

Espetros

Michael Fowler

Universidade de Virgínia

Trabalhos Prévios

O primeiro cientista a perceber que a luz era constituída pelas cores do arco-íris foi Isaac Newton, que em 1666 fez passar um raio de luz do Sol por uma pequena fenda, e em seguida por um prisma, para projetar o espectro colorido numa parede. Este efeito foi observado antes, claro, pelo menos no céu, mas as tentativas anteriores para o explicar, por Descartes e outros, sugeriam que a luz branca se tornava colorida ao ser refratada, dependendo a cor do ângulo de refração. Newton clarificou a situação ao utilizar um segundo prisma para reconstituir a luz branca, tornando muito mais plausível a ideia de que a luz branca era constituída pelas diferentes cores separadas. Em seguida, fez passar apenas uma cor do espectro por um outro prisma, tendo concluído que mais nenhuma cor era observada. Isto é, a luz de apenas uma cor não se alterou por refração. Newton concluiu que a luz branca era constituída por todas as cores do arco-íris, e que ao passar por um prisma, estas cores eram refratadas segundo ângulos diferentes, e assim separadas de acordo com o espectro observado.

Em 1752, o físico escocês Thomas Melvill descobriu que, ao provocar a combustão de diferentes substâncias, e ao passar a luz gerada por um prisma, obtinha diferentes padrões no espectro. O sal de cozinha, por exemplo, gerava uma luz “amarela muito brilhante”. Para além disso, nem todas as cores do arco-íris eram visíveis no espectro – existiam riscas negras no espectro e, para alguns materiais, existiam apenas algumas riscas coloridas. Por volta de 1820, Herschel reconheceu que a espectroscopia era um meio excelente para detetar e identificar pequenas quantidades de um elemento quando levado à chama.

Entretanto, a luz branca do Sol estava a ser detalhadamente estudada. Em 1802, William Wollaston, em Inglaterra, tinha descoberto (talvez utilizando uma ranhura mais fina ou um prisma melhor) que o espectro solar também tinha pequenas “falhas” – existiam muitas pequenas riscas negras no espectro de cores. Isto foi investigado de forma muito mais sistemática por Joseph von Fraunhofer, a partir de 1814. Fraunhofer aumentou a dispersão ao utilizar mais do que um prisma. Descobriu um “quase incontável número” de linhas. Designou as riscas negras de maior espessura de A, B, C, D, etc.

Foucault liga as Riscas Brilhantes de Melvill e as Riscas Negras de Fraunhofer

Em 1849, Foucault (o mesmo dos estudos sobre velocidade da luz e pêndulos) examinou o espectro de luz de uma lâmpada de arco voltaico com elétrodos de carbono. Observou uma risca dupla e brilhante de cor amarela e exatamente no mesmo comprimento de onda da risca negra D de Fraunhofer para a luz solar. Investigando um pouco mais, Foucault fez passar a luz do Sol pela lâmpada e em seguida por um prisma. Observou que as riscas D do espectro eram ainda mais negras que o habitual. Após testar com outras fontes, concluiu que a lâmpada de arco, que *emite* luz com frequência igual à da risca D, também absorvia luz da mesma frequência proveniente de outra fonte.

Esta descoberta não surpreendeu Sir George Stokes em Cambridge. Stokes notou que qualquer sistema mecânico com uma frequência natural de oscilação emite a essa frequência quando é perturbado, mas também absorve a essa frequência, o chamado fenómeno de ressonância.

Questão para o leitor:

- Num eclipse total do Sol, a única luz do Sol que chega à Terra provém dos gases quentes da atmosfera do Sol, uma vez que a luz proveniente do disco solar é bloqueada pela Lua. A luz que atravessa estes gases a elevadas temperaturas foi analisada durante um eclipse em 1870. Como relaciona o espectro observado nessa altura com o da luz proveniente do Sol num dia em que não ocorra eclipse?

O espectro do hidrogénio, observado cerca de meio século mais tarde, foi crucial na obtenção das primeiras explicações sobre a estrutura do átomo. O primeiro a observá-lo foi Anders Angstrom em Uppsala, Suécia, em 1853. Os seus apontamentos foram traduzidos para inglês em 1855. Angstrom, filho de um ministro do país, era uma pessoa reservada, nada interessada na vida social que se centrava na corte. Como consequência, passaram muitos anos até que as suas descobertas tivessem destaque, na Suécia e no resto do mundo (muitos dos seus resultados foram publicados em sueco). Entretanto, em Freeport, Pennsylvania, em 1855, David Alter descreveu o espectro do Hidrogénio e de outros gases. Na década de quarenta do século XIX, Alter iniciou a primeira produção comercial de Bromo a partir de salmoura. Também descobriu uma forma de extrair óleo do carvão, mas com a descoberta de petróleo na Pennsylvania, o método tornou-se economicamente inviável. O seu trabalho também não mereceu grande destaque.

Bunsen e Kirchhoff

A primeira investigação sistemática sobre espectros foi a de Bunsen e Kirchhoff, em Heidelberg, entre 1855 e 1863. Utilizaram diversas técnicas. Por um lado, colocaram vários sais à chama de um bico de Bunsen, Esta foi uma forma muito eficaz de observar espectros, porque a chama proveniente do bico de Bunsen emitia muito pouca luz. Também utilizaram a chama mais fria resultante da queima de álcool misturado com água, de forma a gerar vapor que permitisse estudar o espectro de absorção. Por último, estudaram o espectro criado por lâmpadas de arco com elétrodos de diferentes materiais. Ao utilizar elétrodos de ferro, obtiveram um espectro coincidente com as riscas negras do espectro do Sol. Com elétrodos de cobre o resultado já era diferente. Concluíram que a atmosfera do Sol continha Ferro e muito pouco Cobre e que, segundo eles, este resultado parecia plausível, uma vez que existia grande quantidade de Ferro, tanto na Terra como nos meteoritos.

(Nota de advertência aos filósofos: Em 1835, o filósofo francês Auguste Comte (o fundador do positivismo) escreveu: "... O nosso conhecimento a respeito de massas gasosas [estrelas] é necessariamente limitado à sua existência, tamanho ... e poder refrator, não devemos ser capazes de determinar a sua composição química, ou até mesmo a sua densidade ... considero que qualquer noção que diga respeito à verdadeira temperatura das várias estrelas nos será para sempre negada."

A colaboração de Kirchhoff e Bunsen resultou num grande esforço de pesquisa, até para os padrões modernos. Determinaram milhares de riscas espectrais, com uma precisão de 1 para 10.000. Descobriram, espectroscopicamente, novos elementos: Rubídio e Césio. O método que desenvolveram foi utilizado para descobrir quinze novos elementos antes do fim do século. Em 1869, Joseph Lockyer estudou o espectro das protuberâncias solares (durante um eclipse). Descobriu que o espectro se encontrava ligeiramente desviado (efeito de Doppler), e portanto foi capaz de deduzir a velocidade dos gases em rotação em torno das manchas solares. Observou também um espectro nunca antes visto, e supôs que tivesse origem num novo elemento a que chamou Hélio.

O Hélio foi mais tarde descoberto na Terra em 1895 por Ramsay. Nessa altura, tinha acabado de se descobrir que existia um componente inerte na atmosfera, o Árgon. Mais tarde, um gás inerte foi observado a emanar de sais de Urânio quando estes eram aquecidos. Ramsay assumiu que este seria o

mesmo gás, Árgon, mas decidiu verificar. Ao aquecer sais de Urânio e ao realizar uma análise espectral do gás emitido, ficou surpreso ao encontrar Hélio.

(Aqui está outro exemplo do Método Científico em funcionamento: quase todas as importantes descobertas foram feitas por acidente, enquanto se procurava algo completamente diferente.)

A Série de Balmer

Um grande número de progressos científicos foram obtidos através das riscas espectrais, ainda que ninguém fizesse a mais pequena ideia sobre o motivo pelo qual os átomos emitiam a determinadas frequências. Reconhecia-se que os espectros implicavam que os átomos tivessem uma estrutura. Em 1852, Stokes afirmou que provavelmente as vibrações que produziam luz eram vibrações que ocorriam entre os constituintes das moléculas (um termo que, naquela época, também incluía átomos separados) e em 1875 Maxwell, ao enumerar propriedades que os átomos deviam ter, incluiu a capacidade de movimento interno ou vibração. Contudo, este fato preocupou Maxwell. Como ele referiu, a evidência espectroscópica obriga à conclusão de que o átomo é bastante complexo, com muitos graus internos de liberdade. Ainda que aparentemente todos estes modelos de vibração, ou quase todos eles, não considerem a excitação pelo calor, já que se o considerassem, esta capacidade do átomo absorver energia seria refletida, para um determinado aquecimento.

Se algum padrão pudesse ser identificado nas linhas espectrais de um átomo, essa seria uma pista para a estrutura interna do átomo. Poderíamos ser capazes de construir um modelo. Foi realizado um grande esforço ao analisar os dados espectrais desde a década de sessenta do século XIX. O grande avanço foi feito por Johann Balmer, um professor de Matemática e Latim da escola feminina de Basel, na Suíça. Balmer não havia estudado física, e fez a sua grande descoberta quando tinha quase sessenta anos. Assumiu que o átomo que apresentava espectros mais simples era o átomo mais leve, o de Hidrogénio. Angstrom tinha medido as quatro linhas espectrais visíveis com comprimentos de onda 6562.10, 4860.74, 4340.1 e 4101.2 Angstrom (10^{-10} metros). Balmer concentrou-se apenas nestes quatro números, e descobriu que podiam ser obtidos pela fórmula:

$$\lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$$

onde $b = 3645.6$ Angstroms, e $n = 3, 4, 5, 6$. Balmer sugeriu que poderiam existir outras linhas – no infravermelho – correspondentes a $n = 7, 8, \dots$, e de fato algumas delas tinham já sido observadas, sem o conhecimento de Balmer. Considerou ainda que o 4 podia ser substituído por 9, 16, 25, ... o que também veio a confirmar-se como verdadeiro, embora estas riscas, na região do infravermelho, não tenham sido detetadas até ao início do século XX, tal como as riscas Ultravioletas resultantes da substituição do 4 por 1.

É importante escrever a fórmula geral de Balmer em função do inverso do comprimento de onda. A isso dá-se o nome de número de onda, o número de ondas por unidade de comprimento

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

onde n, m são números inteiros, e R_H é a constante de Rydberg, $109,737 \text{ cm}^{-1}$.

Atribuiu-se o nome a esta constante depois de o físico sueco Rydberg apresentar, em 1888, uma generalização da fórmula de Balmer, na qual n foi substituído por $n +$ uma constante, sendo esta constante de valor inferior a uma unidade. Rydberg sugeriu que todos os espectros atômicos formam famílias com este padrão. (Também afirmou desconhecer o trabalho de Balmer). Há de fato famílias de espectros que seguem este padrão de Rydberg, notavelmente os metais alcalinos como o sódio, potássio, etc., mas as suas riscas não se “encaixam” na fórmula de Balmer com a mesma precisão do átomo de hidrogénio. Se forem considerados valores baixos para n , obtêm-se riscas bastante desviadas do resultado esperado.

(Nota: Átomos cujas riscas espectrais seguem a fórmula de Rydberg designam-se por *átomos de Rydberg*. Estes átomos de Rydberg têm um eletrão a orbitar a uma distância muito maior do núcleo do que os restantes. Como consequência, os átomos de Rydberg sobrevivem apenas no estado gasoso a pressões muito reduzidas, caso contrário o eletrão referido é-lhes retirado. O professor Tom Gallagher da Universidade de Virgínia é um perito mundial nestes átomos, que provaram ser uma grande fonte de informação para a mecânica quântica.)

Um padrão que foi identificado no espectro de muitos átomos foi o Princípio de Combinação de Ritz:

“Se para um dado átomo há riscas espectrais em dois comprimentos de onda, há por vezes outra risca espectral precisamente no comprimento de onda que resulta da soma dos dois comprimentos de onda anteriores.”

É fácil de verificar a partir da fórmula de Balmer que este princípio é verdadeiro para alguns pares de riscas no espectro de hidrogénio. Também é verdadeiro para átomos onde não é possível discernir nenhum outro padrão nas riscas espectrais.

Livros que utilizei na preparação deste documento:

Inward Bound, Abraham Pais, Oxford, 1986

Collins' Biographical Dictionary of Scientists, HarperCollins, Glasgow, 1994

A History of Science, W. C. Dampier, Cambridge, 1929.

© Michael Fowler, Universidade de Virgínia

Casa das Ciências 2012

Tradução/Adaptação de Nuno Machado e Manuel Silva Pinto

