
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Versão online disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/course/view.php?id=63572>

1 Introdução

A origem da espectroscopia data de 1666, ano em que Isaac Newton utilizou pela primeira vez o termo *espectro* para se referir a imagem produzida por um feixe de luz solar após atravessar um prisma de vidro. Tal imagem colorida, também chamada de espectro contínuo, é o resultado da decomposição de um feixe de luz policromático em diferentes comprimentos de onda (ou frequências) conforme representado na figura 1-a. Depois das observações de Newton, até meados do século XIX, uma série de experimentos utilizando prismas foram propostos por diferentes pesquisadores. O mais importante deles foi realizado por Joseph Fraunhofer, que ao montar um prisma em frente a lente objetiva de um telescópio, constatou que a luz proveniente do sol e de outras estrelas brilhantes (Sirius, por exemplo) apresentava linhas escuras sobrepostas ao espectro contínuo de radiação da luz. Algumas décadas mais tarde, Bunsen e Kirchhoff descobriram que, diferentemente da imagem da luz do sol decomposta num prisma, que parece um arco-íris artificial, a luz emitida por elementos puros e isolados contém apenas algumas cores bem definidas, denominadas linhas espectrais (veja figura 1-b). Portanto, o espectro discreto de um determinado elemento funciona como uma espécie de impressão digital, e pode ser utilizado para caracterizar os elementos químicos que compõem a natureza. Ao deduzirem que as linhas escuras (também chamadas de linhas de Fraunhofer) encontradas no espectro solar eram causadas pela presença de determinados elementos existentes nas camadas mais externas do Sol, que absorviam parte da luz incidente, Bunsen e Kirchhoff foram capazes de explicar os resultados anteriormente obtidos por Fraunhofer. Hoje em dia, sabemos que algumas das faixas escuras observadas são causadas pela absorção da luz pelo oxigênio presente na atmosfera terrestre. Na atualidade, a técnica de Espectroscopia Óptica tem um papel fundamental em diversas áreas de pesquisa, tais como Astronomia e Astrofísica. Além disso, a utilização de técnicas modernas, envolvendo diversos tipos de lasers com diferentes faixas espectrais, permite estudar detalhadamente a estrutura dos átomos, e são importantes para verificar modelos teóricos sofisticados que descrevem as propriedades eletrônicas de átomos e moléculas.

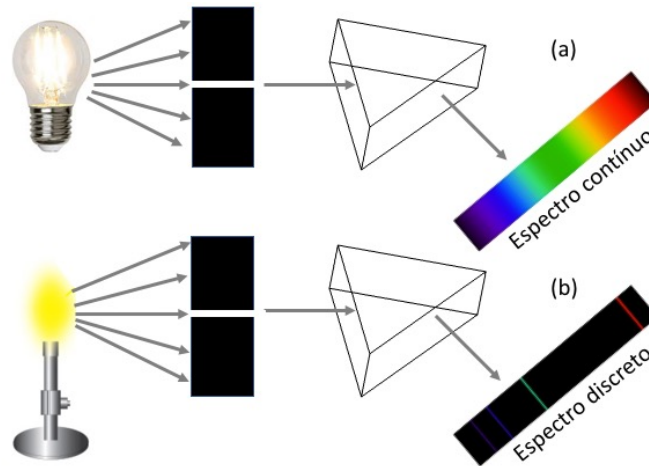


Figura 1: Diagramas representando a dispersão de um feixe de luz colimado ao atravessar um prisma de vidro. (a) decomposição de um feixe de luz branca (policromática) dando origem a um espectro contínuo; (b) decomposição de um feixe de luz emitido por um determinado elemento dando origem a um espectro discreto.

2 Conceitos Teóricos

Ao atravessar um prisma (ou uma rede de difração), a luz incidente sofre desvios, e devido à diferença de percurso, pode atingir um ponto do anteparo com fases distintas, dando origem a padrões de interferência. Além disso, ao atravessar uma rede com múltiplas fendas, interferências entre os feixes de luz provenientes de cada uma das fendas geram franjas de interferência no anteparo. Portanto, quando uma onda é difratada por duas ou mais fendas, o padrão em um anteparo é o resultado de uma mistura de ondas difratadas, sujeitas a interferências construtivas e destrutivas. Os máximos (linhas espectrais) observados no anteparo seguem a relação [1]

$$d \sin \theta = m \lambda, \quad (1)$$

onde λ representa o comprimento de onda de uma determinada linha espectral (cor), d é a distância entre duas fendas vizinhas da rede de difração (separação entre os sulcos), e m representa a ordem do máximo de difração. Praticamente toda a energia luminosa está contida no máximo central de difração ($m = 1$), localizado antes do primeiro mínimo de intensidade.

Conforme mencionado anteriormente, espectros característicos de emissão e absorção de elementos atômicos já haviam sido observados no fim do século XIX. Entretanto, o Eletromagnetismo Clássico não era capaz de explicar o fato de átomos isolados produzirem linhas espectrais discretas com diferentes comprimentos de onda λ . No caso particular de um átomo de hidrogênio, Johannes Balmer, em 1885, foi o primeiro a propor uma fórmula capaz de reproduzir as linhas espectrais observadas na faixa do visível (série de Balmer). Em 1900, Rydberg

generalizou o resultado proposto por Balmer para várias séries observadas. De acordo com Balmer e Rydberg, a transição de um elétron entre dois níveis de energia em um átomo de hidrogênio é caracterizada pela expressão

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right], \quad (2)$$

sendo R_H a constante de Rydberg ($R_H = 1,09681 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$), e n_f e n_i os níveis de energia final e inicial ocupados pelo elétron em um átomo de hidrogênio.

No início do século XX, Niels Bohr propõe um modelo atômico baseado nas idéias de Rutherford que procura resolver os problemas da estabilidade e explicar quantitativamente os espectros de luz observados para diversos elementos. Em seu modelo, Bohr postulou que um elétron orbitando em uma certa camada específica ao redor do núcleo de um átomo, deve absorver ou emitir um fóton para mudar de nível de energia. No modelo de Bohr, as órbitas são quantizadas, e um elétron passará a ocupar um nível de energia mais elevado sempre que for excitado por um fóton com energia igual a diferença entre os níveis de energia final e inicial. Entretanto, o elétron excitado ocupa uma posição menos estável, e portanto tende rapidamente a retornar para seu nível de energia inicial. Ao decair de um nível de energia E_2 para um nível mais baixo de energia E_1 , o elétron emite um fóton de energia

$$E = h\nu = E_2 - E_1, \quad (3)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$), e ν a frequência da luz emitida. Cada átomo só emite determinadas frequências de luz, uma vez que possuem níveis de energia característicos com separações bem definidas. Sendo assim, o espectro de emissão de luz de um átomo nos permite identificar um determinado elemento.

Apesar das limitações do modelo de Bohr, seus resultados para os níveis de energia do átomo de hidrogênio são praticamente idênticos aos obtidos pela mecânica quântica. Ao propor que os elétrons descrevem órbitas circulares quantizadas ao redor de um núcleo carregado positivamente, Bohr determinou que a energia de um elétron ocupando o n -ésimo nível do átomo de hidrogênio é dada por (em unidades de elétron-volt)

$$E(n) = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13.6}{n^2}, \quad (4)$$

onde $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ e $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ são, respectivamente, a massa e a carga do elétron, e $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ é a permissividade elétrica do vácuo. Note que a menor energia possível de um átomo de hidrogênio (estado fundamental) é $E(1) = -13.6 \text{ eV}$. A figura 2 representa esquematicamente o átomo de hidrogênio, e os decaimentos entre diferentes níveis de excitação para o nível $n = 2$. O espectro típico de emissão correspondente a série de Balmer se encontra na parte inferior direita da figura.

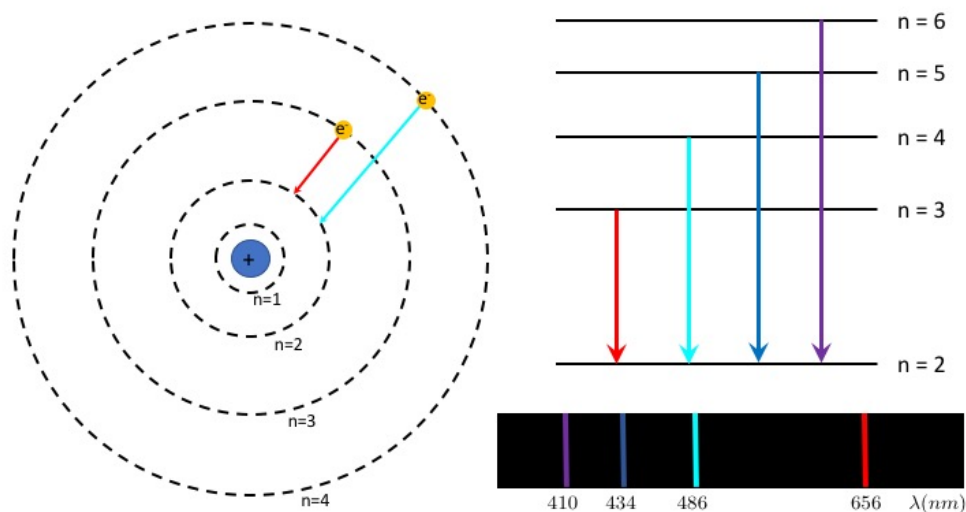


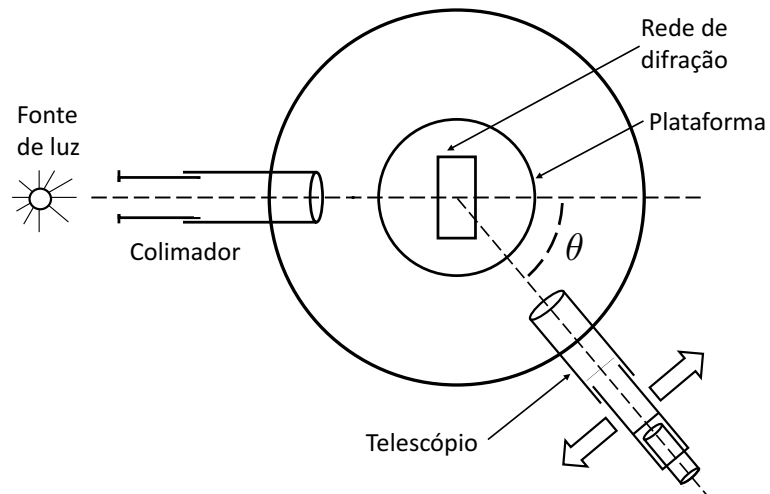
Figura 2: Representação esquemática do átomo de hidrogênio ($n = 1, 2, 3, 4$), e dos decaimentos entre diferentes níveis de excitação para o nível $n = 2$. O espectro típico de emissão correspondente a série de Balmer se encontra na parte inferior direita da figura.

3 Objetivos

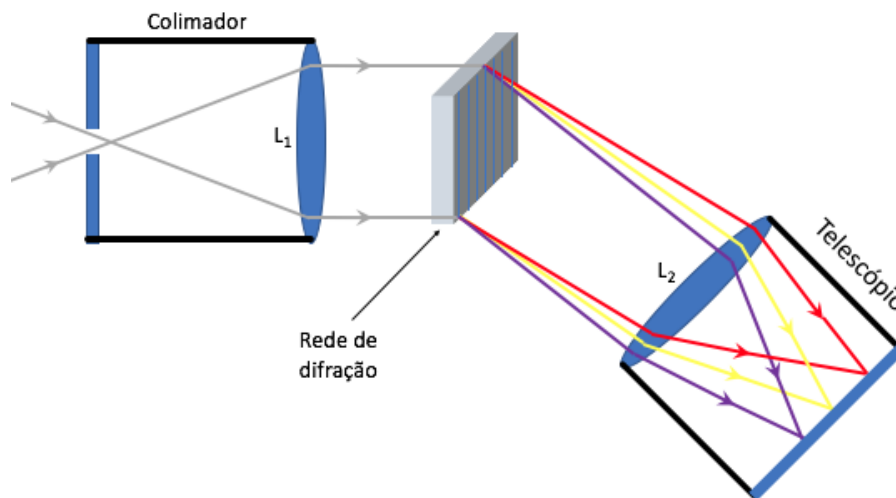
O principal objetivo desse experimento consiste na determinação dos comprimentos de onda da radiação emitida por átomos de um elemento desconhecido. Posteriormente, usaremos os resultados experimentais para caracterizar esse elemento.

4 Equipamento

Nesse experimento, iremos utilizar o espectroscópio óptico esquematizado na figura 3. O espectroscópio é formado por um colimador, uma plataforma e um telescópio. O colimador é constituído por um tubo que possui em uma das suas extremidades uma fenda de abertura regulável. O aparelho é construído de tal maneira que a fenda está posicionada no foco de uma lente acromática (L_1) situada na outra extremidade do tubo colimador. Ao entrar pela fenda e passar pelo colimador, os feixes paralelos de luz atingem uma lâmina que contém centenas de sulcos paralelos por milímetro (rede de difração). A rede de difração é montada com sua face perpendicular ao eixo do colimador, na base da plataforma do espectroscópio. Ao passar pela rede de difração, a luz é decomposta em diferentes frequências, e atinge o telescópio. Por sua vez, na entrada do telescópio, há uma lente acromática (L_2) que foca a luz incidente no anteparo do telescópio. O telescópio pode girar sobre a plataforma, e o ângulo θ (vide Eq. 1) pode ser lido em uma escala angular (goniômetro) que se encontra fixa na plataforma.



(a) Vista superior do espectroscópio óptico. Na figura é possível identificar a fonte de luz, o colimador, a rede de difração montada sobre a plataforma, e o telescópio.



(b) Caminho do feixe de luz ao passar pelo espectroscópio óptico.

Figura 3: Vista esquemática do espectroscópio óptico e seu princípio de funcionamento com base no caminho percorrido pelo feixe de luz.

5 Procedimento Experimental

O experimento será realizado utilizando duas lâmpadas distintas. O procedimento experimental se encontra abaixo, separado em itens que devem ser seguidos na ordem proposta.

1. Depois de ajustar o equipamento, use a lâmpada de mercúrio para calibrar o espectroscópio óptico. Faça um gráfico de “ $\text{sen}(\theta)$ vs λ ”, e ajuste uma reta aos dados experimentais. Determine o valor da constante da rede d (separação entre os sulcos) usando os coeficientes da reta de calibração ajustada.
2. Com o espectroscópio calibrado, meça as linhas espectrais fornecidas pela lâmpada que contém o elemento desconhecido. Determine os valores de λ para as linhas espectrais observadas, utilizando para isso a reta de calibração obtida anteriormente.
3. Use os resultados para determinar o elemento contido na lâmpada.

Referências

- [1] Berkeley Physics Laboratory, (parts C and D), Mc Graw Hill, 1966.
- [2] Eisberg e Resnick, Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, Editora Campus, 1988.