

UMA INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA ATÔMICA. II - O ESPECTRO DO SÓDIO

Oswaldo Sala

Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05599-970 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 14/2/07; aceito em 18/5/07; publicado na web em 9/11/07

AN INTRODUCTION TO ATOMIC SPECTROSCOPY. II - THE SODIUM SPECTRUM. The present article is devoted to Chemistry or Physics undergraduate students, given their difficulty to understand fundamental concepts and technical language used in atomic spectroscopy and quantum mechanics. An easy approach is shown in the treatment of the emission spectrum of the sodium atom without any involved calculations. In a previous article, the hydrogen spectrum was considered and the energy degeneracy of the angular momentum quantum number was observed. For the sodium spectrum, due to the valence electron penetration into internal shells, a breakdown of this degeneracy occurs and a dependence of this penetration on the angular momentum quantum number is observed. The eigenvalues are determined introducing the quantum defect correction (Rydberg correction) in the denominator of the Balmer equation, and the energy diagram is obtained. The intensity ratio for the observed doublets is explained by introducing new wave functions, containing the magnetic quantum number of the total angular momentum.

Keywords: sodium; spectral series; eigenvalues.

INTRODUÇÃO

Em artigo anterior¹ foi examinado o espectro atômico do hidrogênio, considerando o modelo de órbitas circulares do elétron ao redor do núcleo. Foram obtidas as expressões para as séries espectrais e para os níveis de energia (autovalores), em função do número quântico principal n . Sommerfeld considerou o modelo de órbitas elípticas para este átomo, havendo neste modelo duas variáveis, a distância do elétron ao núcleo e o ângulo de seu raio vetor com o semi-eixo maior da elipse. Para órbitas circulares Bohr introduziu a quantização do momento angular mas para órbitas elípticas, além da quantização do momento angular, é necessário considerar a quantização do momento linear, pois na elipse o raio não é constante. Isto dá origem a dois números quânticos, o radial, n_r , e o do momento angular, k ($k=1, 2, \dots$), sendo o número quântico principal n definido como $n = k + n_r$ ^{2,3}.

Sommerfeld mostrou que o número quântico n é uma medida do eixo maior da elipse e k é uma medida do eixo menor; atualmente o número quântico k foi substituído pelo número quântico do momento angular ℓ , que pode ter valores $0, 1, 2, \dots, n$. Foi definida uma nova função de onda, envolvendo n e ℓ , e para um mesmo valor de n devem aparecer vários subníveis, com diferentes valores de ℓ . No diagrama dos níveis de energia, para $n=1$ existirá somente um nível, com $\ell=0$. Para $n=2$ comparecem dois níveis, com $\ell=0$ e $\ell=1$; para $n=3$ existem três níveis, para $\ell=0, \ell=1$ e $\ell=2$ etc. As transições devem obedecer as regras de seleção, sendo que para o número quântico n não há restrições ($\Delta n = 0, 1, 2, \dots$) e para o número quântico ℓ só pode haver variação por uma unidade ($\Delta \ell = \pm 1$).

Neste modelo de órbitas elípticas são obtidos, contudo, os mesmos valores de energia do modelo de órbitas circulares, ou seja, a energia não depende do número quântico do momento angular ℓ , os autovalores para diferentes valores de ℓ e um mesmo valor de n são iguais; os estados para estas diferentes funções de onda são ditos degenerados. Como esperávamos resultado diferente para órbitas elípticas, poderíamos supor que este modelo não fosse correto. Para decidir esta questão convém examinar os es-

pectros de emissão de metais alcalinos e consideraremos, como exemplo, o átomo de sódio.

ESPECTRO DE EMISSÃO DO SÓDIO

O número atômico do sódio é 11, havendo duas camadas eletrônicas completas, uma com dois e a outra com oito elétrons, com um total de dez elétrons que blindam a carga nuclear, ficando o elétron de valência submetido à carga $+1$, como no átomo de hidrogênio. Com estas considerações, seria esperado que o espectro do sódio fosse semelhante ao do hidrogênio.

Examinando o espectro de emissão do átomo de sódio, mostra-se na Figura 1, percebe-se que aparecem mais linhas que no espectro do hidrogênio. (Na obtenção deste espectro foi utilizada uma lâmpada de sódio do tipo empregado na iluminação em túneis; devido a grande intensidade da linha amarela — 16956 cm^{-1} , característica do espectro deste átomo — foi usado um filtro de neodímio, que reduz drasticamente a intensidade desta linha. Como existe grande variação de intensidade das linhas consecutivas, o espectro está apresentado em escala logarítmica, tornando as intensidades mais comparáveis).

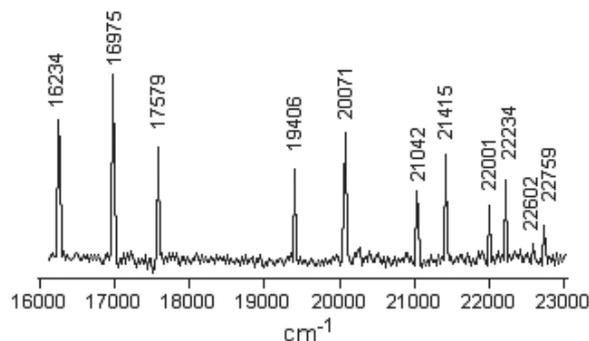


Figura 1. Espectro do sódio em baixa resolução. Foi utilizado um filtro de neodímio, para reduzir a intensidade da linha amarela (16975 cm^{-1}), que pode falsificar as intensidades relativas. A escala de intensidade é logarítmica, para compensar a grande variação de intensidade das linhas nas séries

Pelo modelo de órbitas elípticas estas elipses teriam diferentes excentricidades, sendo mais excêntricas as órbitas com menor ℓ , como mostra o esquema da Figura 2. Como conseqüência, a trajetória do elétron pode penetrar na camada completa, sendo esta penetração tanto maior quanto menor for o valor de ℓ . Elétrons com número quântico do momento angular $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ são conhecidos como elétrons s, p, d, f..., respectivamente.

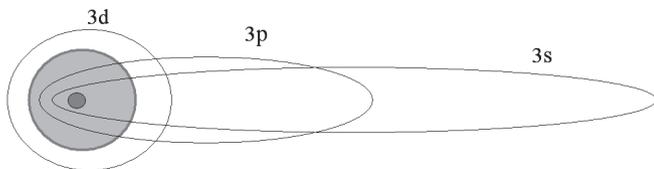


Figura 2. Esquema da penetração das órbitas para os elétrons s, p e d. Os círculos escuros representam a camada fechada e o núcleo do átomo

Quanto mais o elétron penetra nas camadas fechadas, maior é o efeito da carga nuclear e, como conseqüência, maior será a energia pela qual ele está ligado ao átomo. Em relação à expressão para a série de Balmer, onde o valor de cada termo é dado por (R/n^2) , para os metais alcalinos deve haver um aumento da energia destes termos, o que pode ser obtido diminuindo o valor do denominador de uma quantidade proporcional ao número quântico ℓ . Assim, o valor dos termos pode ser obtido de:

$$T = R \left[\frac{1}{(n - \mu_\ell)^2} \right] \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (1)$$

onde μ_ℓ denominado **defeito quântico**, é a correção (correção de Rydberg) a ser feita no número quântico principal n e cujo valor depende de ℓ . O denominador não é mais um número quântico perfeito, tem valor fracionário, e é conhecido como **número quântico principal efetivo**. Este modelo é mais simples de ser tratado, para a finalidade deste artigo, que o da carga nuclear efetiva⁴.

No espectro são observadas algumas séries de linhas, caracterizadas pela diminuição da intensidade e da distância entre as mesmas, seguindo uma seqüência uniforme. Assim, na Figura 1, a primeira, a quarta, a sexta, a oitava e a décima linha pertencem a uma série, enquanto que a terceira, a quinta, a sétima, a nona e a décima primeira linha pertencem a uma outra série.

As séries envolvem transições cujas energias são obtidas pela diferença entre dois termos definidos em (I), obedecendo a regra de seleção para o momento angular, $\Delta\ell = \pm 1$, que fica implícita no valor de μ_ℓ . Para o número quântico n não há restrição, podendo ocorrer transições entre valores de $\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Ao contrário do que acontecia para o átomo de hidrogênio, agora pode haver transições entre termos com mesmo valor de n , mas com diferentes valores do número quântico do momento angular. Por exemplo, pode haver a transição $3\mu_p \rightarrow 3\mu_s$ mas não pode haver transição entre termos com mesmo valor de ℓ , como $3\mu_p \rightarrow 4\mu_p$.

Haverá várias séries, de acordo com os valores de ℓ envolvidos e as regras de seleção, isto é, transições entre elétrons $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $p \rightarrow s, \dots$. Nas séries há um termo fixo (inicial) e um variável (final) e é este último que dá o nome às séries, que podem ser escritas:

$$v_s = R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} - \frac{1}{(n - \mu_s)^2} \right] \quad (n = 4, 5, 6, \dots) \text{ denominada série } \mathbf{sharp}$$

$$v_p = R \left[\frac{1}{(3 - \mu_s)^2} - \frac{1}{(n - \mu_p)^2} \right] \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \text{ denominada série } \mathbf{principal}$$

$$v_d = R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} - \frac{1}{(n - \mu_d)^2} \right] \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \text{ denominada série } \mathbf{diffuse}$$

Conservamos o nome das séries em inglês para manter a nomenclatura s, p, d... para os elétrons, que deriva da primeira letra do nome das séries.

Nestas séries o valor $n=3$ corresponde à camada do elétron de valência no estado fundamental.

No espectro atômico de hidrogênio, em alta resolução observa-se estrutura fina, correspondente às transições entre diferentes valores de ℓ ; esta estrutura foi explicada por Sommerfeld considerando correção relativística. Em resolução normal esta estrutura não é observada e pode-se considerar os termos dependentes somente do número quântico principal n , ou seja, degenerados em relação ao momento angular.

No espectro mostrado na Figura 1 comparecem linhas características para duas das três séries e uma linha intensa (16975 cm^{-1}) que, como veremos, é a única observada para a série principal nesta região. O primeiro passo neste estudo seria identificar cada série. Observando as expressões das séries nota-se que no limite, quando $n \rightarrow \infty$, as séries sharp e diffuse tendem ao mesmo valor,

$$R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} \right]. \text{ Pelo aspecto é fácil identificar no espectro estas duas}$$

séries, considerando o decréscimo das intensidades e do espaçamento entre as linhas de uma série (no sentido de menor para maior número de onda), além da convergência destas a um mesmo limite.

As linhas de cada uma destas séries podem ser enumeradas tentativamente neste mesmo sentido, partindo de $n = 3$ ou 4 ou 5 para obter um gráfico, como será descrito. Como as linhas aparecem desdobradas pode-se, no momento, considerar nos dubletos somente as linhas mais intensas, que são as indicadas na Figura 1.

Para identificar as séries vamos considerar que a órbita para $\ell = 3$ (elétron d) é muito pouco penetrante e, em primeira aproximação, supor que $\mu_d = 0$. Assim, a série diffuse seria escrita como equação de uma reta:

$$v_d = R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = A - BX$$

$$\text{onde } A = R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} \right], B = R \text{ e } X = 1/n^2.$$

Fazendo o gráfico do número de onda de uma destas duas séries, em função de $1/n^2$, partindo de um valor tentativo de n (a partir de 3), se o gráfico apresentar uma curvatura tenta-se outros valores iniciais de n . Se não obtivermos uma reta com estes novos valores, a série escolhida não é a diffuse. Pode-se fazer o mesmo procedimento com a outra série e para um determinado valor de n será obtida a reta esperada, confirmando ser esta a série diffuse. A regressão linear deste gráfico fornece como coeficiente angular o

$$\text{valor de } R \text{ e como coeficiente linear o valor de } R \left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} \right]. \text{ Conhe}$$

cido R obtém-se o valor de $\left[\frac{1}{(3 - \mu_p)^2} \right]$ e, conseqüentemente, o valor do defeito quântico μ_p .

CÁLCULO DOS DEFEITOS QUÂNTICOS

A Figura 3 mostra os gráficos dos números de onda da série difusa em função de $1/n^2$ e a regressão linear, que fornece os valores de R (constante de Rydberg) e do coeficiente linear, que permitem calcular o valor de μ_p . Em (A) o gráfico é construído para n a partir de 3 e em (B) para n a partir de 4. Nota-se em (A) uma pequena curvatura (concavidade para baixo), enquanto que em (B) o gráfico é uma reta perfeita, além da boa concordância com o valor de R conhecido (já foi determinado para o átomo de hidrogênio¹). O fato de $n = 4$ dar resultado correto é confirmado quando se observa o diagrama dos níveis de energia (Figura 4), onde é indicada a primeira transição no visível da série difusa, que é a transição $4D \rightarrow 3P$ (a transição $3D \rightarrow 3P$ situa-se aproximadamente em 12200 cm^{-1} , fora da região espectral analisada).

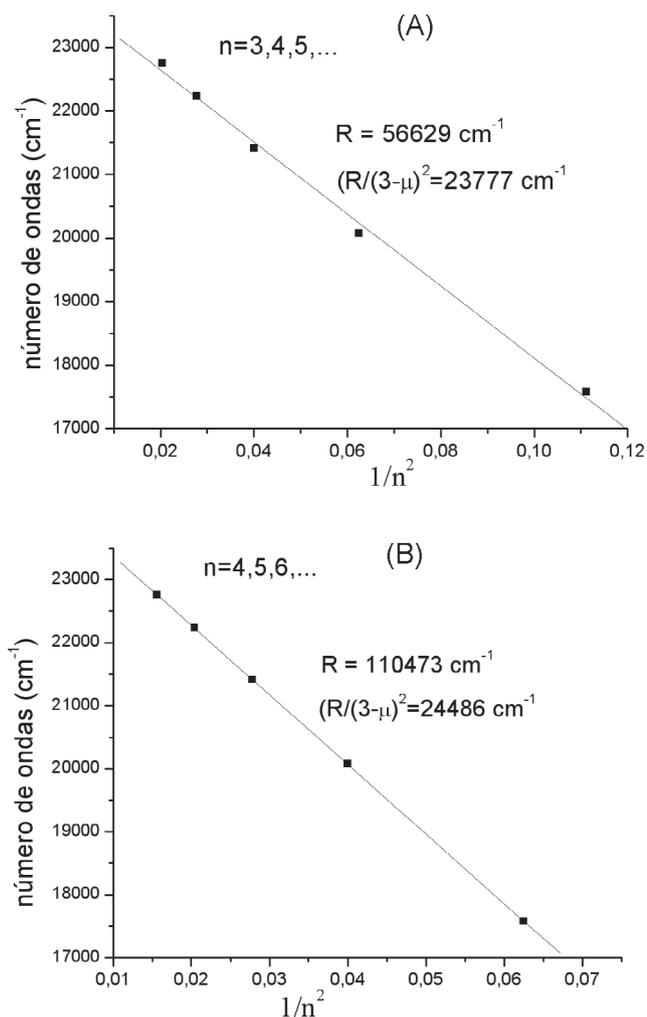


Figura 3. Gráfico de ν_d em função de $1/n^2$ e regressão linear. (A), para n a partir de 3 e (B) para n a partir de 4. Estão indicados os valores de R e do coeficiente linear. Nota-se em (A) que o valor de R não é correto, enquanto que em (B) o valor é o correto, confirmando a escolha de n a partir de 4

O duplete da linha amarela, em 16980 e 16963 cm^{-1} ($588,9$ e $589,5 \text{ nm}$), usado para caracterização analítica do sódio, por sua intensidade deve ser atribuído à primeira transição da série principal, $3p \rightarrow 3s$. Como já calculamos o valor de μ_p , podemos calcular o de μ_s , usando a expressão da série principal e o número de onda de uma destas duas linhas.

Conhecidos os valores dos defeitos quânticos podemos determinar os níveis de energia (autovalores) através da expressão (I).

As funções de onda dependem do número quântico principal n e do número quântico do momento angular ℓ , como seria esperado para o modelo de órbitas elípticas. Assim, os autovalores são determinados por estes dois números quânticos. Para o hidrogênio, o elétron está submetido a um campo coulombiano e os estados são degenerados, as funções de onda para um mesmo valor de n e diferentes valores de ℓ têm mesmo autovalor; para o sódio, devido à penetração das órbitas, o potencial que atua no elétron de valência varia durante sua trajetória. Fora das camadas fechadas a carga que atua sobre ele é $+1$, mas quando ele penetra na segunda camada, devido à blindagem da primeira camada, a carga efetiva que ele sentirá será $+9$ ($=11-2$). A degenerescência é rompida originando diferentes autovalores, como mostra o diagrama dos níveis de energia da ligação do elétron ao átomo (Figura 4), sendo estas energias calculadas com a equação (I). Os estados eletrônicos correspondentes estão representados pela notação espectral que será definida a seguir.

Examinando mais cuidadosamente o espectro verifica-se que é constituído por dubletos. Este desdobramento é devido ao acoplamento do momento angular do spin do elétron com o momento angular orbital (acoplamento spin-órbita⁵). Temos de introduzir mais um número quântico, associado ao momento angular de spin. O momento angular do spin é dado por $p_s = s\hbar/2\pi$, onde s é o número quântico do spin do elétron, sendo seu valor $1/2$. Os vetores associados ao momento angular orbital e do spin são acoplados, dando como resultado o momento angular total j , obtido da soma vetorial dos vetores \vec{s} e $\vec{\ell}$, $\vec{j} = \vec{s} + \vec{\ell}$ onde estes vetores têm apenas as orientações definidas pela mecânica quântica. Esta soma vetorial, para $s = 1/2$ e $\ell = 0$ resulta em $j = 1/2$; para $s = 1/2$ e $\ell = 1$ resulta em $j = 1/2$ e $j = 3/2$. Estas notações valem para um elétron, para o átomo deve-se considerar o momento resultante dos vários elétrons ($\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$ e $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$) e escrever a notação para os termos espectrais usando letras maiúsculas. Esta notação tem a forma $^{2S+1}L_J$, onde $2S+1$ é denominada multiplicidade, L é o número quântico do momento angular orbital resultante (no caso de somente um elétron de valência tem o mesmo valor de ℓ) e J é o número quântico do momento angular total, obtido pela soma vetorial quantizada de \vec{L} e \vec{S} (no caso presente tem o mesmo valor deste momento para o elétron, pois só há 1 elétron de valência). Para o sódio a multiplicidade é 2, pois o spin resultante é o mesmo do elétron, $1/2$. Os termos espectrais para os elétrons s ficam: $n^2S_{1/2}$. Para elétrons p ficam $n^2P_{1/2}$ e $n^2P_{3/2}$; para elétrons d ficam $n^2D_{3/2}$ e $n^2D_{5/2}$. Os valores de J é que distinguem os componentes de um multipletto.

DIAGRAMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA

O diagrama da Figura 4 mostra os valores da energia da ligação do elétron ao átomo (em cm^{-1}), para os correspondentes termos espectrais, e as transições iniciais utilizadas em cada série na obtenção dos gráficos de ν_d em função de $1/n^2$. A segunda linha da série principal é a transição $4^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, que se situa em $41450 - 11248 = 30202 \text{ cm}^{-1}$ ($=331 \text{ nm}$), no ultravioleta, sendo absorvida pelas paredes de vidro da lâmpada de sódio, ficando fora da região de observação do espectro. Isto explica porque só observamos uma única linha desta série. (Usando, como fonte da radiação, um arco elétrico com eletrodos de carvão embebido em sal de sódio, pode-se obter o espectro na região do ultravioleta).

Neste diagrama aparecem três colunas, uma para cada valor do número quântico do momento angular, diferentemente do diagrama para o hidrogênio¹ onde só há uma coluna, contendo a variação do número quântico principal.

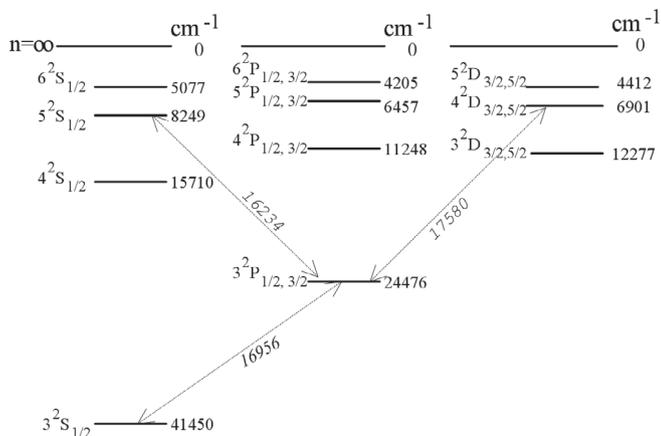


Figura 4. Diagrama dos níveis de energia do átomo de sódio. Estão indicadas, com linhas tracejadas, as transições na região do visível que servem como ponto de partida na obtenção dos gráficos de número de onda em função de $1/n^2$

RAZÃO DE INTENSIDADES ENTRE OS COMPONENTES DOS DUBLETOS

Observando os dubletos nota-se que há uma relação de intensidade de 2:1 entre as duas linhas, como se observa na Figura 5 para os componentes em 22232 e 22249 cm^{-1} da série diffuse. O espectro foi obtido com maior resolução e sem uso de filtros, para não haver falsificação da intensidade. O espaçamento de 17 cm^{-1} entre as duas linhas é devido à diferença entre as energias dos níveis $3^2P_{1/2}$ e $3^2P_{3/2}$, que é o espaçamento medido em todos os dubletos, pois este termo é comum em todas as séries observadas. A separação entre os componentes do dubleto $3^2D_{3/2, 5/2}$ é muito pequena e seus níveis não são resolvidos.

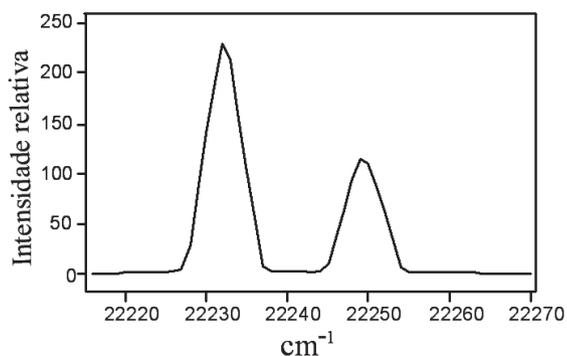


Figura 5. Espectro do dubleto $7^2D_{3/2, 5/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ e $7^2D_{3/2, 5/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ (22249 e 22232 cm^{-1}). Nota-se a relação de intensidade de 2:1 entre as duas linhas

A razão de intensidade 2:1 só pode ser explicada utilizando conceitos da mecânica quântica. Consideremos o que ocorre no espectro quando é aplicado na fonte de radiação um campo magnético intenso. O efeito observado constitui o conhecido **Efeito Zeeman**. Sem campo magnético observa-se a linha amarela como um dubleto (transição $3^2P_{1/2}$ e $3^2P_{3/2}$ para $3^2S_{1/2}$). Quando é aplicado o campo magnético estas linhas ficam desdobradas, uma em quatro componentes e a outra em seis componentes, como mostra o esquema da Figura 6.

Para entender este desdobramento é necessário introduzir o número quântico magnético M_J , que resulta da projeção do momento angular total na direção do campo magnético, como no es-

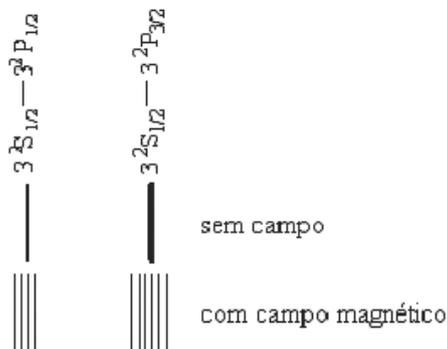


Figura 6. Esquema do efeito Zeeman no dubleto da linha amarela, mostrando o desdobramento em 4 e em 6 linhas, causado pelo campo magnético

quema da Figura 7. Na mecânica quântica o valor do momento angular total é dado por $\sqrt{J(J+1)}$ ($h/2\pi$) (ou $J^*(h/2\pi)$) e não por $J(h/2\pi)$. A aplicação do campo magnético causa orientações bem definidas do vetor deste momento angular em relação à direção do campo. Haverá uma quantização espacial, sendo a projeção de J^* na direção do campo quantizada, adquirindo valores de M_J (número quântico magnético) $J, J-1, \dots, -J$. Na Figura 7(A) o esquema mostra para o número quântico $J = 1/2$ as projeções (M_J) sob ação do campo magnético, que ocorrem para o nível $3^2P_{1/2}$ ou $3^2S_{1/2}$; na Figura 7(B) o esquema mostra estas projeções para $J=3/2$, que ocorrem para o nível $3^2P_{3/2}$.

Resumindo, o campo magnético causou o desdobramento de $2J+1$ valores de M_J . Cada valor de M_J corresponde a uma diferente função de onda, cujos autovalores dependem do valor deste número quântico. Sem o campo não há este desdobramento, pois não existem as projeções e o autovalor dependerá somente de J^* e não de M_J .

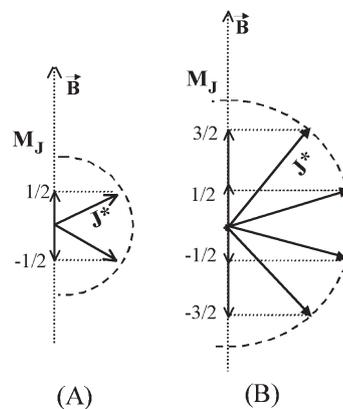


Figura 7. Quantização espacial do momento angular total $J^*(h/2\pi)$, onde $J^* = \sqrt{J(J+1)}$ na presença do campo \vec{B} : (A) para $J = 1/2$, (B) para $J = 3/2$; estão indicados os valores do número quântico magnético M_J

Na Figura 8(A) é mostrado, no efeito Zeeman, o aparecimento das 6 linhas para a transição $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ e das 4 linhas para a transição $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$. Pela presença do campo foram criadas novas funções de onda (dependentes de M_J) e quando o campo é removido estas funções continuam a existir, embora se observe apenas um autovalor. As funções de onda são degeneradas, sendo o grau de degenerescência dado pelo número de valores possíveis de M_J , $2J+1$. A aplicação do campo remove a degenerescência aparecendo níveis de energia diferentes, um para cada valor de M_J .

Foram criadas novas funções de onda, assim, mesmo sem campo devemos considerar, para um determinado nível, a presença das

$2J+1$ funções de onda, como é mostrado na Figura 8(B). Como as transições ocorrem entre estados, nota-se nesta Figura que para $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ existem quatro transições, envolvendo os diferentes valores de M_j , ao passo que para $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ só ocorrem duas transições. Portanto, a razão de intensidade entre os dois componentes do dubleto é de 4:2 ou 2:1, em concordância com o observado experimentalmente.

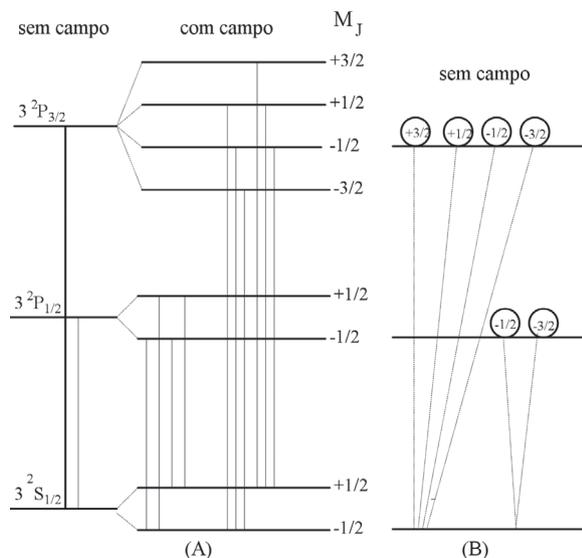


Figura 8. (A) transições sem e com campo magnético, estas últimas sendo devidas ao aparecimento do número quântico magnético M_j ; (B) sem campo, devido à degenerescência cada nível contém a contribuição das $2J+1$ funções de onda, uma para cada M_j . Estas transições (sem campo) levam à razão de intensidade 1:2

CONCLUSÃO

A penetração das órbitas rompe a degenerescência dos estados para diferentes valores do número quântico do momento angular e acarreta uma modificação na expressão da série de Balmer, pela introdução do “defeito quântico”, que é função deste número quântico. Com a nova expressão para os autovalores é construído o diagrama dos níveis de energia. O aparecimento de dubletos é explicado pela presença do spin do elétron (e seu acoplamento com o momento angular) e novos números quânticos devem ser introduzidos na função de onda. A presença do número quântico magnético é evidenciada pelo efeito observado quando é aplicado um campo magnético (efeito Zeeman). A razão de intensidades, 2:1, entre as duas linhas dos dubletos decorre da presença destes números quânticos na função de onda, considerando que as transições são entre estados e não entre os autovalores, como pode parecer dos diagramas.

REFERÊNCIAS

1. Sala, O.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1773.
2. Herzberg, G.; *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications: New York 1944.
3. White, H. E.; *Introduction to Atomic Spectra*, 5th ed., McGraw-Hill, 1934.
4. Sala, O.; Araki, K.; Noda, L.K.; *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1269.
5. Semat, H.; *Introduction to Atomic Physics*, Rinehart & Company, Inc.: New York, 1946.