Métodos Instrumentais de Análise Química

Galen W. Ewing

VOLUME I

2 Introdução aos métodos ópticos

A principal classe de métodos analíticos baseia-se na interação da energia radiante com a matéria. Neste capítulo vamos rever algumas propriedades pertinentes tanto da radiação como da matéria e depois discutir aquelas características da instrumentação óptica que se aplicam a todas ou a várias regiões espectrais em comum. Nos capítulos seguintes, cada região espectral principal (visível, ultravioleta, infravermelho, raios X, microonda) será considerada separadamente em relação à instrumentação e aplicação química.

A NATUREZA DA ENERGIA RADIANTE

Um estudo das propriedades da energia radiante revela uma dualidade essencial na nossa compreensão de sua natureza. Em alguns aspectos suas propriedades são as de uma onda, enquanto em outros é evidente que a radiação consiste em uma série de pacotes de energia discretos (*fótons*). O conceito de fóton é geralmente necessário em um tratamento rigoroso da interação da radiação com a matéria, ao passo que a imagem de onda pode ser usada para dar resultados aproximadamente corretos quando é envolvido grande número de fótons.

A energia radiante pode ser descrita em termos de um número de propriedades ou parâmetros. A *freqüência* ν é o número de oscilações por segundo descrita pela onda eletromagnética; as unidades de freqüência são o *hertz* (1 Hz = 1 ciclo-s^{-1}) e o *fresnel* (10^{12} Hz). *A velocidade* c de propagação é bem próxima de $2{,}998 \times 10^8$ m-s^{-1} para a radiação atravessando o vácuo e algo menor pela passagem através de vários meios transparentes.

O *comprimento de onda* é a distância entre as cristas adjacentes da onda em um feixe de radiação. É dado pela razão entre a velocidade e a freqüência. As unidades de comprimento de onda são *angstroms* (1 Å = 10^{-10} m), *mícrons* ($1\mu = 10^{-6}$ m) ou *nanometros* (1 nm = 10^{-9} m = $10^{-3}\,\mu$ = 10 Å). O nanometro é também chamado milimícron (mμ); o termo nanometro segue as recomendações do *National Bureau of Standards* de 1963 (ref. 10). Outra quantidade que é conveniente em certas circunstâncias é o *número de onda* λ^{-1}, que é o número de ondas por centímetro*. A unidade de número de onda é o centímetro recíproco (cm^{-1}), para o qual foi sugerido o nome *kaiser* (K).

A velocidade, comprimento de onda, freqüência e número de onda relacionam-se pelas expressões

$$c = \nu\lambda = \frac{\nu}{\bar{\lambda}^{-1}} \tag{2-1}$$

*Infelizmente, o símbolo $\bar{\nu}$ é usado freqüentemente para indicar o número de onda, devido à possível confusão com ν para freqüência; em certas áreas da física é comum trocarem-se esses símbolos. Neste livro usaremos o pouco cômodo, mas não ambíguo, símbolo λ^{-1}. Não há justificativa para expressões como "uma freqüência de 1.600 cm^{-1}", que é freqüentemente encontrada na literatura: a freqüência *deve* ter dimensões de tempo recíproco, *nunca* de distância recíproca.

O conteúdo de energia E de um fóton é diretamente proporcional à freqüência

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\lambda^{-1} \tag{2-2}$$

onde h é a constante universal de Planck, bem próxima de $6{,}6256 \times 10^{-27}$ erg-s (ref. 10). Assim, existe uma relação inversa entre conteúdo de energia e comprimento de onda, mas uma relação direta entre energia e freqüência ou número de onda. É por essa razão que a apresentação do espectro em termos de freqüência ou de número de onda, em vez de em comprimento de onda, está-se tornando preferida.

É conveniente, particularmente com radiações nucleares e raios X, caracterizar a radiação através do conteúdo de energia de seus fótons em *eletronvolts* (eV); $1\ \text{eV} = 1{,}602 \times 10^{-12}$ erg e que corresponde à freqüência $\nu = 2{,}4186 \times 10^{14}$ Hz ou ao comprimento de onda (no vácuo) de

$$\lambda = 1{,}2395 \times 10^{-6}\ \text{m}$$

Encontram-se freqüentemente os múltiplos keV e MeV.

Um feixe de radiação consiste de energia que é emitida por uma fonte e propagada através de um meio ou de uma série de meios a um receptor onde ela é absorvida. Em seu percurso, da fonte ao último absorvente, o feixe pode sofrer absorção parcial pelo meio através do qual ele passa; pode mudar de direção por reflexão, refração ou difração; e pode tornar-se parcial ou totalmente polarizado.

Como energia por unidade de tempo é potência, é correto falar-se em *potência radiante* do feixe, quantidade pobremente chamada intensidade. *Intensidade* refere-se, mais corretamente, à potência emitida pela fonte por unidade de ângulo sólido em uma determinada direção. Uma cela fotelétrica dá uma resposta relacionada à *potência* total incidente sobre sua superfície sensível. Uma chapa fotográfica, por outro lado, integra a potência durante o tempo de exposição ao feixe e sua resposta (depósito de prata) é uma função da *energia* total incidente (e não da potência) por unidade de área. Tanto nas celas fotelétricas como nas chapas fotográficas, assim como no olho humano, a sensibilidade é uma função relativamente complicada do comprimento de onda e isso deve ser levado em consideração em seus usos.

REGIÕES ESPECTRAIS

O espectro de energia radiante é convenientemente dividido em várias regiões, como mostrado na Tab. 2.1. Os limites dessas regiões são determinados pelos limites práticos de métodos experimentais de produção e detectação das radiações. Os valores da tabela não têm especial significado em si e devem ser considerados apenas como separações nítidas.

A diferenciação das regiões espectrais tem significado adicional para o químico, no sentido de que as interações físicas seguem diferentes mecanismos e fornecem diferentes tipos de informação. As mais importantes transições atômicas ou moleculares pertinentes a regiões sucessivas são:

Raios X	Elétrons das camadas K e L
Ultravioleta afastado	Elétrons de camadas intermediárias
Ultravioleta próximo e visível	Elétrons de valência
Infravermelho próximo e médio	Vibrações moleculares
Infravermelho afastado	Rotações moleculares e vibrações fracas
Microondas	Rotações moleculares

Essas serão agora consideradas em pormenores.

Tabela 2.1 – Regiões do espectro eletromagnético*

Nome	*Limites de comprimento de onda*		*Limites de freqüência, Hz***	*Limites de número de onda, cm⁻¹***
	Unidades usuais	*Metros*		
Raios X	10^{-2}–10^{2} Å	10^{-12}–10^{-8}	10^{20}–10^{16}	
Ultravioleta afastado	10–200 nm	10^{-8}–2×10^{-7}	10^{16}–10^{15}	
Ultravioleta próximo	200–400 nm	2×10^{-7}–$4{,}0 \times 10^{-7}$	10^{15}–$7{,}5 \times 10^{14}$	
Visível	400–750 nm	$4{,}0 \times 10^{-7}$–$7{,}5 \times 10^{-7}$	$7{,}5 \times 10^{14}$–$4{,}0 \times 10^{14}$	25.000–13.000
Infravermelho próximo***	0,75–2,5 μ	$7{,}5 \times 10^{-7}$–$2{,}5 \times 10^{-6}$	$4{,}0 \times 10^{14}$–$1{,}2 \times 10^{14}$	13.000–4.000
Infravermelho médio***	2.5-50 μ	$2{,}5 \times 10^{-6}$–$5{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{14}$–$6{,}0 \times 10^{12}$	4.000-200
Infravermelho afastado***	50-1000 μ	$5{,}0 \times 10^{-5}$–1×10^{-3}	6×10^{12}–10^{11}	200–10
Microondas	0,1–100 cm	1×10^{-3}–1	10^{11}–10^{8}	10–10^{-2}
Ondas de rádio	1-1000 m	1–10^{3}	10^{8}–10^{5}	

*A omissão de um fator numérico é devida à precisão da delineação da região não permitir um grande número de algarismos significativos.

**Calculado de $\nu = c/\lambda$, onde $c = 3{,}0 \times 10^{8}$ m/s.

***Os limites para a subdivisão do infravermelho seguem as recomendações da *Triple Commission for Spectroscopy; J. Opt. Soc. Am.*, 52: 476 (1962).

INTERAÇÕES COM A MATÉRIA: ESPECTROS ATÔMICOS

A radiação eletromagnética se origina da desaceleração de partículas eletricamente carregadas e pode ser absorvida pelo processo inverso, sua energia contribuindo para produzir aceleração. Assim, uma compreensão das interações entre a matéria e a radiação deve ser somente baseada no conhecimento da estrutura dos átomos e das moléculas. As Figs. 2.1 e 2.2 mostram diagramas de níveis de energia típicos para um átomo e uma molécula, respectivamente.

Consideremos primeiro os níveis de energia de um átomo, que são representados pelas linhas horizontais na Fig. 2.1. As linhas verticais nessa figura indicam as transições eletrônicas permitidas entre os vários níveis. Quanto maior a distância vertical entre dois níveis, maior é a diferença de energia e maior é a energia que um fóton deve possuir para ser emitido ou absorvido nessa transição.

Em um átomo normal (isto é, não excitado), os elétrons ocupam tantos níveis quantos forem necessários, começando com o mais baixo ($1s$) e continuando para cima de acordo com as regras quânticas bem conhecidas. O sódio, por exemplo, tem onze elétrons, denominados $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^1$. O elétron $3s$ é o mais fracamente ligado e assim pode ser facilmente levado do nível $3s$ ao nível $3p$, o que é um exemplo de excitação eletrônica. Isso pode ser conseguido fornecendo energia de várias

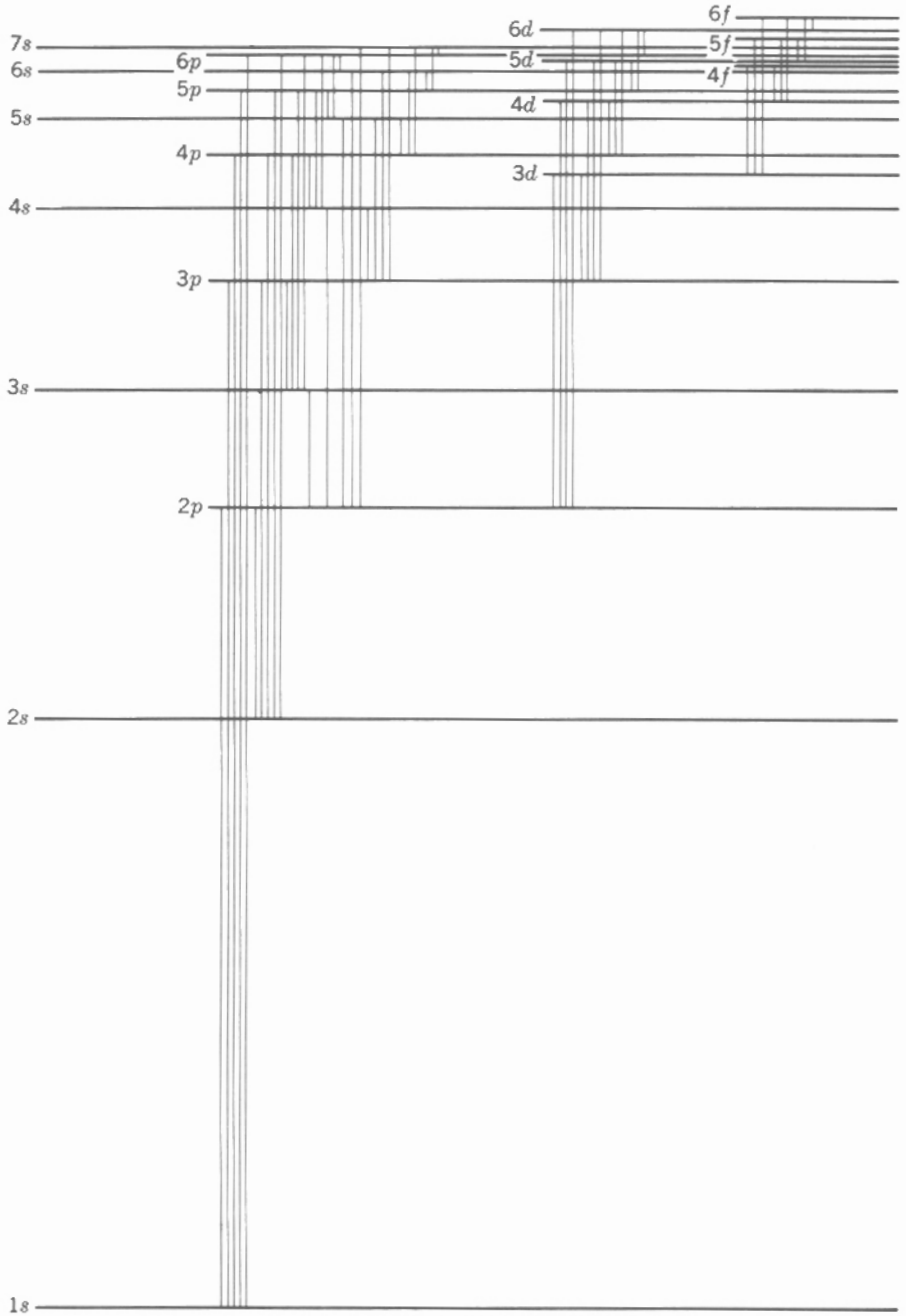

Figura 2.1 – Níveis atômicos de energia, esquema

maneiras. O elétron excitado apresenta forte tendência a voltar ao seu estado normal, o nível 3*s*, e, ao fazê-lo, emite um quantum de radiação (um fóton). O fóton emitido possui uma quantidade de energia bem definida e uniforme, ditada pela distância dos níveis de energia. No nosso exemplo, constitui a familiar luz amarela, característica das chamas ou lâmpadas que contêm sódio no estado vaporizado. Esse caso simples, onde o elétron externo é elevado de um nível de energia e depois volta, é conhecido como *radiação de ressonância*. A importante técnica analítica conhecida como *absorção atômica* baseia-se nesse fenômeno.

Se ao elétron se fornece mais energia do que a necessária para produzir ressonância, ele se torna mais altamente excitado e é elevado a níveis mais elevados que 3*p*, por exemplo, 4*p*. Nesse caso, pode não voltar ao 3*s* por um processo simples, mas pode parar nos níveis intermediários, como uma bola rolando uma escada abaixo. Essa situação não obedece apenas à definição de radiação de ressonância, mas é mais complexa. Nem todas as transições previstas são realmente possíveis – algumas são "proibidas" pelas regras de seleção da mecânica quântica. (Assim o elétron 3*s* do sódio não pode ser elevado ao estado 4*s*.)

Com uma fonte de energia mais poderosa, muitos elétrons (não apenas os mais externos) em qualquer elemento podem ser excitados em vários graus e a radiação resultante pode conter alguns milhares de comprimentos de onda discretos e reproduzíveis, especialmente nas regiões do ultravioleta e do visível. Essa é a base do método analítico da *espectroscopia de emissão*.

Se a fonte de excitação for extremamente energética, um elétron interno poderá ser removido totalmente de seu átomo. Então um elétron de um nível superior pode cair para preencher a lacuna. Como a troca de energia correspondente a essa transição é muito maior que no caso dos elétrons excitados, os fótons irradiados serão de muito maior freqüência e, correspondentemente, de menor comprimento de onda. Isso descreve a emissão de raios X de átomos sujeitos a bombardeamentos, por exemplo, por um feixe de elétrons em grande velocidade.

ESPECTROS MOLECULARES

Em uma molécula típica, em contraste com um átomo, poucos níveis de energia podem mostrar relações como as da Fig. 2.2. A molécula à qual se aplica esse diagrama apresenta um estado fundamental *singlete* chamado S_0, que representa sua condição normal, não excitada. Podem existir duas séries de estados excitados, as séries *singlete*, S_1, S_2, ... S_n e as séries *triplete*, T_1, T_2, ... T_m. Um nível *triplete* geralmente apresenta menos energia que o correspondente *singlete*. Essas duas séries se referem a uma diferença no *spin* eletrônico dos átomos em vários níveis.

É difícil efetuar uma mudança no *spin* do elétron, assim a absorção de energia radiante se restringe à elevação de um átomo de S_0 a um nível ou subnível *S* mais elevado. Os estados *triplete* são atingidas apenas por processos indiretos. Da mesma forma é difícil para uma molécula no estado *triplete* voltar ao nível fundamental.

A cada nível eletrônico (*S* ou *T*) se associa uma série de *subníveis vibracionais*, que correspondem à energia necessária para excitar vários modos de vibração dentro da molécula. Os subníveis relacionados a cada nível vibracional correspondem à energia de rotação dos átomos ou grupos de átomos dentro da molécula e são chamados *subníveis rotacionais*.

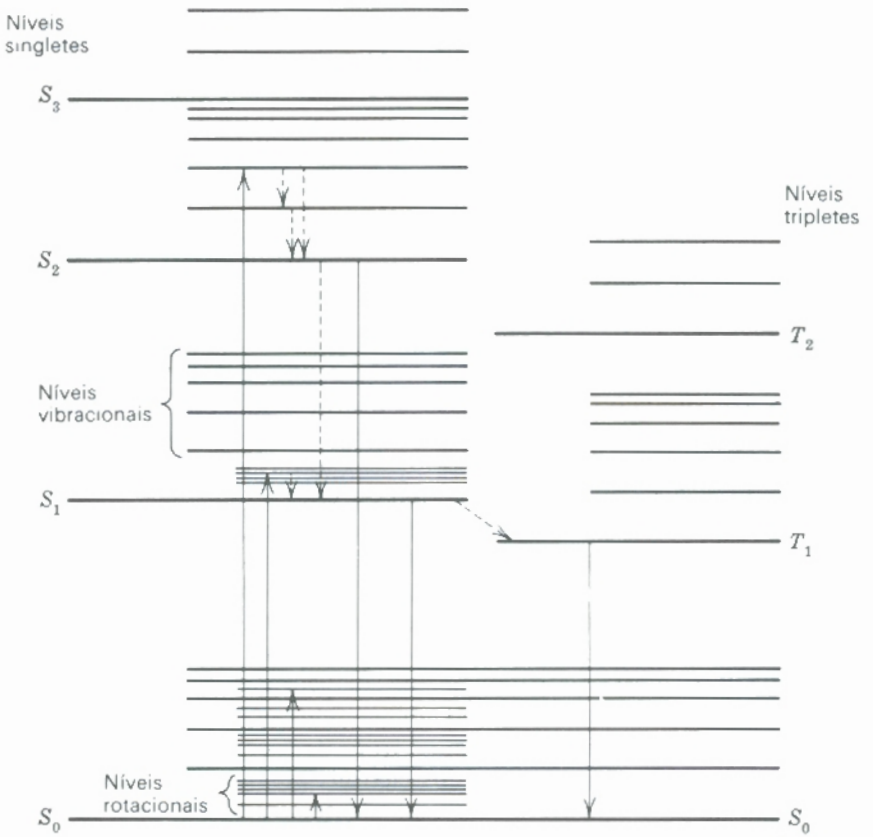

Figura 2.2 — Esquema dos níveis de energia molecular. As setas dirigidas para cima indicam absorção de radiação, as setas dirigidas para baixo, emissão de radiação; setas pontilhadas, degradação não radiante. Os subníveis rotacionais são associados com todos os níveis vibracionais, embora apenas alguns sejam mostrados.

Excelentes discussões sobre esse assunto podem ser encontradas nos livros de Barrow (ref. 1), de Jaffé e Orchin (ref. 6) e outros. Um resumo útil é dado por Jaffé e Miller (ref. 5) no *Journal of Chemical Education*.

ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Transições dentro das moléculas são geralmente estudadas pela absorção seletiva da radiação que as atravessa e, menos freqüentemente, pelos processos de emissão como fluorescência e fosforescência. As transições entre os níveis eletrônicos ocorrem nas regiões do ultravioleta e do visível; aquelas entre os níveis vibracionais dentro do mesmo nível eletrônico, no infravermelho próximo e médio; e aquelas entre níveis rotacionais próximos, nas regiões do infravermelho afastado e de microondas.

As transições eletrônicas envolvem saltos de e para vários subníveis, de modo que o espectro de absorção no ultravioleta sempre consiste de *bandas* devido ao espalhamento da energia dos fótons necessário para excitar moléculas de todos os vários estados vibracionais e rotacionais do nível fundamental a um número relativamente elevado de estados vibracionais e rotacionais dos níveis excitados.

Os espectros de ultravioleta freqüentemente mostram *estrutura fina* correspondente às várias transições possíveis. A estrutura fina é acentuada ou aumentada em detalhes pela realização de observações na fase gasosa em vez de na líquida e também por resfriamento da amostra, por exemplo, com nitrogênio líquido. Essas técnicas especializadas não são geralmente necessárias ao trabalho analítico.

Os espectros de absorção são facilmente medidos em cada região espectral e são de grande utilidade em estudos analíticos, como se tornará amplamente evidente nos capítulos seguintes.

FLUORESCÊNCIA

A energia ganha por uma molécula que absorve um fóton não permanece nela, mas é perdida ou degradada através de vários tipos de mecanismos. Ela pode ser emitida sob a forma de radiação do mesmo comprimento de onda da energia absorvida (*fluorescência ressonante*). De maior importância na química das soluções é o caso onde uma parte da energia é degradada a calor, abaixando a energia da molécula ao nível vibracional e rotacional mais baixo, dentro do mesmo nível eletrônico (singlete). O restante da energia é então irradiado para que a molécula volte ao seu estado fundamental. Esse é o fenômeno da *fluorescência*. A radiação emitida apresenta menor energia por fóton que a radiação excitante e, portanto, possui um maior comprimento de onda.

Muitos compostos orgânicos, e alguns inorgânicos, quando irradiados com luz ultravioleta, apresentam fluorescência no espectro visível. A fluorescência é também importante no campo dos raios X, onde a irradiação de uma amostra com raios X de alta energia constitui um método conveniente de excitar espectros de raios X de baixa freqüência.

FOSFORESCÊNCIA

Em algumas moléculas é possível obter-se uma transição não-radiante a partir de um estado singlete excitado ao correspondente nível triplete, a partir do qual a energia restante é irradiada, enquanto a molécula reverte a seu estado fundamental. Entretanto o estado triplete é metaestável, o que significa que é pequena a probabilidade de a transição voltar ao estado singlete fundamental. Como resultado, a fosforescência pode persistir por um intervalo de tempo mensurável depois que a radiação excitante foi removida; ao contrário do que ocorre com a fluorescência, que não apresenta uma persistência mensurável.

ESPECTROS RAMAN

Um fenômeno que apresenta alguma relação com a fluorescência é o *efeito Raman*. Aqui também a radiação é emitida pela amostra com uma mudança do comprimento de onda da radiação excitante incidente. Mas, enquanto que para excitar uma fluorescência a amostra deve absorver a radiação primária, para produzir o efeito Raman a radiação incidente *não* deve ser absorvida apreciavelmente. A variação do comprimento de onda no efeito Raman é causada pela remoção de energia dos quanta da radiação incidente para levar as moléculas a estados

vibracionais mais elevados. Assim, o quanta emergente pode ser imaginado com sendo o mesmo que entrou, mas com menor energia.

Como os níveis vibracionais são sujeitos às regras quânticas, a variação d energia no efeito Raman também é quantizada e observam-se discretos desloca mentos no comprimento de onda. Ocasionalmente há um deslocamento Rama para maiores energias. Esse efeito é maior para as moléculas que são facilment excitadas, de modo que uma parte relativamente grande delas já possui um excess de energia vibracional em relação ao estado fundamental. Esse excesso de energi pode ser perdido para a radiação no inverso do processo mais comum. As linha assim produzidas no espectro são conhecidas como linhas *anti-Stokes*, em contrast com as linhas *Stokes*, que têm maior comprimento de onda que a fonte excitant

As transições vibracionais podem ser observadas tanto na absorção no infra vermelho como no efeito Raman, mas nem todas as transições possíveis são obser vadas em ambos. Pode se mostrar, pela teoria da mecânica quântica, que a abso ção no infravermelho resultará apenas das vibrações que são acompanhadas po uma variação no *momento dipolar* da molécula, isto é, onde os centros de carg positiva são deslocados um em relação ao outro em vários graus de acordo com vibração da molécula. Por outro lado, apenas modos vibracionais que causam um variação na *polarizibilidade* são visíveis na espectroscopia Raman. Polarizibilidad pode ser definida como a capacidade de uma molécula se deformar por um camp elétrico, separando temporariamente os centros das cargas positiva e negativ

Assim, para um estudo de estrutura molecular, as técnicas Raman e infrave melho se suplementam mutuamente; para fins analíticos, a escolha pode depend de fatores como conveniência e disponibilidade de equipamento.

REFRAÇÃO

Voltemos agora aos fenômenos atômicos e moleculares para tratar dos fenômeno referentes à interação da matéria com a radiação.

O *índice de refração* é uma importante propriedade da maior parte da matéri É definido como a razão da velocidade da radiação de determinada freqüênci no vácuo e em outro meio. A variação do índice de refração de uma substância em função do comprimento de onda é chamada *dispersão refrativa* ou simplesment *dispersão*. A dispersão de uma substância através do espectro eletromagnétic está intimamente relacionada com o grau de radiação absorvida. Em regiões d alta freqüência, o índice de refração diminui com o aumento do comprimento d onda (não linearmente); em regiões de alta absorbância é difícil medir o índic com precisão, mas deve apresentar um aumento brusco com o aumento do com primento de onda. A Fig. 2.3 mostra esquematicamente o espectro de absorçã e a curva de dispersão* de uma substância que é transparente a radiações visíve A forma da curva de dispersão em regiões de transparência é uma propriedad importante, especialmente para os sólidos, porque é essa curva que governa planejamento de lentes e prismas.

*A existência de índices de refração menores que a unidade em partes dessa curva sugere valor de velocidades de radiação maiores que o valor no vácuo, violando a teoria da relatividade. Na ve dade isso se deve a uma diferença na definição de velocidade. Veja Jenkins e White (ref. 7), p. 477.

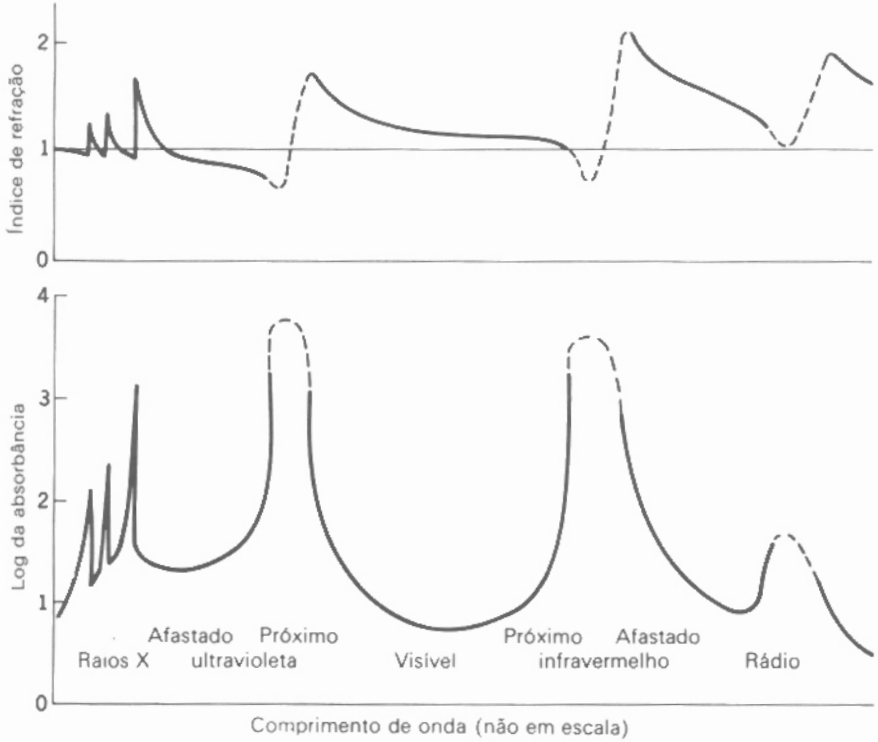

Figura 2.3 – Índice de refração e absorbância como funções de comprimento de onda para todo o espectro eletromagnético. Esquema para uma substância hipotética [Seção superior segundo Jenkins e White (ref. 7)]

POLARIZAÇÃO E ATIVIDADE ÓPTICA

Ainda uma outra propriedade algumas vezes mostrada pela matéria é a sua capacidade para polarizar a luz. Um feixe de radiação normal pode ser imaginado como um feixe de ondas com seu movimento vibratório distribuído sobre uma série de planos, cada um deles incluindo a linha de propagação. A Fig. 2.4*a*) mostra um corte da seção desse raio que se propaga em direção perpendicular ao plano do papel. Se esse feixe de luz passa através de um componente chamado *polarizador*, cada onda separada do feixe, por exemplo, aquela que vibra ao longo do vetor AOA′ (Fig. 2.4*b*), é desdobrada em seus componentes **BOB′** e **COC′** nas direções dos eixos ortogonais *X* e *Y* característicos do polarizador. O material polarizante tem a propriedade de eliminar um desses componentes da vibração (por exemplo COC′) e a de deixar atravessar o outro (**BOB′**). Assim, o feixe emergente consiste de vibrações em um único plano (Fig. 2.4*c*) e se chama *plano-polarizado*.

Um segundo polarizador (chamado *analisador*) atravessando o feixe deixará passar, analogamente, apenas o componente da luz vibrando paralelamente ao seu eixo. Como o feixe é sempre polarizado, em uma determinada posição praticamente passará toda a radiação, mas, girando o analisador de um ângulo de 90°, nada passará. Isso é mostrado na Fig. 2.5; a radiação de uma lâmpada, tornada paralela por uma lente colimadora, passa através do polarizador *A*, que tem seu

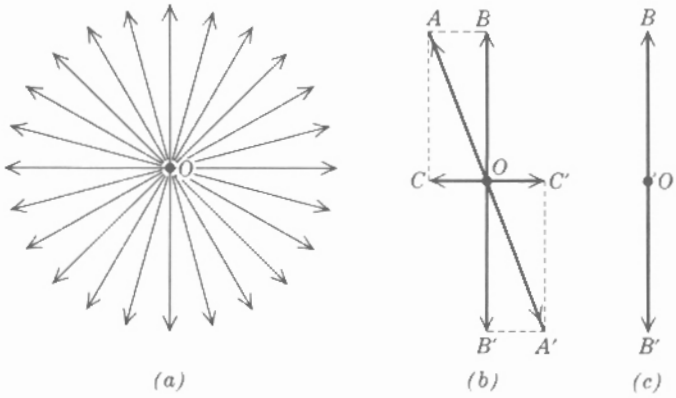

Figura 2.4 – Vetores de vibração em uma radiação eletromagnética comum e plano-polarizada

eixo vertical. O analisador *B*, também com um eixo vertical, não tem nenhum efeito posterior sobre o feixe, mas *C*, com seu eixo orientado horizontalmente, reduz a luminosidade a zero. Se *C* for girado em seu próprio plano, a potência da radiação transmitida variará de acordo com o seno do ângulo. Dois polarizadores colocados em série dizem-se *cruzados*, se seus eixos são mutuamente perpendiculares. Um feixe de radiação pode possuir qualquer grau de plano-polarização desde zero (simetria completa) até 100% (polarização completa).

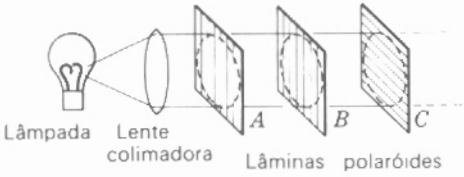

Figura 2.5 – Plano-polarização da energia radiante

A polarização é importante em química devido à capacidade mostrada por alguns cristais e líquidos de girarem o plano da luz polarizada que os atravessa. Essa propriedade é conhecida como *atividade óptica*. Sua variação com o comprimento de onda é chamada *dispersão rotatória* e se relaciona a regiões de absorção da mesma maneira que a dispersão refrativa.

Um número de substâncias cristalinas transparentes mostra um fenômeno chamado *dupla refração* ou *birrefringência*, que consiste no fato de que, quando um feixe de luz passa pelo cristal, é desdobrado em dois feixes de igual intensidade, que diferem entre si de um pequeno ângulo. Os dois feixes são plano-polarizados a 90° um do outro. Esse efeito de grande valor na identificação e estudos de cristais é também importante pois permite o planejamento de dispositivos úteis na obtenção e medida da luz polarizada.

Vários componentes ópticos podem servir como polarizadores. Uma classe de polarizadores consiste em prismas construídos de cristais birrefringentes, especialmente quartzo ou calcita, cortados em determinada direção em relação a seus eixos ópticos e usados aos pares, tanto em contato como com um espaço de ar entre eles. Cada tipo de prisma duplo pode decompor um feixe de radiação não-polarizada nos componentes polarizados, *X* e *Y*. Aqueles prismas onde estamos interessados

são planejados de modo a deixarem passar um componente quase sem desviá-lo, enquanto dirigem o outro para fora do eixo óptico do sistema. Essa associação de prismas geralmente recebe o nome de seus inventores; o mais conhecido é o de Nicol, mas os de Glan-Thompson e o de Rochon são algo superiores para uso em instrumentos. Para detalhes veja qualquer texto de óptica.

Outro tipo de polarizador depende dos efeitos combinados de miríades de cristais submicroscópicos embebidos em uma película de um material plástico. Aplica-se uma pressão durante a manufatura de modo que todos os pequenos cristais alinhem-se com seus eixos paralelos. O *polaróide* é o exemplo mais conhecido; é muito mais barato que um prisma de cristal, especialmente quando é necessária uma grande área, mas não se pode esperar que ele seja opticamente tão perfeito.

Os conceitos de radiações polarizadas circular e elipticamente serão considerados no Cap. 10.

FONTES PRÁTICAS DE RADIAÇÃO

De um ponto de vista puramente físico é conveniente classificar as fontes de acordo com o fato de elas produzirem espectros contínuos ou descontínuos.

Fontes contínuas (algumas vezes chamadas fontes "brancas") emitem radiações em uma larga faixa de comprimentos de onda. Elas são utilizadas no estudo dos espectros de absorção e como fontes de iluminação em outros campos como microscopia e turbidimetria.

As fontes mais comuns de radiações contínuas baseiam-se na incandescência. Qualquer substância a uma temperatura acima do zero absoluto emite radiação. A teoria dessa emissão térmica foi bastante desenvolvida em termos de um emissor ideal chamado *corpo negro*. A Fig. 2.6 mostra a maneira como é distribuída a radiação do corpo negro em função do comprimento de onda em várias temperaturas (ref. 7). Observar que o comprimento de onda correspondente à energia máxima se desloca para maiores energias e menores comprimentos de onda à medida que a temperatura se eleva. Isso significa que as fontes incandescentes são bem práticas no infravermelho e visível, mas devem ser operadas a temperaturas inconvenientemente elevadas para uma cobertura apreciável do ultravioleta.

As substâncias reais podem divergir bastante das curvas do corpo negro, pois podem apresentar menor emissão em algumas regiões de comprimento de onda para uma dada temperatura. Essas são algumas vezes chamadas "corpos cinzentos".

Na região do infravermelho, de maior importância analítica, o *filamento de Nernst* é a fonte contínua de maior uso. Consiste em uma haste ou tubo oco, de aproximadamente 2 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro, obtido por sinterização de óxidos de elementos, tais como cério, zircônio, tório e ítrio. É mantido a alta temperatura por aquecimento elétrico e pode ser operado no ar, pois não é oxidável. Outra fonte, o Globar, é uma haste de carbeto de silício de dimensões um pouco maiores que as do filamento de Nernst. Apesar de operar-se com o Globar a temperaturas mais baixas (para evitar oxidação), ele deve ser resfriado com água devido à tendência de superaquecimento nos terminais. Apresenta maior emissão que o filamento de Nernst a comprimentos de onda maiores que cerca de 30μ. Uma

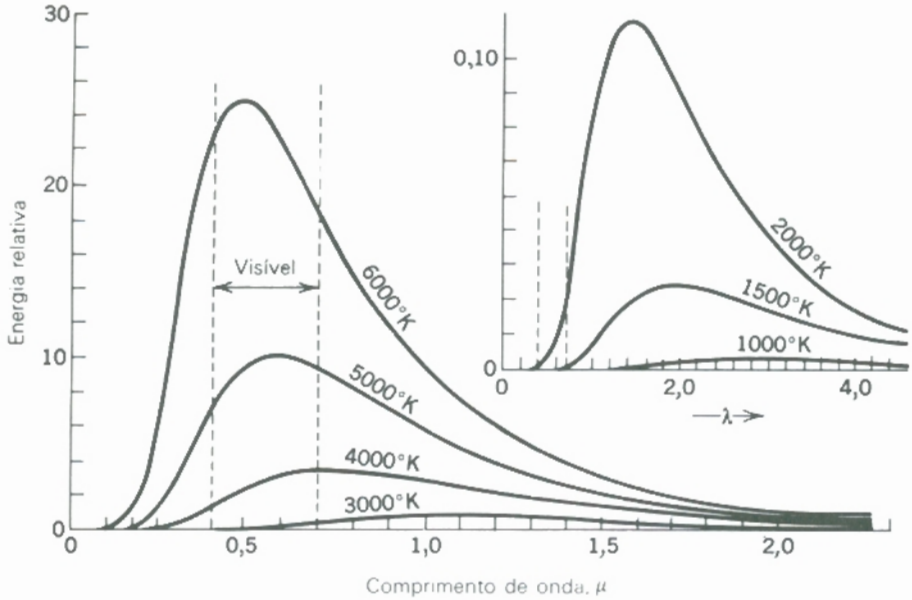

Figura 2.6 – Radiação de um corpo negro em função da temperatura (Adaptado de Jenkins e White (ref. 7) p. 432)

simples espiral de fio de *nicrômio* pode ser usada como uma fonte de infravermelho, se o intervalo de comprimento de onda e intensidade necessários não forem muito grandes.

Para as regiões do infravermelho próximo e do visível, usa-se, invariavelmente, uma lâmpada de filamento de *tungstênio* em bulbo de vidro ou sílica. Pode-se aumentar sua duração a altas temperaturas pela inclusão de uma pequena pressão de vapor de iodo, a lâmpada de *quartzo-iodo*. Aparentemente, o iodo reage com o tungstênio vaporizado para formar um composto volátil, o qual é pirolisado quando entra em contato com o filamento quente, redepositando os átomos de tungstênio no filamento, em vez de deixar que se acumulem nas paredes frias do bulbo.

Para uma fonte contínua no ultravioleta, pode-se recorrer a uma *descarga em gás* à pressão relativamente alta. Uma descarga elétrica através de um gás produz um espectro de linha típico. Em baixas pressões cada "linha" aproxima-se de um único comprimento de onda, mas à medida que se aumenta a pressão, as linhas se alargam proporcionalmente. A pressões suficientemente elevadas, as linhas próximas unem-se e resulta um espectro contínuo. A pressão necessária para um determinado grau de alargamento depende de uma maneira complexa da massa molecular do gás. Os espectros contínuos podem ser obtidos através de descargas em vários gases, por exemplo, em *xenônio* a várias atmosferas e em vapor de *mercúrio* a pressões que podem ser superiores a 100 atmosferas. São muito úteis as descargas contínuas no *hidrogênio* e *deutério*, a uma pressão vizinha de 10 torr, que ocorrem devido à completa dissociação desses gases na voltagem aplicada. Os elétrons estão continuamente caindo de várias distâncias "infinitas" em qualquer nível de energia atômica ou molecular, resultando um espectro contínuo com um

limite definido de interrupção para maiores comprimentos de onda e com considerável superposição de estrutura fina (ref. 11).

Todas essas fontes gasosas são utilizáveis, desde o ultravioleta (a partir de 160 nm para uma lâmpada de hidrogênio especialmente processada) até o infravermelho próximo (ao redor de 3,5μ para o xenônio), apesar de nenhuma lâmpada sozinha cobrir essa larga faixa. Uma das fontes mais intensas é a lâmpada de mercúrio com capilar de quartzo, à alta pressão, sendo, porém, raramente escolhida para instrumentos analíticos, pois requer resfriamento com água, o que é um inconveniente. Uma lâmpada de mercúrio, menos poderosa, que não exige resfriamento forçado, é útil numa faixa quase tão larga quanto essa.

A lâmpada de xenônio é, a seguir, a mais intensa e cobre a faixa espectral mais ampla, exige uma fonte especial de alimentação (assim como a lâmpada de mercúrio) e é relativamente cara. A lâmpada de arco de hidrogênio é vantajosa no uso e relativamente barata, mas sua saída contínua não se estende a comprimentos de onda mais elevados que cerca de 375 nm. A lâmpada de deutério abrange o mesmo intervalo que a de hidrogênio, produz maior intensidade, tem vida mais longa e custa o dobro.

Na região dos raios X, a radiação resulta do bombardeamento de um alvo geralmente por um feixe de elétrons. A interação entre os elétrons projéteis e os elétrons atômicos do alvo produz um espectro contínuo, pois os elétrons que chegam têm sua velocidade diminuida gradativamente por interações sucessivas. A desaceleração dessas partículas carregadas origina uma radiação caracterizada por uma banda espectral alargada com um comprimento de onda definido correspondente à energia máxima dos elétrons do feixe. Os espectros contínuos de raios X sempre mostram um número de linhas de emissão estreitas superpostas entre si resultante da queda dos elétrons atômicos excitados aos níveis fundamentais.

Do outro lado do espectro, nas regiões de microondas e de rádio, não há mecanismo conveniente para produzir simultaneamente uma série contínua de radiações. Esse inconveniente é mais do que superado pela vantagem de "varrer" toda a região de comprimento de onda por meio de um oscilador eletrônico de freqüência variável. As técnicas são tão diferentes das usadas em outras partes do espectro eletromagnético que não serão discutidas neste capítulo introdutório.

FONTES DE LINHAS

Fontes produzindo comprimentos de onda discretos são necessárias para algumas aplicações instrumentais. Nas regiões do ultravioleta e do visível, pode-se obter facilmente um espectro de linha a partir de uma descarga em arco em um gás contendo espécies monoatômicas neutras ou iônicas tais como um vapor metálico ou um gás nobre. A excitação pode ser térmica, como em uma chama, bem como elétrica, em um arco ou faísca. Podem-se encontrar elementos que forneçam linhas espaçadas através da maior parte das regiões do visível e do ultravioleta.

Linhas de emissão no infravermelho características podem ser obtidas a partir de gases poliatômicos aquecidos. Já foi mencionado o espectro de linha de raios X.

Um tipo especial de fonte de linha no visível e ultravioleta é a lâmpada de cátodo oco. Esse dispositivo é enchido com um gás nobre à pressão de poucos torr a fim de manter uma descarga de arco. O cátodo tem a forma de um cilindro oco,

fechado em uma extremidade, fora da qual se obtém a radiação. O ânodo é um fio reto ao lado do cátodo. O cátodo é feito (ou revestido) com o metal cujas linhas espectrais se desejam obter. A energia do arco causa ejeção dos átomos metálicos da superfície pelo processo de "espirramento". São esses átomos ejetados que se tornam excitados e emitem seus espectros característicos. Se o potencial for mantido suficientemente baixo, apenas a radiação de ressonância será emitida com intensidade apreciável.

LASERS

Um *laser** é uma fonte de radiação monocromática altamente especializada, principalmente nas regiões do vermelho e infravermelho. O primeiro exemplo, descrito em 1960, e ainda hoje um dos melhores, consiste numa haste de rubi (Al_2O_3 com Cr_2O_3 em menor quantidade) mecânica e cuidadosamente feita, com extremidades paralelas precisas. Uma extremidade é prateada, de modo que toda luz vinda do interior do cristal seja refletida. A outra extremidade é coberta com uma fina camada de prata de modo que só uma fração (tipicamente, de 80 a 90%) da luz incidente seja refletida. Quando a haste é submetida a um intenso clarão de luz como, por exemplo, o de uma lâmpada de xenônio (Fig. 2.7), a quase totalidade dos átomos de crômio se tornam excitados e muitos deles imediatamente caem em um nível de energia metaestável (veja acima a discussão sobre fosforescência). Então, os primeiros elétrons, que voltaram do nível metaestável ao estado fundamental, irradiam fótons do correspondente comprimento de onda, 694,3 nm. Parte dessa luz é dirigida paralelamente ao eixo da haste e é refletida para trás e para frente muitas vezes. A ação *laser* resulta da presença dessa energia radiante na freqüência exatamente requerida, *estimulando* a emissão pelos átomos de crômio metaestável restantes, de modo que o fluxo radiante cresça rapidamente. Em cada reflexão escapa alguma luz da extremidade parcialmente prateada, constituindo a saída do dispositivo. A ação é tão eficiente que é emitida uma grande pulsação de luz monocromática em um período de 0,5 ms. A potência em cada pulsação pode atingir o nível de megawatt.

Os *lasers* podem ser construídos com outras substâncias sólidas ativas, especialmente com óxido de neodímio e com alguns líquidos e gases. Os *lasers* de gases são tornados energéticos por uma descarga elétrica de alta voltagem no gás, eliminando a necessidade de uma fonte externa de luz. Eles podem ser construídos

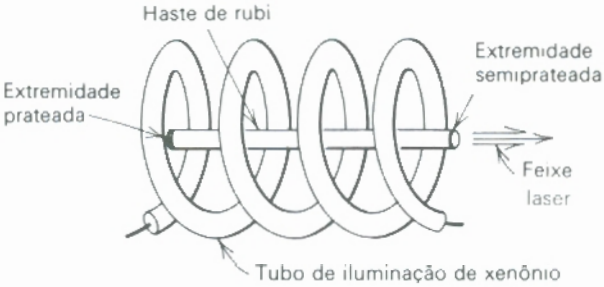

Figura 2.7 — *Laser* de rubi, esquemático; o mais simples entre vários tipos.

*N. do T. — *Laser* é a abreviação de *light amplification through stimulated emission of radiation*, ou seja, amplificação da luz através de emissão estimulada de radiação.

de modo a emitirem luz continuamente bem como em pulsações, essa luz é mais próxima da monocromática, mas com menor potência que com um *laser* de rubi.

A luz de um *laser* tem várias propriedades particulares. É altamente monocromática, embora possa ser produzida apenas um número relativamente pequeno de comprimentos de onda discretos. A luz emitida é *coerente*, o que significa que as ondas originadas por todos os átomos da substância emissora estão em fase entre si (o que não é verdadeiro para as fontes de luz convencionais). Em parte, como conseqüência da coerência, o feixe de radiação *laser* colimado mostra pouquíssima tendência a dispersar-se (perder a colimação) à medida que se propaga. Isso permite a concentração de uma grande quantidade de energia em um pequeno alvo, mesmo a distância considerável.

A importância dos *lasers* para fins analíticos baseia-se no alto grau de monocromaticidade e nos elevados níveis de potência que podem ser alcançados. Os *lasers* encontram aplicações como fonte de aquecimento localizado, como excitadores na espectroscopia Raman, como fonte de iluminação em interferometria de precisão, etc.

SELEÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA

No estudo dos espectros de absorção e análises absorciométricas, geralmente é necessário usar uma estreita banda de comprimentos de onda. Em alguns casos, uma fonte de linhas fornece a estreita banda desejada, mas mais freqüentemente é aconselhável iniciar com uma radiação de fonte contínua e escolher uma banda de comprimento de onda da mesma. Esse procedimento resulta em uma maior flexibilidade que a que seria produzida pela fonte de linhas, pois a banda escolhida pode ser tomada em qualquer posição desejada no intervalo coberto pela fonte.

Há dois métodos básicos para a seleção de comprimentos de onda: 1) o uso de filtros e 2) a dispersão geométrica por meio de um prisma ou de uma rede de difração.

FILTROS

Um filtro é um dispositivo que transmitirá radiações de alguns comprimentos de onda, mas que absorvem total ou parcialmente outros comprimentos de onda. Os filtros usados na região do visível são geralmente de vidro colorido. Pode-se usar gelatina colorida ou materiais semelhantes, menos duráveis, embora sejam mais baratos. Dispõe-se de um grande número de filtros de vidro uniformemente espaçados na região do visível. A Fig. 2.8 mostra as curvas de transmissão de uma série de filtros produzidos pela Corning Glass Works.

Também constroem-se filtros baseados no princípio de interferência. A Fig. 2.9 mostra o corte de um *filtro de interferência*. Esse dispositivo consiste em uma camada de material transparente como fluoreto de magnésio, que é coberto em cada lado por uma delgada película de prata. Cada película de prata reflete ao redor da metade e transmite a outra metade de qualquer radiação que a atinja. Parte da radiação incidente é refletida repetidamente pelas camadas de prata, mas em cada reflexão uma parte é transmitida para fora. Os vários raios emergentes para a direita reforçam mutuamente aqueles comprimentos de onda que são múltiplos exatamente *inteiros* das distâncias que separam as películas de prata. Para outros

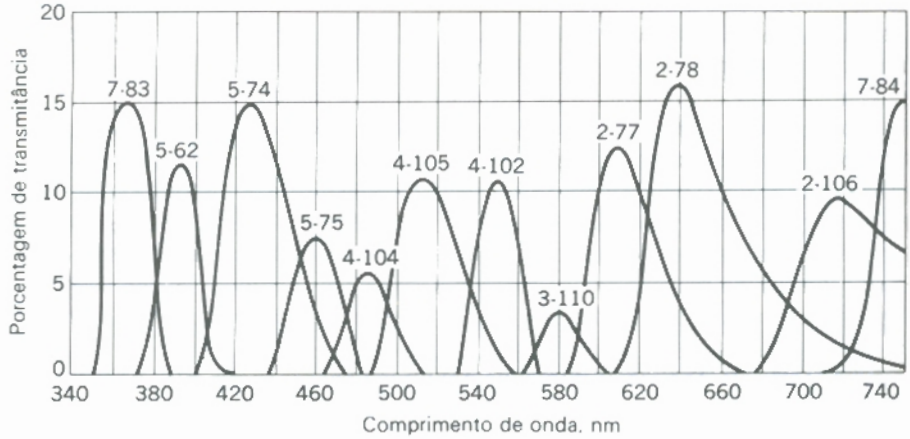

Figura 2.8 – Espectros de transmissão de alguns filtros de vidro (Corning Glass Works, Corning, N.Y.)

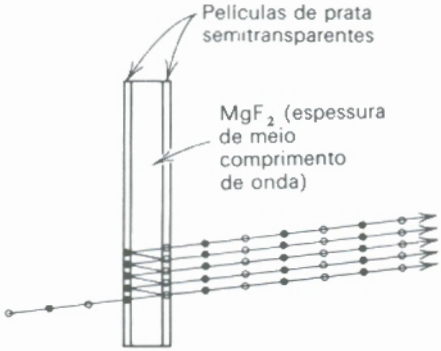

Figura 2.9 – Filtro de interferência, esquemático. Os círculos abertos representam cristas; os pretos, depressões de onda da radiação

comprimentos de onda, os feixes interferem destrutivamente de modo que não passa energia. Em um filtro de interferência comercial as camadas mostradas na figura são comprimidas entre duas placas transparentes. A Fig. 2.10 mostra as curvas de transmissão para alguns filtros de interferência. O comprimento de onda de bandas isoladas é bem mais estreito e os picos de transmitância são muito maiores que no caso dos filtros de vidro colorido.

São acessíveis filtros de um ou de outro tipo, sozinhos ou combinados, que permitem seleção de bandas de comprimento de onda em quase toda a região do espectro, desde os raios X até o infravermelho.

MONOCROMATIZADORES

Um monocromatizador é um dispositivo que permite isolar uma banda de comprimentos de onda, geralmente muito mais estreita que a obtida por um filtro. A diferença mais significativa entre os dois é que a localização da banda escolhida pode ser variada em um intervalo comparativamente grande do espectro com um monocromatizador, enquanto que um filtro permite apenas uma variação espectral pequena, se houver alguma.

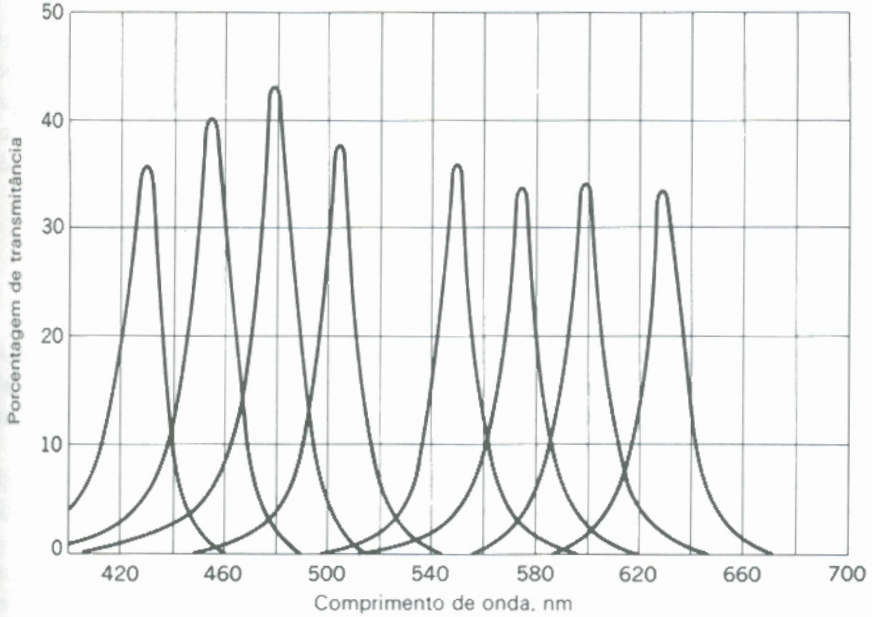

Figura 2.10 – Espectros de transmissão de alguns filtros de interferência (Bausch & Lomb. Inc., Rochester, N. Y.)

O monocromatizador é formado por um elemento de dispersão (um prisma ou uma rede de difração) junto com duas fendas estreitas que servem como aberturas de entrada e saída da radiação. A fenda da entrada define um feixe estreito da radiação que incide no elemento dispersante. A ação desse componente consiste em desviar um feixe de um ângulo que depende do comprimento de onda e "abrir em forma de leque" o feixe, como se mostra na Fig. 2.11, para os casos mais simples na região do visível. Uma fenda de saída pode ser colocada em posição tal que, em cada ponto do espectro, deixa passar uma banda estreita de comprimentos de onda. (Um monocromatizador prático geralmente requer lentes ou espelhos, ou ambos, inerentes à sua função principal).

Quanto mais estreita for a fenda de saída e quanto mais distante estiver localizada do prisma ou da rede, melhor será a resolução dos comprimentos de onda. Mesmo com uma fenda bem estreita, próxima de uma largura nula, o feixe emer-

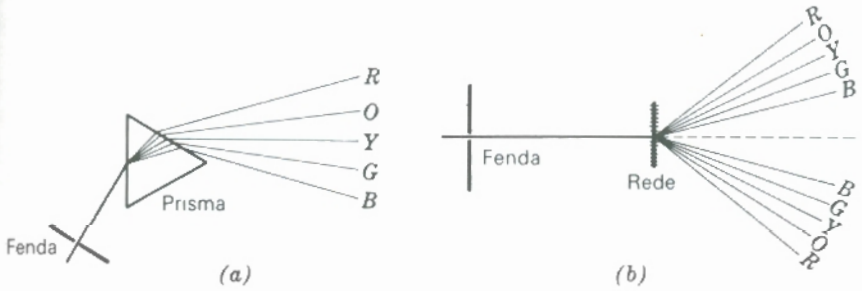

Figura 2.11 – Dispersão da luz branca por (*a*) um prisma e (*b*) uma rede de transmissão

gente terá uma largura definida e além disso, uma série de máximos de menor importância de cada lado, produzidos por difração. Isso torna necessário estabelecer um critério arbitrário para medir a separação de dois comprimentos de onda próximos, o que foi feito alguns anos atrás por Lord Rayleigh. De acôrdo com o critério de Rayleigh, dois comprimentos de onda diferindo de $\Delta\lambda$ dizem-se resolvidos quando o máximo central de um coincide com o primeiro mínimo de outro. O *poder de resolução* do monocromatizador é, portanto, definido como:

$$R = \lambda/\Delta\lambda$$

onde λ é a média dos dois comprimentos de onda.

Um *espectrógrafo* é um instrumento semelhante a um monocromatizador sem a fenda de saída. Um filme ou chapa fotográfica é montado de modo que comprimentos de onda sucessivos sejam focalizados em pontos sucessivos. Assim, uma região espectral inteira pode ser fotografada simultaneamente.

Um *espectrofotômetro* é um instrumento formado por uma fonte de radiação contínua, um monocromatizador e um detector, tal como uma cela fotelétrica adequada para observar e medir um espectro de absorção.

Com exceção da fonte e da câmara ou do detector fotelétrico, os problemas de planejamento são os mesmos para o monocromatizador, o espectrógrafo e o espectrofotômetro; assim, é conveniente discuti-los em conjunto.

DISPERSÃO POR PRISMAS

Os prismas são elementos dispersantes convenientes entre o ultravioleta próximo e as regiões do infravermelho médio, mas não são geralmente aplicáveis em outras regiões. Em princípio, qualquer meio transparente pode ser usado para constituir um prisma, mas sua utilidade é determinada por sua *dispersão*, isto é, a relação da variação de seus índices de refração com o comprimento de onda.

No ultravioleta, os únicos materiais sólidos geralmente úteis, com transparência e dispersão adequadas, são sílica e alumina*. A *sílica* pode ser usada tanto como quartzo como em forma vítrea, freqüentemente chamada "quartzo fundido". A *alumina* é usada em forma de safira artificial. Todos eles transmitem livremente desde 200 nm no ultravioleta, aproximadamente, até mais ou menos 4μ no infravermelho. A maior parte da sílica vítrea é inferior em qualidades ópticas ao melhor quartzo ou safira, mas é consideravelmente menos dispendiosa. Nos últimos anos foi feito progresso no aperfeiçoamento da transmissão da sílica, tanto no ultravioleta afastado como no infravermelho, apesar de, aparentemente, ambos os objetivos não terem sido conseguidos nas mesmas amostras.

Na região do visível, a sílica e a safira são inferiores a vidros ópticos em relação à dispersão. No trabalho em infravermelho abaixo de cerca de 3μ, os prismas são geralmente feitos de sais de haletos de metais alcalinos, como NaCl, KBr ou CsBr. (Outras substâncias transmissoras no infravermelho serão consideradas no Cap. 5.) O prisma monocromatizador, que é conceitualmente mais simples, baseia-se em um prisma de 60° com duas lentes, como na Fig. 2.12. A radiação entra pela

*Alguns cristais iônicos, como NaCl, também mostram essas propriedades no ultravioleta, mas são raramente usados nessa região. Uma desvantagem é que a intensa irradiação ultravioleta tende a produzir centros de cor no cristal do sal, reduzindo assim sua transparência com o tempo.

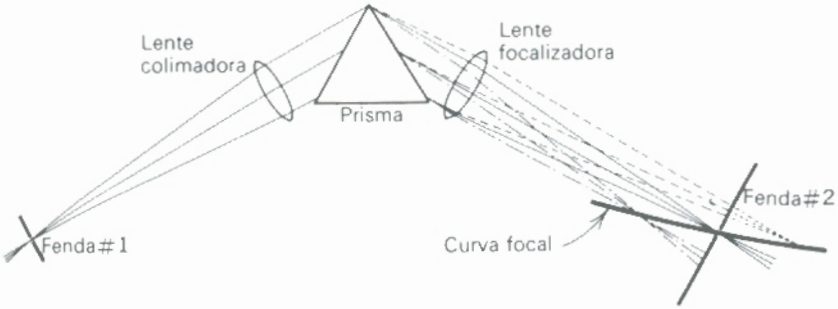

Figura 2.12 – Prisma monocromatizador simples de 60° ou espectrógrafo

fenda n.° 1, e é tornada paralela por uma lente colimadora, incidindo em ângulo oblíquo sobre uma das faces do prisma. A radiação dispersa emergente do prisma é focalizada por uma segunda lente, de maneira a centrar o comprimento de onda desejado na fenda de saída. Devido ao fato de a lente não ser acromática, comprimentos de onda sucessivos são focalizados a distâncias diferentes. O foco dos focos é chamado *curva focal*. Para mudar o comprimento de onda, a fenda pode ser movida ao longo da curva focal, mas normalmente a lente focalizadora e a fenda de saída são montadas em um braço que gira como uma unidade ao redor de um pivô debaixo do centro do prisma. Se esse instrumento deve ser usado como um espectrógrafo, a chapa fotográfica deve situar-se ao longo da curva focal.

Uma complicação aparece quando esse tipo de sistema óptico é planejado para a região do ultravioleta, devido à natureza peculiar do quartzo cristalino*. O quartzo não é apenas duplamente refringente, é também òpticamente ativo. Isso significa que um feixe de luz, passando através do quartzo, é desdobrado em dois feixes, situação intolerável em elementos ópticos de precisão, como lentes e prismas.

É possivel superar essa dificuldade pelo uso criterioso das formas dextro e levorotatórias do quartzo, de modo que os efeitos rotatórios das duas formas se cancelem. Historicamente, Cornu resolveu o problema por meio de um prisma de 60° composto de duas metades de 30°, uma de cada tipo de quartzo. Mais significativa, como se verificou posteriormente, foi a invenção da montagem de Littrow para uma combinação de prisma e espelho. No planejamento de Littrow para um espectrógrafo (Fig. 2.13), a radiação penetrando através da fenda é colimada por uma lente de quartzo, depois é dispersada por um prisma de quartzo de 30° com o verso espelhado. Os raios dispersos são focalizados pela mesma lente de quartzo sobre uma chapa fotográfica, que é inclinada e ligeiramente curvada para seguir a curva focal. A passagem da radiação através da mesma óptica de quartzo, primeiro em uma direção e depois em outra, elimina todas as dificuldades devidas à polarização.

Os espectrógrafos com prisma de Littrow são raramente contruidos agora, apesar de alguns ainda estarem em uso, mas a contribuição desse planejamento foi grande porque a mesma montagem, ou pequenas variações dela, mostrou-se extremamente útil não apenas com quartzo mas também com materiais isotrópicos,

*De modo semelhante, mas não idêntico, essas considerações se aplicam à safira, que é altamente birefringente, mas que é raramente usada em sistemas ópticos complexos.

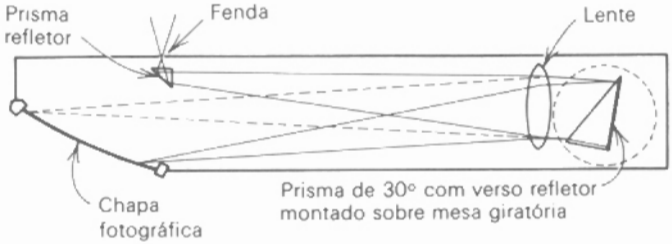

Figura 2.13 – Espectrógrafo de prisma de montagem de Littrow, esquemático. O prisma é montad sobre uma mesa que pode ser girada a fim de ajustar o intervalo de comprimento de onda na chapa fo tográfica

como os prismas de cloreto de sódio usados no infravermelho. A montagem d Littrow é também um excelente dispositivo para ser usado com uma rede de re flexão plana, o que será discutido na próxima seção.

Vários outros tipos de prismas são usados ocasionalmente quando se desejam características particulares, como desvio constante, desvio nulo e autocolimação Alguns são muito engenhosos. Para detalhes, o estudante deve dirigir-se a qualque livro-texto sobre espectroscopia.

DISPERSÃO POR REDES

Observou-se que um feixe de radiação monocromática, ao passar através de um placa transparente que possui um grande número de linhas paralelas bem fina riscadas sobre ela, origina vários feixes. Um deles continua em linha reta para frente, como se a placa não estivesse riscada. Os outros feixes, como indica a Fig 2.11*b*), são desviados dessa direção para a frente em ângulos que dependem d distância entre as linhas riscadas e do comprimento de onda da radiação. Isso pod ser explicado admitindo-se que cada porção clara entre as linhas, quando iluminada por trás, age como se ela mesma fosse uma fonte de radiação que emana a parti dela em todas as direções (princípio de Huygens). Contudo, os raios vindos dess numerosas fontes secundárias serão destruídas por interferência em várias direçõe Apenas nos ângulos onde a geometria é correta, os feixes se reforçam uns aos outro A Fig. 2.14 mostra um dos possíveis feixes desviados. O ângulo de desvio é θ, diferença no comprimento do percurso dos feixes de áreas transparentes sucessiva é a, e a distância entre os centros de linhas adjacentes (distância da rede) é d. Assim $a = d \operatorname{sen} \theta$. Os diversos pequenos feixes reforçam-se uns aos outros apenas quand a diferença no comprimento do percurso é igual a um número inteiro de compr mentos de onda da radiação. Isso fornece a relação fundamental chamada *equa ção de rede:*

$$n\lambda = d \operatorname{sen} \theta \qquad (2-$$

onde n é qualquer número inteiro, 0, 1, 2, 3, . . . , chamado *ordem*, e λ é o compr mento de onda.

Segue-se da Eq. (2-3) que, se um feixe de radiação policromática passar pe rede, será aberto em leque em uma série de espectros simetricamente localizad em cada lado da perpendicular à rede. De cada lado haverá um espectro corre pondente a cada um dos primeiros valores de n. A equação também mostra qu

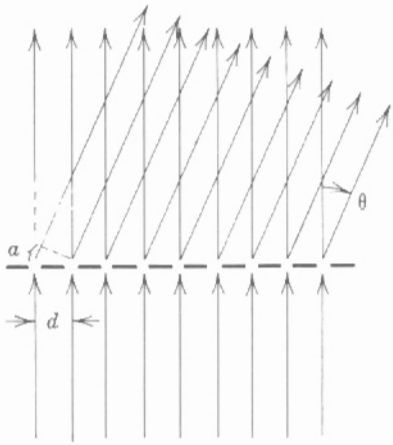

Figura 2.14 – Difração em uma rede plana

para um ângulo particular θ, haverá vários comprimentos de onda para os quais o valor de $n\lambda$ é o mesmo. Por exemplo, uma rede com 2.000 linhas por cm (espaço da rede $d = 1/_{2\,000} = 5 \times 10^{-4}$ cm) desviará de um ângulo $\theta = 6{,}00°$ a radiação daqueles comprimentos de onda dados por

$$\lambda = \frac{d \operatorname{sen} \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(\operatorname{sen} 6{,}00°)}{n}$$

$$= \frac{(5 \times 10^{-4})(0{,}1045)}{n} = \frac{0{,}5225 \times 10^{-4}}{n} \text{ cm} = \frac{522{,}5}{n} \text{ nm}$$

Os comprimentos de onda reais correspondentes a ordens sucessivas desse ângulo serão:

Ordem n	1	2	3	4	···
Comprimento de onda λ, nm	522,5	261,2	174,2	130,6	···

Essa relação é mostrada no diagrama da Fig. 2.15, que dá comprimentos de onda selecionados para as primeiras quatro ordens de um lado da perpendicular.

O fato de as ordens sucessivas do espectro se superporem poderia ser considerado como uma grande desvantagem, mas na prática causa pouco problema. Se o espectro deve ser observado visualmente, o problema não existirá, desde que as regiões visíveis (400 a 750 nm) das várias ordens não se superponham. Se o espectro deve ser registrado fotograficamente, a sensibilidade espectral da chapa limitará o grau de superposição, mas se pode encontrar ainda alguma superposição. A superposição pode ser reduzida ou eliminada colocando adiante da rede um prisma auxiliar de pequeno desvio, chamado *prisma dianteiro* ou *classificador de ordem*, ou pelo uso de filtros absorventes que removem uma região do espectro enquanto deixam passar outra.

A rede discutida acima é do tipo conhecido como *rede de transmissão* plana. Em instrumentos práticos que não sejam pequenos e manuais, são mais comuns as *redes de reflexão*. Nessas, as linhas são gravadas na superfície de um espelho, que tanto pode ser uma chapa de metal polido como uma placa de vidro onde se depositou uma fina película metálica.

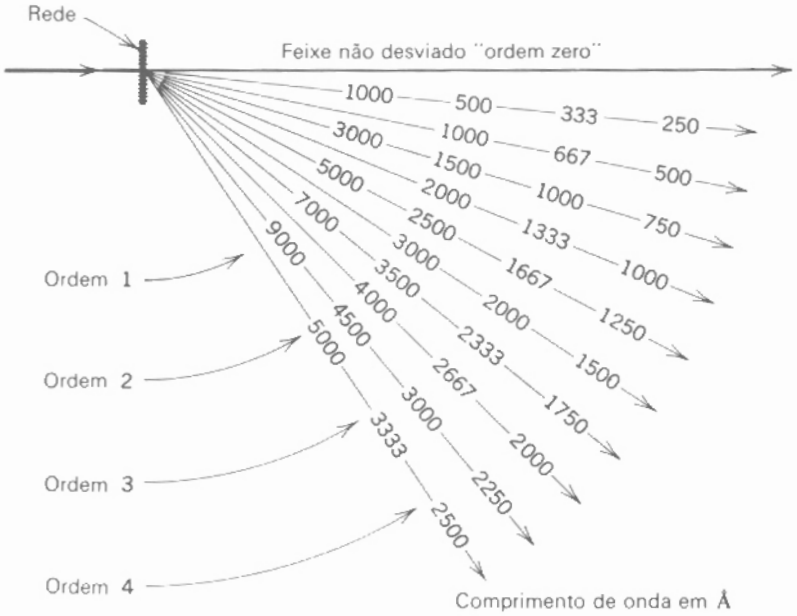

Figura 2.15 – Ordens de superposição em um espectro de rede

É possivel riscar uma rede de modo a dirigir uma fração máxima de energi radiante naqueles comprimentos de onda que são difratados a um ângulo esco lhido. Isso se consegue riscando com um diamante de formato especial, colocad em um ângulo especificado. A rede resultante é chamada *echelette* e dizemos te uma determinada *luminosidade* (*blaze*) para cada ângulo. A Fig. 2.16 mostra a geo metria de uma parte de uma rede de reflexão *echelette*. As faces mais largas da estrias formam um ângulo θ com a superfície da rede. Um raio que incida com

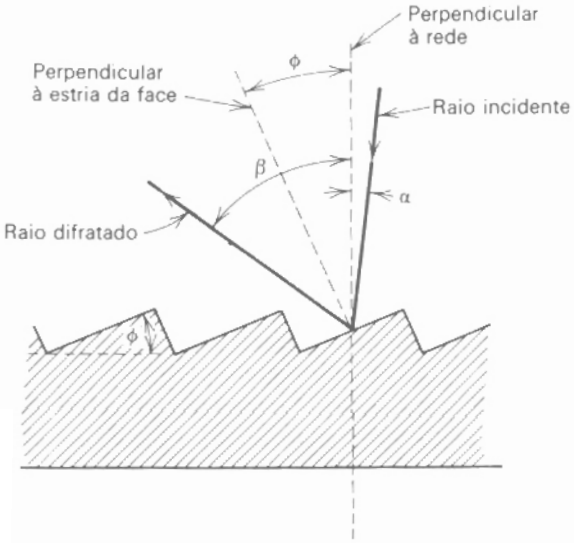

Figura 2.16 – Geometria de uma re de reflexão luminosa

ângulo α será refletido pela face estriada de um ângulo β tal que $\alpha + \theta = \beta - \theta$. Os raios refletidos por sucessivas estrias sofrem então interferência, como já foi descrito. Devido à eficiência da reflexão especular na superfície do metal, será difratada muito mais energia nesse ângulo (β) que em qualquer outro, para um dado valor de α. A energia será apenas um pouco menor para ângulos próximos de β, de modo que a rede possa ser usada com vantagem para uma considerável extensão de comprimentos de onda em uma dada ordem. Uma rede luminosa, para um determinado comprimento de onda na primeira ordem, será também luminosa para metade desse comprimento de onda na segunda ordem, um terço na terceira ordem, etc. Haverá pouca energia na posição simétrica do outro lado da perpendicular à rede e muito pouca na "ordem zero".

Em geral, obtêm-se melhores resultados com uma rede onde a distância entre as linhas é da mesma ordem de grandeza da região do comprimento de onda que deve ser disperso. Para fins especiais, outras distâncias da redes podem se tornar úteis. Uma *echelle*, por exemplo, é uma rede com riscos de forma escalonar, poucas centenas de vezes mais largos que o comprimento de onda médio a ser estudado. Deve ser usada em uma ordem n de 100 ou próxima de, o que origina problemas difíceis com a superposição de ordens, mas fornece uma dispersão muito grande.

A manufatura de redes de precisão requer um trabalho delicado. É obtida com uma máquina extremamente precisa e delicada, denominada *máquina riscadora*, que risca finas linhas paralelas com uma ponta de diamante. Apenas os espectrógrafos de maior precisão usam redes originais, devido a seu custo. Os espectrógrafos menos dispendiosos e praticamente todos os espectrofotômetros de rede usam *redes de réplica*, que se obtêm revestindo uma rede original com um material plástico e depois retirando-o e montando-o sobre um suporte rígido. A arte de réplica atingiu um ponto tal que as redes feitas desse modo são quase de tão boa qualidade como as originais.

Há muitos modos como uma rede de difração pode ser montada no planejamento de um monocromatizador ou espectrógrafo. Os dois mais em uso atualmente exigem uma rede de reflexão plana. O primeiro deles é a montagem de Littrow, já mencionada. Seu diagrama seria idêntico ao da Fig. 2.13, com o prisma substituído pela rede, na mesa rotatória. Um espelho côncavo é mais freqüentemente usado que uma lente para colimação e focalização, devido ao fato de ser igualmente eficiente em todos os comprimentos de onda (ópticos), o que não é verdadeiro para uma lente.

A outra montagem para uma rede plana é a inventada por *Ebert*, em 1889, mas pouco usada até ser redescoberta e melhorada por Fastie (ref. 4) em 1952. Nesse planejamento (Fig. 2.17), um espelho único, largo e esférico, é utilizado tanto para produzir colimação quanto focalização, com fendas colocadas simetricamente. A seleção do comprimento de onda é conseguida girando-se a rede. *Czerny* e *Turner* (ref. 2), em 1930 sugeriram o uso de dois espelhos pequenos, esféricos, montados simetricamente, para economizar o gasto do espelho maior de Ebert, grande parte do qual não era usado e muitos instrumentos mais comuns com essa geometria possuem as melhores características dos planejamentos de Czerny-Turner e Fastie.

Há pouca escolha entre as montagens de Littrow e de Ebert modificadas. O Littrow é levemente mais compacto e economiza um espelho, mas as duas fendas

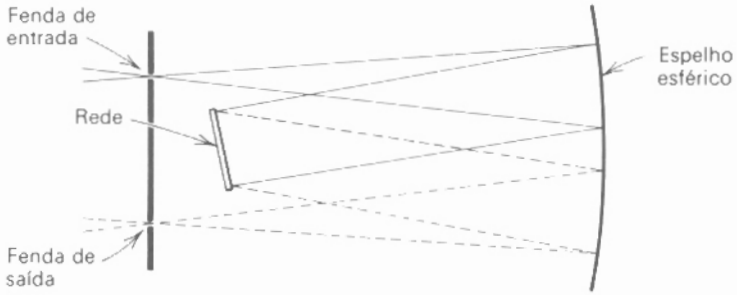

Figura 2.17 – Montagem de Ebert para uma rede de reflexão plana. O comprimento de onda é escolhid girando a rede ao redor de um eixo vertical em seu centro

devem ser bem juntas, geralmente uma acima da outra, o que bloqueia parte d planejamento.

Outra classe de instrumentos usa uma rede de reflexão, onde as linhas sã riscadas sobre uma superfície esférica côncava de grande raio de curvatura. Rowland em 1882, descobriu o seguinte importante princípio de planejamento que leva seu nome: se um círculo (*círculo de Rowland*) for desenhado tangente à rede côncava no seu centro, mas com seu diâmetro igual ao raio de curvatura da rede, então imagem diafratada da fenda de entrada se situará no círculo, se a própria fend estiver no círculo. Isso se aplica a todos os comprimentos de onda de todas as ordens de difração e é ilustrado pela Fig. 2.18. Vários planejamentos mecânicos foram imaginados para utilizarem esse princípio, indo desde os espectrógrafos bem grande (11,5 m ou mais de diâmetro) até os espectrofotômetros menores, portáteis.

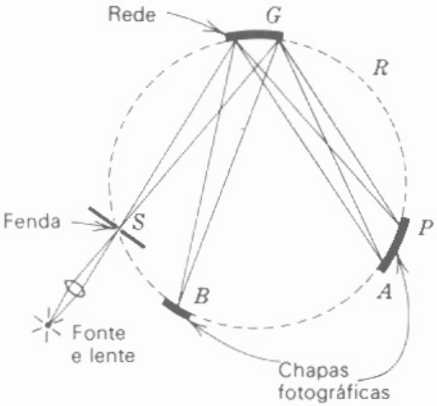

Figura 2.18 – Plano de um espectrógrafo de rede côncava, mostrando o princípio do círculo de Rowland

Os instrumentos baseados no círculo de Rowland apresentam um defeito inerente, o *astigmatismo*. Isso significa que, apesar da imagem da fenda de entrad ser nitidamente focalizada ao longo do círculo (isto, seu comprimento de onda pod ser medido com precisão), sua altura não é definida nitidamente. Isso dificult medidas quantitativas, pois alguma luz da fenda de entrada é camuflada pelo top e pelo fundo da fenda de saída.

CURVAS DE DISPERSÃO

A dispersão de um espectrógrafo é geralmente definida como a derivada $d\lambda/dx$, onde x é a distância medida ao longo da curva focal, isto é, na superfície da chapa fotográfica revelada. Pode ser especificada em angstroms por milímetro ou em unidades semelhantes. Em um monocromatizador ou espectrofotômetro, a quantidade correspondente é a *largura efetiva da banda* em angstroms (ou microns, etc.) por milímetro de largura da fenda. Isso é conveniente, especialmente em instrumentos onde a largura da fenda pode ser variada.

Um instrumento de rede produz um espectro *normal*, isto é, um espectro que se espalha uniformemente em uma escala de comprimento de onda. A dispersão ou largura da banda é então uniforme por todo o espectro. Um prisma, por outro lado, fornece um espectro desigualmente espaçado, onde os comprimentos de onda mais longos se amontoam juntos quando comparados com os mais curtos. A largura da banda para uma dada largura da fenda não é mais constante, mas difere de um comprimento de onda a outro e de um planejamento de instrumento a outro.

A Fig. 2.19 mostra as curvas de largura de banda para um certo número de monocromatizadores e espectrógrafos comerciais. Observar que, sendo iguais as demais variáveis, a pureza espectral obtida é melhor quanto menor for a razão entre a largura da banda e a largura da fenda, isto é, no gráfico, quanto mais baixo pudermos operar. Observar também que, para os instrumentos de rede, a curva é apenas uma linha horizontal. A posição relativa nesse gráfico conta apenas parte da história, é claro. Um instrumento de rede com uma largura de banda de 0,002 μ/mm pode dar uma largura de banda *real* de muito menos de 0,002μ, se a intensidade da lâmpada, a sensibilidade do detector e outras variáveis forem tais, que permitam uma fenda mais estreita que 1 mm.

DETECTORES DE RADIAÇÃO

A energia das radiações eletromagnéticas pode ser detectada e medida por meio dos efeitos químicos, da produção de calor, da produção de variações eletrônicas na matéria e por indução eletromagnética direta (na região de microondas).

DETECÇÃO FOTOQUÍMICA

Os detectores fotoquímicos são dispositivos *integradores*, no sentido de que fornecem respostas cumulativas a toda radiação incidente durante o período de tempo em que são expostos, sem considerar as variações de fluxo durante um curto espaço de tempo.

FOTOGRAFIA

As radiações suficientemente energéticas são capazes de dissociarem uma variedade de compostos químicos, incluindo os haletos de prata. Podemos escrever, por exemplo,

$$AgBr \xrightarrow{(h\nu)} Ag + Br$$

onde $(h\nu)$ sobre a seta indica a energia radiante necessária. Essa é a base de todo o campo da fotografia com prata.

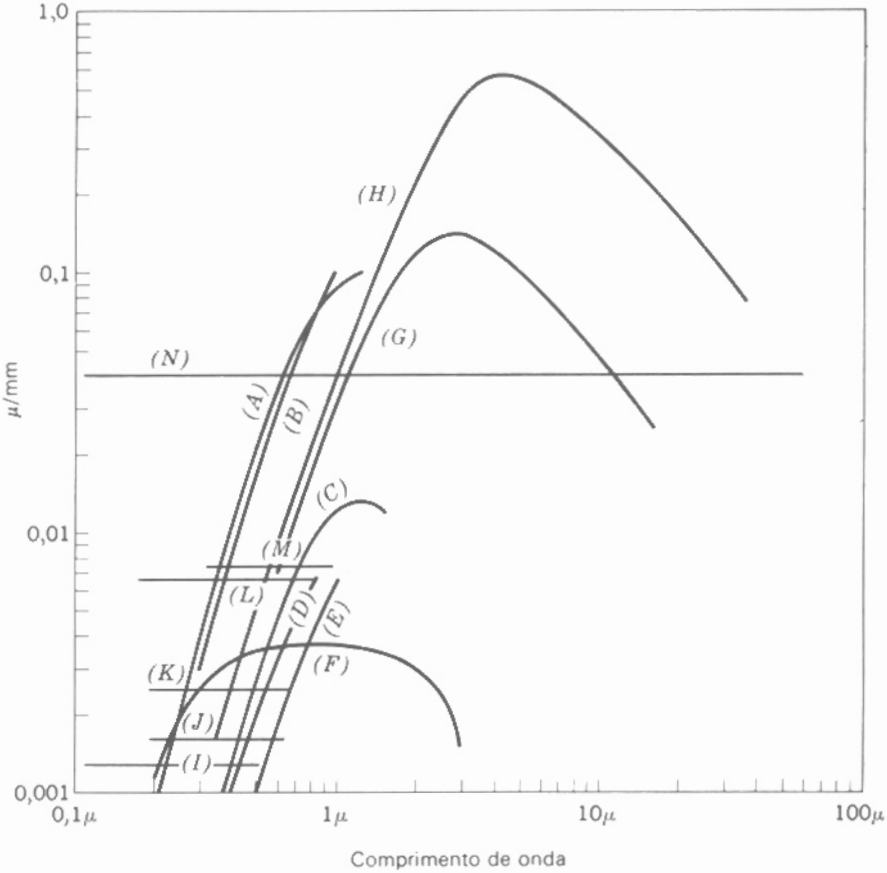

Figura 2.19 – Curvas de largura de banda efetiva e intervalos úteis para vários espectrofotômetros e espectrógrafos. As curvas referem-se aos seguintes: *A*) Beckman Modelo DU com Littrow de quartzo; a curva estende-se até 0,00083μ/mm em 0,2μ. *B*) Beckman Modelo B, prisma de vidro de Féry; *C*) Modelo LEP do Laboratórie d'Electronique et de Physique Appliquées, Paris, quatro prismas de quartzo em série; a curva estende-se até 0,00058μ/mm em 0,3μ; *D*) Espectrógrafo Bausch & Lomb de Littrow grande de quartzo, a curva estende-se até 0,0001μ/mm em 0,2μ; *E*) o mesmo com óptica de vidro, a curva estende-se até 0,0003 μ/mm em 0,35μ; *F*) Cary Modelo 14 combinando os monocromatizadores de prisma de quartzo de Littrow e de rede de 600 linhas por milímetro; *G*) Beckman IR-4 com prisma de NaCl estendido; *H*) o mesmo com prisma de CsBr, estendido; prepararam-se as curvas *G* e *H* a partir da literatura da Beckamn para a região à direita do máximo e estendida a comprimentos de onda mais curtos por comparação normalizada com dados provenientes de Harshaw Chemical Co.; essa região estendida não corresponde a nenhum instrumento comercial; *I*) McPherson Modelo 218 monocromador a vácuo com rede de 2.400 linhas por milímetro; *J*) Bausch & Lomb Spectronic-505 com rede de 1.200 linhas por milímetro; *K*) espectrofotômetro Durram de Fluxo Interrompido com rede de 1.180 linhas por milímetros; *L*) espectrofotômetro Phoenix de precisão de duplo comprimento de onda com rede de 600 linhas por milímetro; *M*) Bausch & Lomb Spectronic-20 com rede de 600 linhas por milímetro; *N*) McPherson, o mesmo que em *I*), com rede de 75 linhas por milímetro

Na forma usual, o sal de prata é preparado com minúsculos grãos embebidos em uma matriz de gelatina. Essa mistura, chamada *emulsão fotográfica*, é esparramada em uma fina camada para recobrir placas de vidro ou películas de acetato de celulose. O processo fotoquímico primário indicado acima produz apenas pe-

quenos centros invisíveis de prata metálica, a *imagem latente*, na superfície daqueles grãos que foram expostos à radiação. Para se obterem quantidades mensuráveis de prata, a chapa exposta é submetida à ação de um agente químico redutor, o *revelador*. A prata da imagem latente age cataliticamente de modo que a quantidade de prata quimicamente depositada é reproduzível em relação à quantidade inicialmente libertada pela radiação.

A quantidade de prata metálica em qualquer ponto de uma chapa revelada é medida por um instrumento chamado *densitômetro*, cujo princípio está mostrado na Fig. 2.20. A radiação de uma lâmpada incandescente é focalizada na chapa

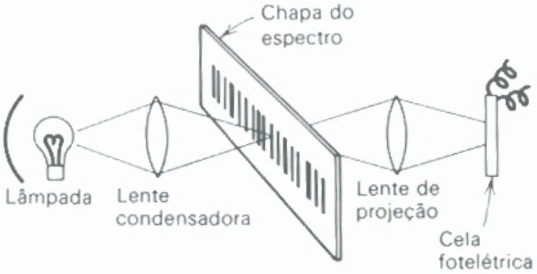

Figura 2.20 – Densitômetro para avaliação de chapas de espectro

fotográfica e novamente focalizada na superfície sensível de uma cela fotelétrica ou de uma válvula fotomultiplicadora. A saída da fotocela é então uma medida da quantidade de radiação transmitida através de qualquer ponto escolhido na chapa. Se a potência transmitida através de uma parte clara da chapa é chamada P_0 e aquela, através do depósito de prata, de P; então a densidade óptica* é definida como

$$D = \log \frac{P_0}{P} \tag{2-4}$$

A detecção fotográfica está sujeita a sérias limitações, devido à não linearidade da emulsão fotográfica em relação à quantidade de energia radiante recebida. A relação é mostrada pela *curva H e D* (Hurter e Driffield), onde a densidade óptica é colocada em um gráfico em função do logaritmo da exposição (Fig. 2.21). *Exposição* é o termo fotográfico que designa a quantidade total de energia radiante recebida, produto da potência radiante pelo tempo. Como é mostrado na figura, a resposta fotográfica segue de perto a relação logarítmica durante um intervalo considerável (parte linear da curva), mas se achata nas duas extremidades. Isso

Figura 2.21 – Curva H e D (Hurter e Driffield), que caracteriza uma emulsão fotográfica

*Isso se assemelha à definição de absorbância que será introduzida no próximo capítulo; a diferença é que o D como aqui é usado não se refere a uma amostra química, mas a uma chapa fotográfica.

significa que o método fotográfico de medir radiação não pode ser usado para uma radiação muito fraca (com exceção de um tempo de exposição indevidamente prolongado) nem para radiações muito fortes. Na verdade, se a radiação for muito mais forte ou o tempo de exposição muito prolongado, resultará *inversão*, com destruição parcial da imagem latente.

A definição de exposição como produto da potência radiante e do tempo implica que a resposta da chapa fotográfica é proporcional a esse produto, relação conhecida como *lei da reciprocidade*. Infelizmente, isso não é sempre a pura verdade. Muitas vezes são requeridos tempos maiores que a lei poderia predizer tanto para iluminações muito fracas como para bem fortes, mesmo dentro da parte quase linear da curva *H* e *D*. Esse efeito se torna particularmente importante quando se usa uma chapa para integrar a energia em um feixe de radiação pulsante.

Como em qualquer aplicação da fotografia, a chapa exposta, ou o filme, deve ser mergulhada sucessivamente no revelador e fixador, com lavagem adequada depois de cada uma dessas fases. Para finalidades fotométricas prefere-se um revelador que forneça grande contraste. As recomendações dos fabricantes de chapas devem ser seguidas para melhores resultados. Deve-se tomar cuidado em providenciar uma agitação adequada, pois de outro modo pode ocorrer uma revelação não uniforme, conduzindo a erro nos resultados de uma medida quantitativa. Em qualquer análise onde se devem comparar quantitativamente dois depósitos de prata, o procedimento deve ser idêntico. Efeitos de diferenças de temperatura, tempo de revelação, idade das soluções, etc. são todos importantes. Também pode haver diferenças na sensibilidade das chapas, especialmente se forem de embalagens diversas, devido à diferença de idade, temperatura de conservação, etc.

A detecção fotográfica é muito útil nas regiões do visível, ultravioleta e raios X. As chapas e filmes são acessíveis com várias características, incluindo resposta espectral, sensibilidade (geralmente chamada "velocidade"), contraste (inclinação da parte linear da curva H e D) e granulação. Materiais fotográficos comuns perdem rapidamente sensibilidade abaixo de mais ou menos 250 nm no ultravioleta, quando a gelatina deixa de ser transparente e então readquirem sensibilidade na região dos raios X.

No ultravioleta, abaixo de 250 nm, as chapas podem ser sensibilizadas recobrindo-as com uma substância que fluoresça sob radiação ultravioleta; o intervalo útil pode ser ampliado por esse processo a comprimentos de onda da ordem de 50 nm. Seguindo a exposição, mas antecedendo a revelação, a chapa deve ser mergulhada num solvente adequado para remover o material fluorescente. Chapas especiais, chamadas *chapas de Schumann*, também podem ser usadas no ultravioleta afastado; utilizam uma emulsão muito delgada com uma quantidade mínima de gelatina e sua sensibilidade atinge a ordem de 1 nm. As chapas de Schumann exigem especial manipulação para evitar o desgaste da delicada emulsão.

O filme fotográfico é muito usado na região dos raios X. Para essa aplicação é geralmente recoberto em ambos os lados, a fim de aumentar o grau de absorção da radiação penetrante.

O limite superior do comprimento de onda nas emulsões comuns é cerca de 450 a 500 nm. Esse valor pode ser expandido até 650 nm (filmes pancromático) e tão distante quanto aproximadamente 1.200 nm (filme infravermelho hipersensibilizado por adição de certos corantes à emulsão.

Para maiores detalhes acerca de fotografias científicas, o leitor deve procurar as publicações da Eastman Kodak Company (ref. 3) ou livros-texto sobre fotografia.

IONIZAÇÃO DE UM GÁS

Um outro efeito da radiação energética que pode ser classificado como fotoquímico é a produção de pares de íons em um gás. Isso é muito útil na detecção e medidas na região de raios X e também é aplicável na observação de radiações nucleares, tanto de partículas como eletromagnéticas. Os instrumentos usados nessas medidas são câmaras de ionização, contadores proporcionais e contadores Geiger, que diferem entre si especialmente no sistema elétrico de coletar íons. Os detalhes desses métodos serão vistos no Cap. 16.

Vários outros processos fotoquímicos foram usados para medir radiação. Um exemplo é o *actinômetro*, onde o ácido oxálico sofre decomposição catalisada pelo ion uranilo UO_2^{++} fotoativado. A energia radiante absorvida pode ser determinada indiretamente por titulação do ácido oxálico residual (ref. 8).

FOTOVÁLVULAS A VÁCUO

De acordo com o efeito fotelétrico clássico, fótons com conteúdo de energia maior que o crítico, quando incidem em uma superfície metálica, provocam a libertação de elétrons. Esse princípio é usado em válvulas fotoemissoras a vácuo e cheias de gás. Tal válvula consiste em dois elétrodos encaixados em um envoltório transparente. O cátodo é uma lâmina de metal arranjada para receber a radiação a ser medida. É recoberta com uma substância que apresenta grande tendência para perder elétrons sob influência da energia radiante. O ânodo é simplesmente um fio que funciona como coletor de elétrons.

A resposta das fotoválvulas a vácuo ao comprimento de onda depende da substância do revestimento do cátodo. Os metais alcalinos são particularmente convenientes. O metal puro se deposita por sublimação em forma de uma camada muito fina sobre a superfície, que tem também um efeito sobre a sensibilidade. Lothian (ref. 9) fornece os seguintes limites de comprimento de onda aproximados para várias substâncias como cátodos:

Cátodo	*Intervalo de comprimento de onda, nm*
Sódio (camada espessa)	300–500
Potássio (camada espessa)	400–500
Prata-óxido de césio-césio	250-1.200
Prata-potássio	200–700
Antimônio-césio	200–660
Bismuto-oxigênio-prata-césio	200–750

A principal vantagem das válvulas fotoemissoras, quando comparadas a muitos dos dispositivos que mencionaremos depois, está na sua sensibilidade no ultravioleta.

Como componente de um circuito elétrico, a fotoválvula a vácuo pode ser considerada como um resistor variável, cujas variações vão de talvez 250 MΩ no escuro a um valor muito inferior da ordem de alguns megohms na luz brilhante.

Se operada com uma voltagem constante aplicada, a corrente que flui será proporcional à *potência* do feixe de radiação incidente.

Fotoválvulas a gás são semelhantes na construção, mas contêm um gás nobre à pressão de poucos décimos de torr. A ionização dos átomos do gás por fotelétrons resulta em uma amplificação de talvez dez vezes. As fotoválvulas a gás são largamente usadas para a reprodução dos sons e aplicações em relê, mas são raramente escolhidas em fotometria porque são um pouco menos estáveis e reproduzíveis que suas semelhantes a vácuo.

VÁLVULAS FOTOMULTIPLICADORAS

O fotomultiplicador é um tipo de fotoválvula a vácuo assim chamado porque se consegue uma ampliação de vários milhões de vezes dentro de uma só válvula. Isso se realiza por *emissão secundária*. Os elétrons deixam o cátodo por ação da luz, como na fotoválvula simples, mas no multiplicador esses elétrons são conduzidos a chocarem-se com uma segunda superfície sensível, um *dínodo*, com potencial mais positivo. Aqui, cada elétron por seu impacto causa a libertação de vários elétrons secundários. Esses, por sua vez, são acelerados e se chocam com outro dínodo, onde o número de elétrons é novamente acrescido de um fator semelhante. Esse processo pode ser repetido de dez a quinze vezes. A multiplicação por etapas depende da voltagem aplicada e é tipicamente de duas ou três vezes, fornecendo uma amplificação de 2^{10} a 3^{10} (para dez etapas).

Um corte transversal de um modelo de válvula fotomultiplicadora é mostrado na Fig. 2.22. O grau de amplificação é muito sensível a variações na voltagem total. O retificador que fornece essa voltagem deve, pois, ser estabilizado de modo a eliminar qualquer flutuação. Obtêm-se as voltagens apropriadas para os dínodos sucessivos mais convenientemente com resistores de queda em série como na Fig. 2.23, onde K é o fotocátodo; A, o ânodo; e os elementos numerados, os dínodos.

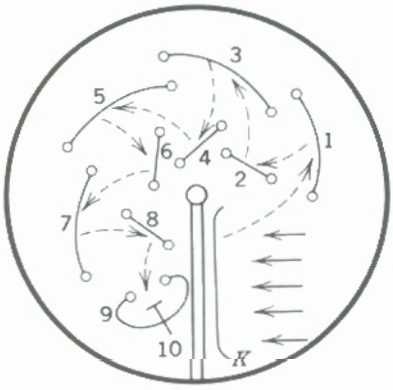

Figura 2.22 – Válvula fotomultiplicadora; corte transversal esquemático de um tipo

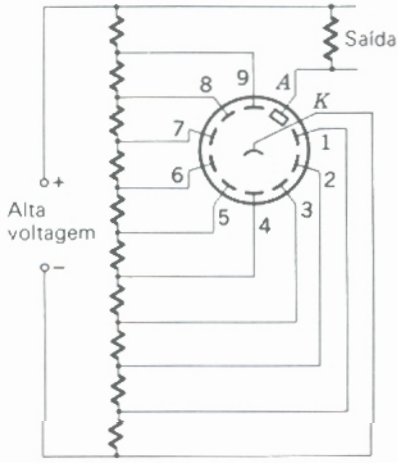

Figura 2.23 – Válvula fotomultiplicadora: conexões elétricas

Ao passo que uma fotoválvula comum pode ser considerada como fornecedora de vários microampères por lúmen de radiação, a válvula multiplicadora pode tolerar uma relação de microampères por *microlúmen*. Mais que alguns poucos miliampères irão danificar a válvula, assim ela pode ser usada apenas a baixas intensidades de luz, como as encontradas freqüentemente nos espectrofotômetros e fluorímetros.

FOTOCELAS SEMICONDUTORAS

Um *semicondutor* é uma substância cristalina intermediária entre os condutores metálicos, de um lado, e os isolantes não-condutores, de outro. A energia com a qual os elétrons ligantes são mantidos em orbitais fixos em cristais semicondutores é tal que eles podem ser deslocados com relativa facilidade pela radiação incidente. Estão livres para se moverem dentro do cristal. A "lacuna" que fica onde o elétron foi removido age como se fosse uma entidade própria que tem uma carga positiva. Sob a influência de um campo elétrico aplicado, os elétrons e as lacunas se movem em direções opostas, constituindo assim uma corrente elétrica.

Uma unidade projetada para utilizar esse efeito é uma *cela fotocondutora*. Algumas substâncias com as quais se podem construir essas celas são as seguintes:

Substância	*Limite do comprimento de onda longo, μ*
Sulfeto de cádmio	0,60
Seleneto de cádmio	0,95
Sulfeto de chumbo	4,00
Silício	1,50
Selênio	0,80

Para os comprimentos de onda mais curtos, a sensibilidade diminui gradativamente através da região do visível. Uma cela típica de sulfeto de cádmio apresenta uma resistência de mais ou menos 25 MΩ ou mais, no escuro, e talvez 500Ω em luz ambiente normal. O logaritmo da resistência é próximo de linear com o logaritmo da iluminação.

É possível preparar uma interface de contacto entre um semicondutor e um elétrodo de metal, de modo que resulte uma ação retificadora. Os elétrons conseguem passar facilmente do semicondutor para o metal, mas somente com grande dificuldade na direção oposta. Como a iluminação provoca uma concentração maior de elétrons no semicondutor, resulta um fluxo que se manifesta como um potencial negativo no elétrodo de metal, em relação à junção metálica não-retificadora. Uma fotocela que usa esse efeito é chamada *cela fotovoltaica ou barreira em camada*. Tipicamente, deposita-se uma camada de selênio ou de silício cristalino numa base metálica e depois se recobre com uma película de prata ou de outro metal nobre, tão delgada que é transparente à radiação incidente.

As celas fotovoltaicas são muito usadas em aplicações fotométricas. Produzem corrente suficiente para operarem um microamperímetro sem requererem amplificação eletrônica. A sensibilidade espectral cobre a região visível, com um máximo no verde. A curva de sensibilidade se assemelha à do olho humano.

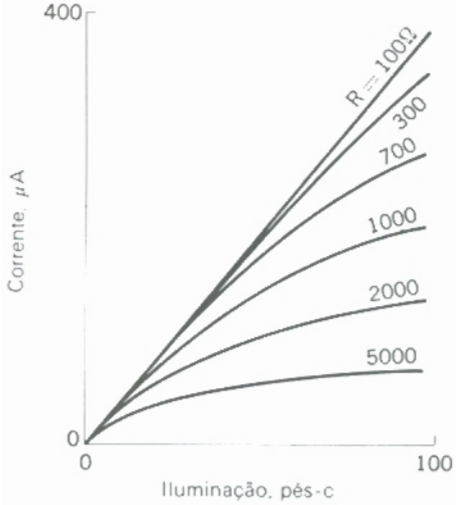

Figura 2.24 – Características de uma cela fotovoltaica típica

As curvas características das celas fotovoltaicas são geralmente colocadas em um gráfico como corrente de saída em função da iluminação (Fig. 2.24). A saída é muito afetada pela resistência do circuito externo, que deve ser mantida a mais baixa possível se se desejam sensibilidade e linearidade máximas. A voltagem do circuito aberto, medida com um potenciômetro ou voltímetro eletrônico, é quase uma função logarítmica da iluminação (Fig. 2.25). Um dispositivo relacionado, um díodo de junção fotossensível, é discutido no Cap. 26.

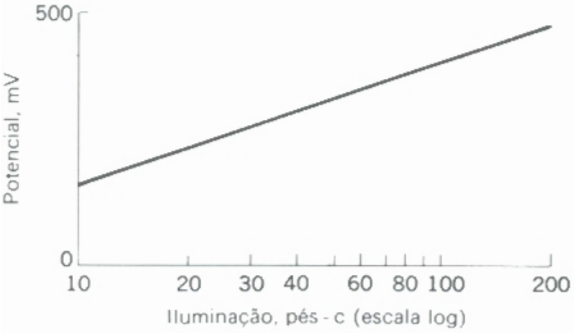

Figura 2.25 – Potencial de circuito aberto desenvolvido por uma cela fotovoltaica

Quando uma cela fotovoltaica é subitamente exposta a uma luz brilhante, a saída elétrica assume bruscamente um valor um pouco acima de seu valor de equilíbrio e então cai exponencialmente a seu nível final (Fig. 2.26). Esse efeito,

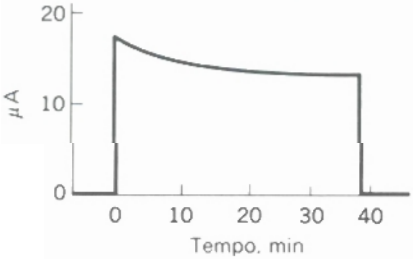

Figura 2.26 – Efeito da fadiga em uma cela fotovoltaica

conhecido como *fadiga*, pode causar erros se sua presença não for levada em conta. Pode ser minimizado por cuidadosa escolha do nível ótimo de iluminação, resistência do circuito de medida, etc. É amplamente eliminado em circuitos de duas celas adequadamente planejados.

O *fototransístor* é uma unidade que combina a fotossensibilidade de um semicondutor com a capacidade de amplificação de um transístor. É usado primariamente em dispositivos de controle automático e em processadores de dados.

Muitos dispositivos semicondutores sofrem consideráveis variações com a mudança de temperatura, que não devem ser esquecidas.

DETECÇÃO ATRAVÉS DA FLUORESCÊNCIA

Muitas vezes a radiação pode ser detectada indiretamente por um processo de transformação de comprimento de onda. As duas aplicações comuns são: na fotografia, onde a sensibilização no ultravioleta por fluorescência já foi descrita antes, e na região dos raios X. Um método mais amplamente utilizado para detectar raios X (também partículas provenientes do decaimento nuclear) é a contagem de cintilações. Os raios são absorvidos por um material que fluoresce, produzindo um tênue relampejar de luz visível (uma *cintilação*) para cada fóton de raios X absorvido. Os relampeios são observados e contados por uma válvula fotomultiplicadora com seus equipamentos eletrônicos associados. Uma substância fluorescente largamente usada para essa aplicação é o iodeto de sódio cristalino, ativado por adição de uma quantidade mínima de iodeto taloso. Esse sistema de detecção é discutido com mais detalhes no Cap. 16.

DETECÇÃO TÉRMICA

Em princípio, a energia radiante em cada região pode ser medida por conversão em calor, seguida de uma medida do aumento de temperatura. De fato, esse é o único método passível de uma interpretação teórica quantitativa e por isso é usado em determinações absolutas e como um detector de referência para calibração. É raramente escolhido como um detector de trabalho, a não ser na região do infravermelho, porque outros dispositivos são mais sensíveis e convenientes.

Os detectores térmicos apresentam uma constante de tempo relativamente longa, pois cada vez que recebem um sinal e por êle são aquecidos, precisam de tempo para esfriarem de novo para estarem prontos para receberem o próximo sinal. Assim, a radiação não pode ser interceptada a uma freqüência maior que de 15 a 20 Hz. Nos intervalos do infravermelho médio e afastado não se conhece um detector para bandas largas mais conveniente.

Para um detector térmico prático, a capacidade calorífica deve ser mantida no mínimo, de modo que uma quantidade de calor bem pequena produza um aumento de temperatura mensurável. É usual deixar a radiação cair em uma pequena tira de uma chapa de metal escurecida (talvez de 0,5 por 5 mm), atrás da qual se cimenta o próprio elemento detector. Se esse detector consistir em um número de junções de pares termoelétricos, será chamado uma *termopilha*; se for um termístor ou termômetro de resistência de platina, será conhecido por *bolômetro*. A sensibilidade dos dois tipos é mais ou menos a mesma. Uma interessante descrição da fabricação desses pequenos detectores foi dada por Strong (ref. 12).

A medida da potência na região de microondas pode ser realizada com um absorvente de calor chamado *calorímetro de microondas*. Novamente, quando se relaciona a aplicações químicas, essa é uma referência-padrão para calibrar detectores práticos de outros tipos.

FOTOMETRIA

Há um número de arranjos de componentes ópticos e elétricos com os quais se pode medir a potência relativa de um feixe de radiação. A determinação absoluta da potência é muito difícil e raramente necessária em aplicações químicas. Geralmente estamos interessados na razão das potências dos dois feixes relacionados. Um exemplo importante encontra-se no detector de um espectrofotômetro. Consideremos a Fig. 2.27: P_f, a potência do feixe vindo da fonte e incidindo na cubeta*, é necessariamente maior que P, potência da radiação transmitida que se dirige para o detector.

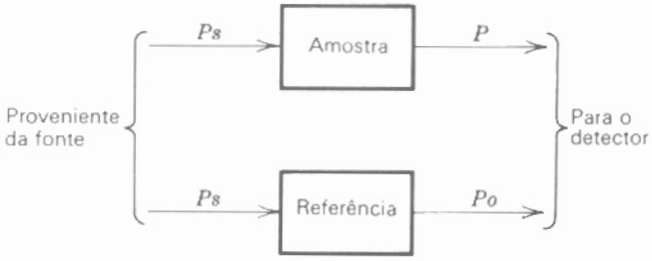

Figura 2.27 – Relações de potência em um fotômetro de feixe duplo. Admite-se que P_s, potência da fonte seja igual nas duas celas; P_0 passa pela referência; P, pela solução da amostra

Se estivermos interessados na determinação da energia absorvida pela amostra, não será suficiente relacionar P a P_f, pois se perderia potência do feixe através de mecanismos diferentes dos de absorção pela amostra. A fim de eliminar essas perdas estranhas é essencial comparar a potência emergente da cubeta da amostra com a da mesma cubeta ou de uma idêntica contendo uma substância de referência (Fig. 2.27). Podemos admitir que as potências radiantes incidentes nas duas cubetas sejam iguais, pois qualquer espectrofotômetro apresenta meios para igualá-las. O conteúdo da cubeta de referência deve assemelhar-se o quanto possível à amostra no que se refere a impurezas absorventes, índice de refração e, se as medidas forem estendidas a mais que uma estreita faixa de comprimento de onda, também à dispersão. O índice de refração é importante pois determina a quantidade de perda por reflexão na superfície interna da cubeta.

Na prática, não precisamos medir P_f, apenas P_0 e P. A razão dessas quantidades é a *transmitância* T, portanto

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad (2\text{-}5)$$

Com detectores que forneçam uma saída proporcional à potência incidente, T pode ser determinado facilmente por medidas sucessivas ou simultâneas de P_0

Cubeta é o nome dado ao recipiente transparente para uma amostra líquida a ser inserida no fotômetro, especialmente nas regiões do ultravioleta e visível.

e P. Detectores que satisfazem esse requisito incluem a cela fotovoltaica, quando medida com um medidor de baixa resistência, a fotoválvula a vácuo e o fotomultiplicador operado a uma voltagem constante aplicada. É conveniente ajustar um controle de sensibilidade de modo que $P_0 = 100$, então P medirá diretamente a porcentagem de transmitância ($T\%$).

Por outro lado, aqueles detectores onde a resposta é uma função logarítmica da potência radiante fornecem mais convenientemente a quantidade $\log T = k(P_0 - P)$, onde k é uma constante de proporcionalidade. As celas fotocondutoras e as fotovoltaicas de circuito aberto pertencem a essa classe assim como um fotomultiplicador operado à corrente constante. Veremos no próximo capítulo que há uma relação linear entre o logaritmo de T e o número de moléculas absorventes no caminho da radiação, o que sugere a conveniência de detectores logarítmicos.

O método fotométrico onde são feitas medidas sucessivas de P_0 e P é chamado sistema de *feixe único*. É inerentemente ligado a erros provenientes de flutuações na intensidade da fonte. Deve-se preferir, mesmo se mais caro, o sistema de fotometria de *feixe duplo*, do qual existem várias modificações. Em cada um, o feixe de radiação é desdobrado em dois ramos. Um ramo passa através da amostra de referência (o branco), enquanto o outro atravessa a amostra em um recipiente idêntico. O dispositivo que desdobra os feixes pode ser um espelho rotatório ou algo equivalente, que mande o feixe alternadamente através de um ramo e do outro a uma freqüência de, talvez, 10 a 50 Hz. A Fig. 2.28 mostra um fotômetro de feixe duplo representativo. Os sinais de duas fotoválvulas são comparados eletricamente de um modo que o medidor ou registrador responda à razão entre as duas potências, mas não às flutuações na voltagem da linha, que afetam igualmente ambos os feixes.

Em outras modificações do princípio do feixe duplo, os dois feixes se recombinam após a passagem através das duas amostras e caem numa única fotocela. Essas e outras modificações são detalhadas mais tarde na descrição dos instrumentos específicos.

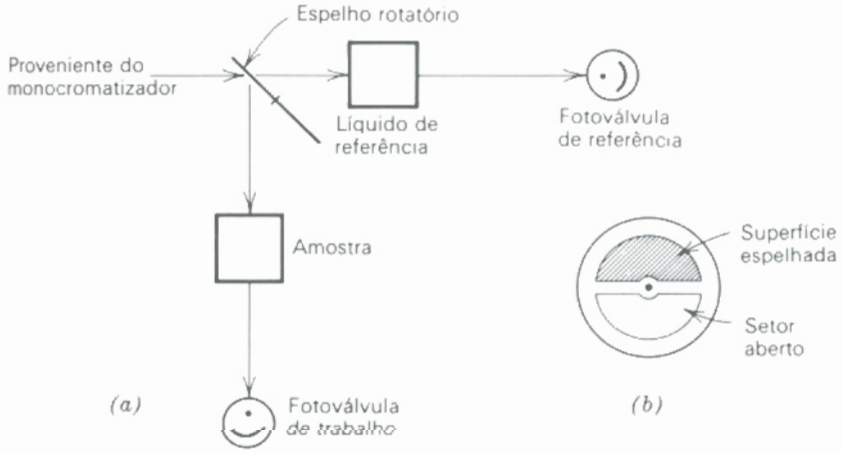

Figura 2.28 – *a*) Sistema fotométrico típico de dois feixes usando um setor espelhado giratório e duas fotoválvulas. *b*) Detalhe do setor giratório