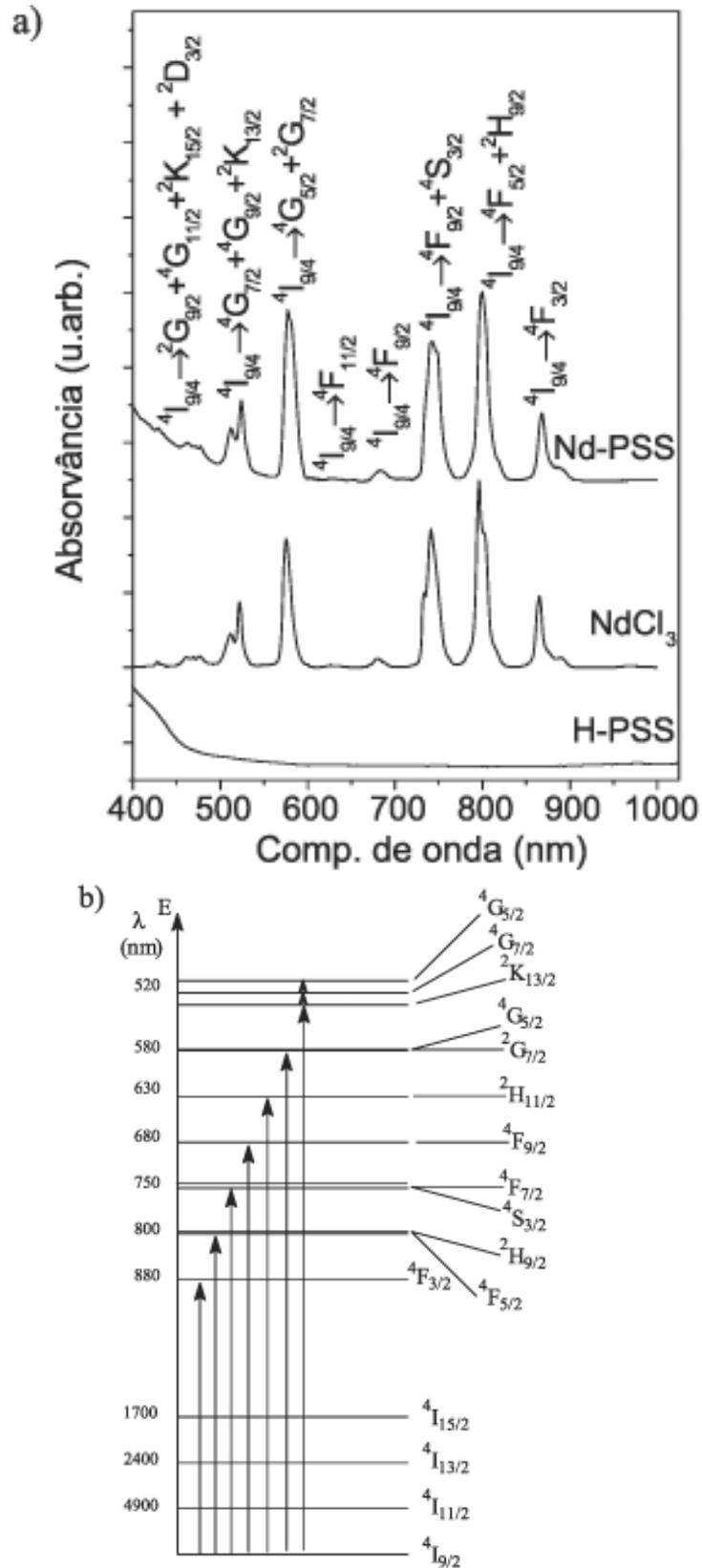


Figure 5: Optical absorption spectra of  $\text{ErCl}_3$  solution at several concentrations (0.1, 0.01 and 0.001 mol). Inset -magnification of data for solutions 0.01 and 0.001 mol, for better visualization.  
[Figura 5: Espectros de absorção óptica de solução de  $\text{ErCl}_3$  em várias concentrações (0,1, 0,01 e 0,001 mol). Inserção: visão ampliada para as soluções 0,01 e 0,001.]



**Figura 2.** a) Espectro de absorção no UV-Vis-NIR de um filme de Nd-PSS contendo 13,92% mol/mol de Nd<sup>3+</sup> e do NdCl<sub>3</sub>, 20x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em solução aquosa; (b) diagrama de energia para as transições eletrônicas do neodímio na matriz de poliestireno sulfonado