

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Versão online disponível em: <http://disciplinas.stoa.usp.br/course/view.php?id=6840§ion=1>

I. Introdução

Em 1666, Isaac Newton observa que a luz branca que passa por um prisma é difratada em cores com diferentes ângulos. Chamou então as imagens coloridas de espectro do latim “spectrum” que quer dizer fantasma. Essa é a origem da Espectroscopia Óptica que se tornou uma ferramenta fantástica de caracterização. Cada substância tem sua assinatura espectral característica, moléculas e elementos químicos diferentes absorvem frequências ou cores diferentes de luz. Na nossa experiência vamos estudar o espectro de emissão óptica do mercúrio e do hidrogênio em lâmpadas espectroscópicas (tubos com gás com descarga elétrica). O experimento é análogo à análise das emissões luminosas de planetas (ou estrelas distantes) que são identificados em telescópios na Terra. É assim que sabemos se um planeta pode ser habitado ou não. Podemos também estudar a composição química do sol (note que o elemento hélio foi lá descoberto antes que na Terra) e das estrelas. Existem estrelas especiais, classe A, que são magnéticas e ricas em európio. A existência de európio nessas estrelas foi detetada na Terra por meio de técnicas espectroscópicas. A Espectroscopia Astronômica é segundo Carl Sagan, uma técnica quase mágica. Ao final da experiência vamos concordar com ele?

II. Objetivos

Analisar as características técnicas de um espectroscópio óptico didático. Calibrar o espectroscópio com as raias do mercúrio. Medir os comprimentos de onda da luz emitida por átomos de hidrogênio e associá-las com os seus níveis eletrônicos.

III. Espectroscopia

A Espectroscopia é uma técnica de medida física utilizada em várias áreas de investigação científica. Embora nos atenhamos unicamente à faixa do espectro visível, existem espectroscópios específicos para cada faixa de radiação eletromagnética, tanto abaixo (infravermelho, microondas, etc), como acima (ultravioleta, raios-x, etc) do visível. Examinaremos a luz emitida pelos átomos de mercúrio e de hidrogênio. Os níveis de energia dos elétrons num átomo são discretos, isto é, um átomo apresenta um conjunto de níveis de energia bem definido, dependente do elemento. Os elétrons num átomo permanecem no estado de mais baixa energia a menos que sejam excitados, por exemplo, por efeito de uma descarga elétrica. Neste caso, os elétrons alcançam os níveis de energias mais elevados, mas, tendem rapidamente a retornarem aos seus níveis de energia iniciais. É neste retorno que pode ocorrer a emissão de luz como um meio de descartar a energia recebida. Um elétron, ao decair de um nível qualquer de energia E_2 para um outro nível qualquer mais baixo E_1 , emite um fóton de energia $h\nu$ com:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz emitida.

Cada átomo só emite determinadas frequências de luz uma vez que cada átomo tem os seus níveis característicos de energia com separações entre níveis bem definidas. O espectro de emissão de luz de um átomo permite-nos então identificar o elemento emissor de luz, daí a importância da espectroscopia para as aplicações técnicas e científicas. Historicamente, a espectroscopia óptica ajudou a compreender a própria

estrutura eletrônica dos átomos o que permitiu a formulação da mecânica quântica, teoria esta que nos permite entender quase todos os fenômenos que ocorrem, em escala microscópica, com átomos e moléculas.

IV. Átomo de Hidrogênio

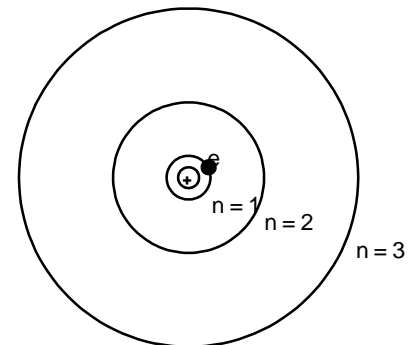
No átomo de hidrogênio, um sistema constituído de um próton e um elétron, os níveis de energia e os processos de emissão de luz são completamente determinados pela aplicação da mecânica quântica. Para os outros átomos, à medida que o número de elétrons cresce, aumentam as dificuldades matemáticas para a determinação dos níveis de energia. Os cálculos matemáticos são demorados, envolvem a utilização de computador e os resultados são aproximados. Vamos estudar com certo detalhe, então, o átomo de hidrogênio.

Os níveis de energia do átomo de hidrogênio obtidos da mecânica quântica em 1927 são praticamente os mesmos obtidos por Bohr em 1913. Apesar de o modelo de Bohr não ser totalmente correto, ele é ainda utilizado hoje, porque fornece resultados quantitativos bons e por ser um modelo que oferece facilidade na visualização de certos fenômenos atômicos como o processo de emissão da luz. A energia do elétron no átomo de hidrogênio, no modelo de Bohr, é dada por:

$$E_n = - \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (5.2)$$

onde

$m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg},$	massa do elétron
$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C},$	carga do elétron
$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s},$	constante de Planck
$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2),$	constante de permissividade
$n = 1, 2, 3, 4, \dots$	número quântico



Neste modelo, $n = 1$ corresponde à primeira órbita do elétron ou estado fundamental. Em valores numéricos

$$E_1 = -21,76 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ elétron-volts (eV)}. \quad (5.3)$$

Cada valor de n corresponde a uma órbita de Bohr e a um nível de energia. Se um elétron ganha energia do meio exterior para um nível de energia maior, mas, tende a voltar para o estado fundamental passando pelos níveis intermediários de energia, se existirem, emitindo fótons de energia $h\nu$ igual à diferença de energia entre estes níveis intermediários. O conjunto de todas as transições possíveis terminando o nível 1 recebeu o nome de série de Lyman.

O conjunto de todas as transições possíveis terminando no nível 2 são tais que os fótons correspondentes caem na faixa visível e recebeu o nome de série de Balmer. Esta é a série que vamos observar no nosso espectroscópio. Historicamente, Balmer foi quem descobriu esta série. Ele criou também uma fórmula empírica em 1885 que previa corretamente a localização das nove primeiras linhas do espectro de hidrogênio. Rydberg,

em 1890, modificou esta fórmula (série de Balmer) passando a descrevê-la em termos do inverso do comprimento de onda:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.4)$$

onde R_H é uma constante conhecida como constante de Rydberg e $n = 3, 4, 5, \dots$. Variando-se o n obtêm-se todas as linhas desta série. Fórmulas deste tipo foram encontradas para outras séries do espectro de hidrogênio. Todas as cinco séries hoje conhecidas podem ser descritas através da fórmula geral:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.5)$$

onde n_1 e n_2 são inteiros e $n_2 > n_1$. A série de Balmer corresponde a $n_1 = 2$.

Utilizando-se do modelo de Bohr a constante de Rydberg fica determinada em termos de outras constantes fundamentais, assim:

$$h\nu \equiv \frac{hc}{\lambda} = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.6)$$

portanto,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.7)$$

ou seja

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad (5.8)$$

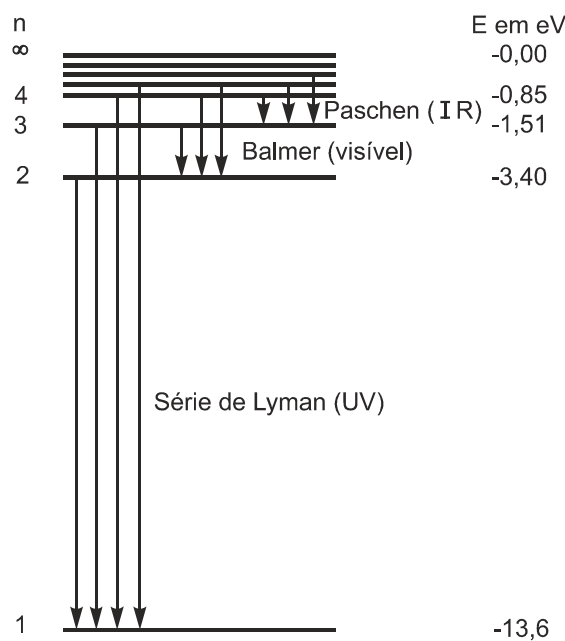


Figura 5.1: Diagrama de níveis de energia do hidrogênio.

Substituindo-se os valores hoje bem conhecidos destas constantes chega-se ao valor $R_H = 1,09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, diferente, entretanto, do valor experimental aceito atualmente de $R_H = 1,09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Apesar de esta diferença ser pequena ela mostra que o modelo de Bohr é um modelo aproximado. De fato, se ao invés de considerar o núcleo do átomo de hidrogênio como tendo massa infinita, como assumido por Bohr, considerarmos um modelo aperfeiçoado onde o sistema núcleo-elétron gira em torno do seu centro de massa, o novo valor de R_H se torna igual a $R_H = 1,09681 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ muito próximo, portanto, do valor experimental. A diferença equivale a somente 3 partes em 100 000, podendo-se dizer, então, que é um resultado teórico em excelente acordo com o valor experimental. Mesmo assim, tanto este quanto o modelo de Bohr original não são satisfatórios, pois não explicam porque as raias têm intensidades diferentes. Já a mecânica quântica consegue explicar também este fato, pois ela mostra que a probabilidade de transição entre dois níveis quaisquer é em geral diferente daquela entre outros dois, resultando em intensidades diferentes.

V. Espectroscópio Óptico Didático

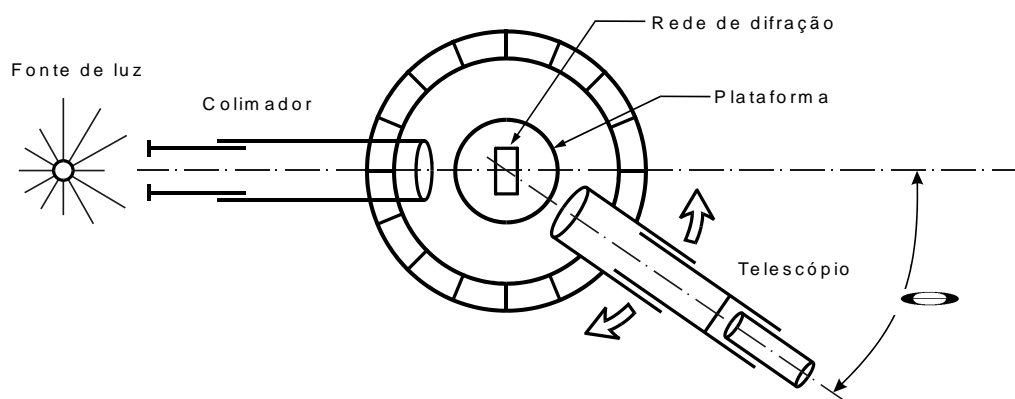


Figura 5.2: Esquema de um espectroscópio de rede de difração.

O espectroscópio é um aparelho constituído de:

- colimador, por onde a luz a ser examinada entra;
- plataforma onde se coloca uma rede de difração que separa as diversas freqüências desta luz;
- telescópio montado numa base giratória contendo graduações angulares para medir os desvios angulares, sofridos por cada componente da luz.

O colimador tem na sua extremidade uma fenda de abertura regulável. Esta fenda está no foco de uma lente acromática situada na outra extremidade. A luz que sai do colimador, então, atinge a rede de difração com os feixes de luz paralelos. A rede de difração pode ser uma lâmina com 600 (ou 300) sulcos paralelos por milímetro. A luz só pode atravessar o espaço entre os sulcos que funcionam como fendas.

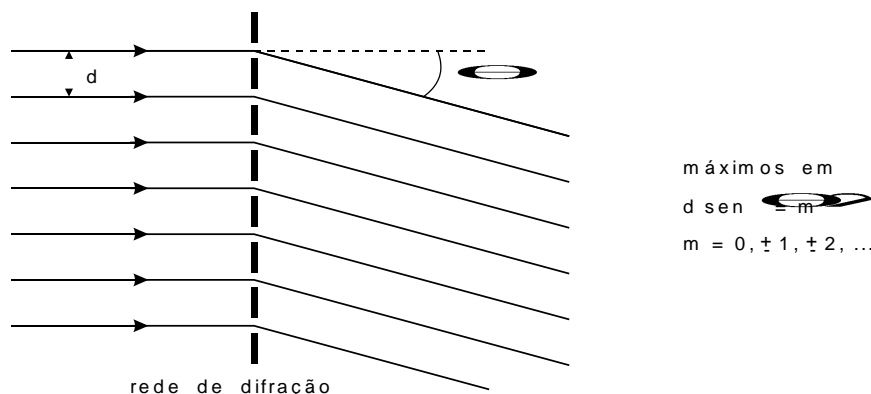


Figura 5.3: Corte esquemático de uma rede de difração.

Se uma luz emitida por um átomo incide perpendicularmente à rede de difração, todos os comprimentos de onda apresentam o máximo principal ($m = 0$) no mesmo ponto, pois eles não têm desvio angular. Mas o máximo de primeira ordem ($m = 1$) e os de ordens seguintes tomam posições angulares diferentes para diferentes comprimentos de onda o que nos possibilita obter o espectro de raias deste átomo. A observação das cores deste espectro de raias é feita através do telescópio e as posições angulares são medidas na escala graduada localizada na sua base giratória.

VI. Parte Experimental

O procedimento experimental a ser adotado é observar inicialmente o espectro de luz emitida por uma lâmpada de mercúrio para calibrar o espectroscópio. A calibração consiste em identificar cada raia e associar o comprimento de onda da raia com o ângulo em que ela aparece. Fazendo-se um gráfico com comprimento de onda versus desvio angular obtém-se a curva de calibração.

Em seguida, acende-se uma lâmpada de vapor de água para observar o espectro do hidrogênio atômico. Localiza-se cada raia e faz-se a leitura da sua posição angular. Pela curva de calibração descobre-se o comprimento de onda correspondente. Com estas medidas constroem-se os níveis de energia do átomo de hidrogênio e compara-se com a série de Balmer conhecida.

VII. Referências

- “Apostila do curso Física para Engenharia IV”, IFUSP (2014).
- “Apostila do curso Introdução à Espectroscopia”, W. M. Pontuschka e C. S. M. Partiti, IFUSP(1998,1999)
- “Introduction to Atomic Spectra”, H. E. White, (1934)
- “Cosmos”, Carl Sagan, Livraria e Ed. Francisco Alves, (1984).