

Aula 20

Espetroscopia Atómica

Espetroscopia Atômica

A **espectroscopia atômica** é uma ferramenta importante para estudar a estrutura eletrônica dos átomos. Com já se viu foi esta técnica que forneceu uma das primeiras evidências de que a energia dos átomos estava quantificada.

Um espectro atômico (Figura 1) é um registo da intensidade da radiação emitida ou absorvida por um conjunto de átomos em função do comprimento de onda, λ , frequência, ν , ou número de onda, $\tilde{\nu}$, da radiação emitida (espectro de emissão) ou absorvida (espectro de absorção).

Observam-se linhas nos espectros quando um átomo sofre uma mudança de estado eletrônico acompanhada de uma variação de energia $|\Delta E|$, emitindo ou absorvendo um fóton de frequência $\nu = |\Delta E| / h$

Assim, o espectro atômico fornece informação sobre as energias dos elétrons nos átomos

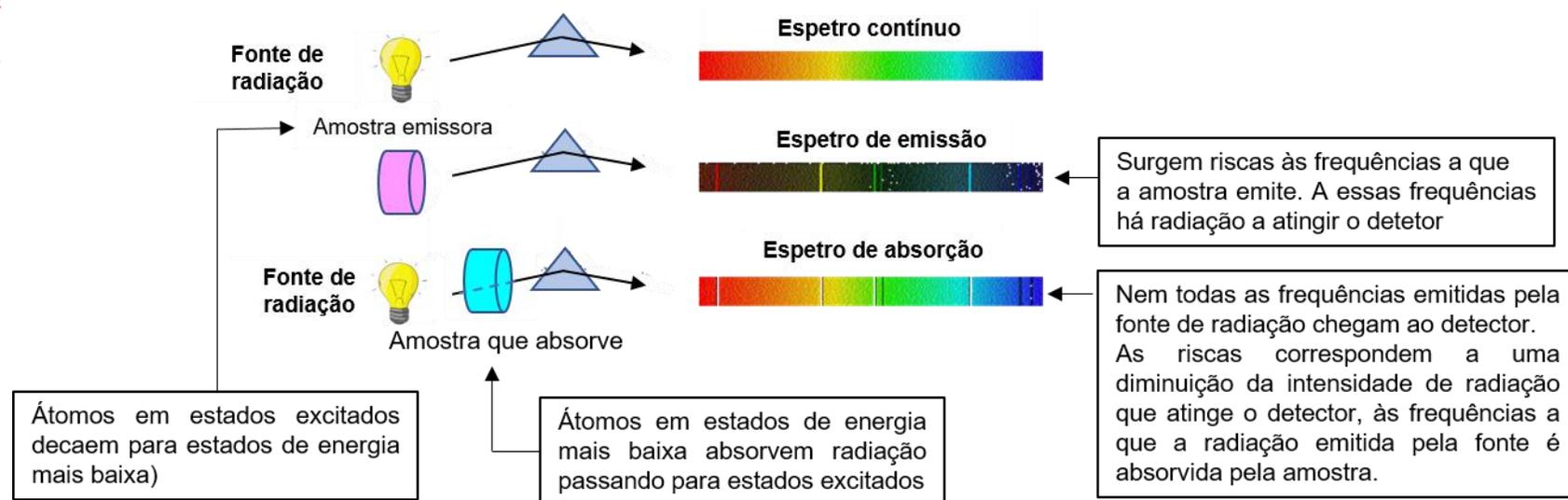
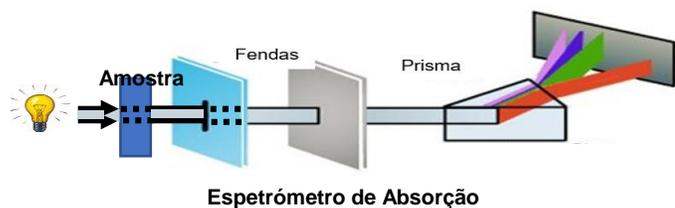


Figura 1. Esquema de montagens para obter espectros de emissão e absorção

Espetros de Átomos Hidrogenóides

Átomos hidrogenóides são, como vimos, todos aqueles que possuem um só eletrão independentemente do seu número atómico e carga (e.g. H, He⁺, Li²⁺, C⁵⁺, U⁹¹⁺).

Energias dos átomos hidrogenóides

As energias dos átomos hidrogenoides são dadas por (Aula 16):

$$E_n = -\frac{hcR_N Z^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (16.10)$$

onde h representa a constante de Planck, c a velocidade da luz, R_N a constante de Rydberg, Z o número atómico e n o número quântico principal.

Espetros de Átomos Hidrogenóides

Transições eletrónicas nos átomos hidrogenóides

Numa transição eletrónica, um eletrão sofre uma variação de energia ΔE , mudando de uma orbital caracterizada por números quânticos n_1, l_1 e m_{l1} para uma outra com números quânticos n_2, l_2 e m_{l2}

$$\psi(n_1, l_1 \text{ e } m_{l1}) \xrightarrow{\Delta E} \psi(n_2, l_2 \text{ e } m_{l2}) \quad (20.01)$$



A absorção corresponde à passagem de uma orbital de energia mais baixa para outra de energia mais elevada, como resultado da absorção de um fóton. A emissão corresponde ao processo inverso.

A energia do fóton absorvido ou emitido obedece à **relação de Bohr**:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (20.02)$$

Espetros de Átomos Hidrogenóides

Regras de seleção

Não basta que uma transição obedeça à relação de Bohr para ser observável no espetro. As transições são, assim, classificadas em **permitidas**, se podem contribuir para o espetro, e **proibidas**, no caso contrário. As restrições impostas para que uma transição seja observável designam-se por **regras de seleção**. Têm origem na necessidade de conservação do momento angular total das partículas envolvidas na transição (fotão e eletrão). O fotão é uma partícula de spin-1, isto é, caracterizada pelo número quântico de spin $s = 1$. Quando um fotão é emitido ou absorvido, como resultado de uma transição eletrónica o número quântico de momento angular l do eletrão tem que variar de uma unidade para que o momento angular total seja conservado. As regras de seleção para transições eletrónicas em átomos hidrogenóides são:

$$n \text{ pode variar de qualquer quantidade}$$
$$\Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$$

Regras de seleção para átomos hidrogenóides

Assim, por exemplo, serão proibidas as transições:

$$\text{orbital d } (l = 2) \xrightarrow{\Delta l = -2} \text{orbital s } (l = 0)$$

$$\text{orbital 2s } (l = 0) \xrightarrow{\Delta l = 0} \text{orbital 1s } (l = 0)$$

Por outro lado serão permitidas todas as transições do tipo (sujeitas à condição adicional: $\Delta m_l = 0, \pm 1$)

$$np \ (l = 1) \xleftarrow{\Delta l = -1} nd \ (l = 2) \rightarrow nf \ (l = 3)$$

Os átomos podem no entanto ser excitados para uma variedade de estados por colisões, uma vez que as regras de seleção acima enunciadas não se aplicam a colisões.

l do eletrão varia de 2 unidades e o fotão só consegue dar conta de uma delas

A emissão de um fotão implica que l do eletrão varie de 1 unidade, o que não acontece neste caso pois $\Delta l = 0$.

Espetros de Átomos Hidrogenóides

Diagrama de Grotrian

As energias dos estados e as transições permitidas no espectro atómico são normalmente representadas num **diagrama de Grotrian** (Figura 2). As espessuras das setas correspondentes às transições são normalmente utilizadas para indicar a intensidade relativa da linha correspondente no espectro.

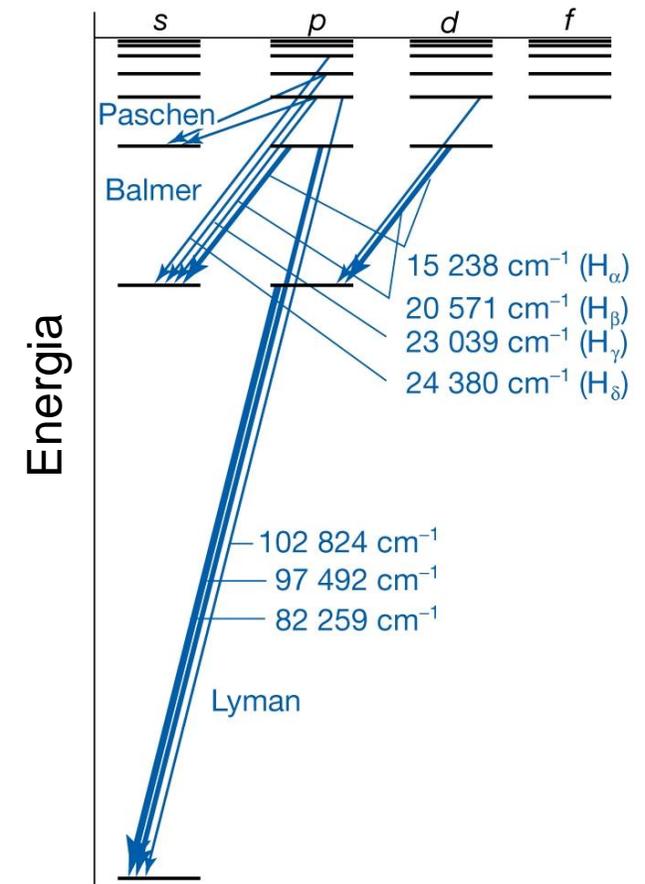


Figura 2. Diagrama de Grotrian para o átomo de hidrogénio

Espetros de Átomos Polieletrónicos

A relação de Bohr continua a ser uma condição necessária básica para que uma transição seja observada no espetro..

$$\Delta E = h\nu$$

Mantém-se também a necessidade de conservação do momento angular do par eletrão que sofre a transição-fotão. Mas, agora, a alteração de energia eletrónica não depende apenas desse eletrão, uma vez que ele interatua com todos os outros presentes no átomo. A existência dessas interações influencia o número e tipo de níveis de energia acessíveis ao eletrão e de transições permitidas.

Acoplamento de Russel-Saunders

Para interpretar os espetros de átomos polieletrónicos é necessário obter:

- O diagrama de energias das orbitais
Isto implica conhecer o modo como as interações entre os eletrões afetam as energias das orbitais que descrevem os eletrões
- Podem depois estabelecer-se quais as transições permitidas aplicando regras de seleção.

Analogamente aos átomos hidrogenóides um elemento básico para atingir tal objetivo é definir o momento angular total associado ao conjunto de eletrões do átomo.

Isso pode ser realizado por meio do **acoplamento de Russel-Saunders**, que consiste no seguinte procedimento aplicado aos eletrões de valência (apenas é necessário considerar os eletrões de valência pois os eletrões de camadas internas estão emparelhados e não contribuem para o momento angular resultante):

- Calcula-se o momento angular orbital total desses eletrões, $L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|$
- Calcula-se o momento angular de spin total desses eletrões, $S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, |s_1 - s_2|$
- O momento angular total, J , do átomo é a resultante do acoplamento órbita-spin (L e S), $J = (L + S), (L + S - 1), \dots, |L - S|$

Espetros de Átomos Polieletrónicos

Termos e Símbolos

Termo designa um determinado nível de energia de um átomo.

Símbolo é a notação usada para designar cada termo.

Os símbolos têm a forma:

$${}^a X_b$$

$${}^{2S+1} L_J$$

(20.03)

onde:

- X = código para o número quântico de momento angular total do átomo, L dado por:

L 0 1 2 3 4...

 S P D F G...

- a = multiplicidade dada por $2S+1$, onde S = número quântico de momento angular de spin total do átomo.
- b = número quântico de momento angular de spin total do átomo, J .

Espectros de Átomos Polieletrônicos

Cálculo de L

O valor de L é obtido a partir dos números quânticos de momento angular orbital dos elétrons de acordo com a chamada série de **Clebsch-Gordon**. Para dois elétrons tem-se:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (20.04)$$

Para mais de dois elétrons usa-se a série de **Clebsch-Gordon** em sucessão: primeiro determina-se o acoplamento de dois elétrons. Seguidamente considera-se o acoplamento do terceiro elétron com os termos correspondentes aos diferentes valores de L resultantes do primeiro acoplamento e assim sucessivamente.

Espetros de Átomos Polieletrônicos

Cálculo de L

Exemplo: Carbono no estado excitado obtido por promoção de um dos elétrons 2p para a orbital 3p.

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

C ($Z = 6$; 6 elétrons)

- Configuração eletrônica do estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$
- N° elétrons de valência = 4 ($2s^2 2p^2$)

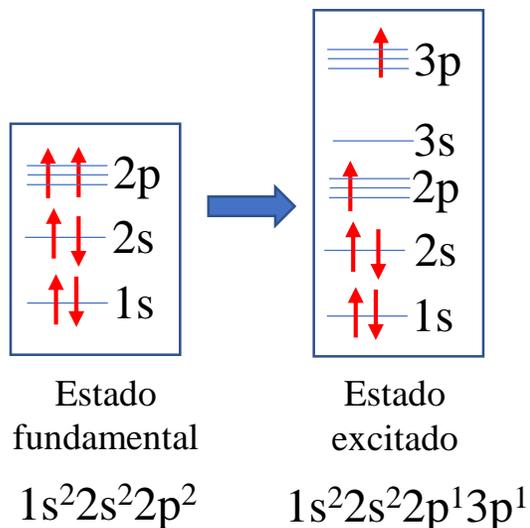
(i) Só são contabilizadas as orbitais de valência p, pois as s não contribuem para o momento angular, uma vez que correspondem a $l = 0$.

(ii) Para cada orbital p, $l = 1$. Isso implica $l_1 = 1$ e $l_2 = 1$.

(iii) $L = (1+1), (1+1-1), (1-1) = 2, 1, 0$.

(iv) Esta configuração dá, assim, origem aos termos D ($L = 2$), P ($L = 1$), e S ($L = 0$).

(v) A energia relativa dos estados correspondentes deve ser $D < P < S$.



Esta última conclusão pode ser entendida da seguinte forma. A Figura 3 (referente a um par de elétrons com $l = 1$ e $l = 2$) mostra que o maior valor de L é atingido quando os elétrons se movem no mesmo sentido, Nessa situação não se encontram, e a sua interação repulsiva será a menor possível correspondendo a um estado de menor energia. Assim, uma vez que a separação entre os elétrons aumenta à medida que L aumenta, é de esperar que a ordem de energia dos termos obtidos seja $D < P < S$.

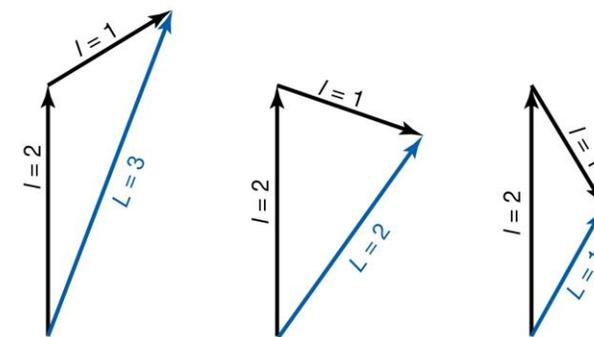


Figura 3. Acoplamento de momento angular orbital para dois elétrons um com $l = 1$ e outro com $l = 2$

Espetros de Átomos Polieletrónicos

Cálculo da multiplicidade $2S+1$

O valor de S é obtido por um processo análogo ao descrito para L . Para dois eletrões:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (20.05)$$

Para o eletrão $s = 1/2$. Logo, para dois eletrões:

$$S = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1\right), \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) = 1, 0$$

Para mais de dois eletrões considera-se também um acoplamento em sucessão. Depois de obtido S o cálculo da multiplicidade $(2S+1)$ é trivial. Dependendo da multiplicidade os estados denominam-se:

- Singuleto ($2S+1 = 1$), correspondente ao símbolo 1X
- Dubleto ($2S+1 = 2$), correspondente ao símbolo 2X
- Tripleto ($2S+1 = 3$), correspondente ao símbolo 3X
- Quarteto ($2S+1 = 4$), correspondente ao símbolo 4X

e assim sucessivamente. Quando uma configuração pode originar termos com diferentes multiplicidades o termo com a energia mais baixa pode ser identificado recorrendo à seguinte extensão da regra de Hund:

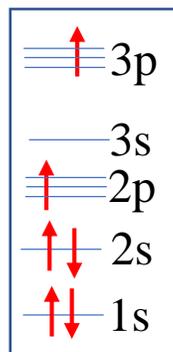
Para uma dada configuração o termo com maior multiplicidade corresponde à energia mais baixa

Espectros de Átomos Polieletrônicos

Cálculo da Multiplicidade dos Termos de uma Configuração

Exemplo: Quais as multiplicidades dos termos correspondentes à configuração do carbono no estado excitado $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$



Estado
excitado



Ambos os elétrons 2p e 3p têm $s = 1/2$. Logo $S = 1, 0$

$S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1$ Multiplicidade 1 (singuleto)

$S = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3$ Multiplicidade 3 (triplete)

Termos singuletos: $^1D, ^1P, ^1S$

Termos tripletos: $^3D, ^3P, ^3S$

Espetros de Átomos Polieletrónicos

Acoplamento Órbita-Spin

O valor b colocado em índice no lado direito do símbolo:

$${}^a X_b$$

que descreve um termo, refere-se ao **número quântico de momento angular total**, J . Os valores possíveis de J são dados por:

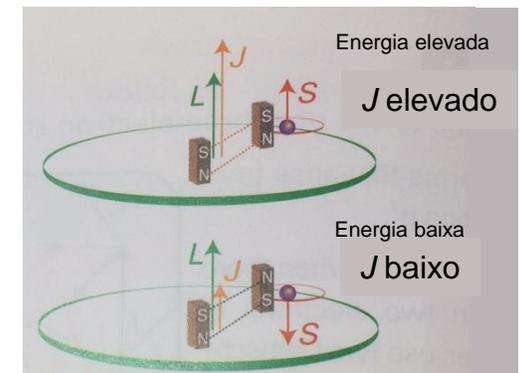
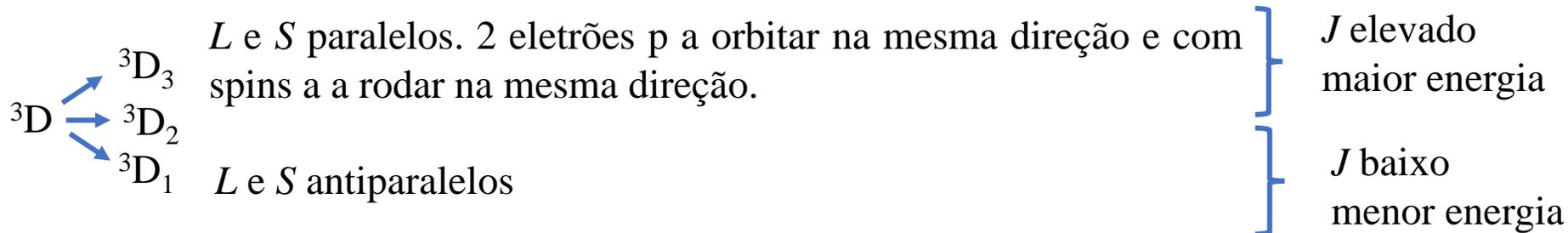
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (20.06)$$

Cada valor de J corresponde a um nível de um termo.

Exemplo: Os níveis correspondentes ao termo 3D podem ser encontrados tendo em conta que neste caso $L = 2, S = 1$, donde:

$$J = (2 + 1), (2 + 1 - 1), (2 - 1) = 3, 2, 1$$

Há assim 3 níveis de energia associados ao termo tripleto 3D :



Espetros de Átomos Polieletrónicos

Regras de seleção para átomos polieletrónicos

As regras de transição decorrem do facto de o fóton ser uma partícula com $s = 1$ e da necessidade de haver conservação de momento angula. No caso de transições eletrónicas em átomos polieletrónicos as regras de seleção são as seguintes:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ mas } L = 0 \text{ para } L = 0 \text{ é proibida}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ mas } J = 0 \text{ para } J = 0 \text{ é proibida}$$

Estas regras de seleção só são estritamente obedecidas para átomos relativamente leves. À medida que o número atómico aumenta as regras falham progressivamente como resultado de um importante efeito de acoplamento órbita spin.

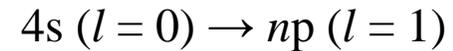
Problema 8D.1 (p. 381)

Quais as transições permitidas a um eletrão numa orbital 4s de um átomo hidrogenóide?

Para átomos hidrogenóides as regras de seleção in dicam que:

- n pode variar de qualquer quantidade
- $\Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$

Um eletrão numa orbital s tem $l = 0$ e $m_l = 0$. Consequentemente um eletrão numa orbital 4s pode realizar transições para orbitis com $l = 1$ e $m_l = 0, \pm 1$, ou seja qualquer orbital p:



Problema 8D.2 (p. 382)

Identifique os termos associados a um átomo de cálcio com a configuração $[\text{Ar}]3d^14d^1$.

Para obtermos o termo de um átomo basta apenas considerar os elétrons da camada de valência, neste caso 1 elétron 3d e outro 4d. Como são ambos d, $l_1 = 2$ e $l_2 = 2$. Aplicando a relação de Clebsch-Gordon:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

Conclui-se que há 5 termos:

$$\begin{aligned} L &= (2 + 2), (2 + 2 - 1), (2 + 2 - 2), (2 + 2 - 3), (2 - 2) = \\ &= 4, 3, 2, 1, 0 \end{aligned}$$

Tendo em conta a relação:

L	0	1	2	3	4...
	S	P	D	F	G...

Verifica-se que correspondem a G, F, D, P e S

Problema 8D.3 (p. 383)

Identifique os termos associados à configuração d^2p^1 .

Neste caso há 3 eletrões de valência pelo que é necessário recorrer à aplicação de uma sucessão de séries de Clebsch-Gordon. Para a configuração d^2p^1 será: $l_1 = 2$, $l_2 = 2$ e $l_3 = 1$. Assim, considerando os primeiros dois eletrões, conclui-se que há 5 termos:

$$L' = (2 + 2), (2 + 2 - 1), (2 + 2 - 2), (2 + 2 - 3), (2 - 2) = 4, 3, 2, 1, 0$$

O acoplamento do 3º eletrão conduz a:

- $L' = 4 \Rightarrow L = (4 + 1), (4 + 1 - 1), (4 - 1) = 5, 4, 3$
- $L' = 3 \Rightarrow L = (3 + 1), (3 + 1 - 1), (3 - 1) = 4, 3, 2$
- $L' = 2 \Rightarrow L = (2 + 1), (2 + 1 - 1), (2 - 1) = 3, 2, 1$
- $L' = 1 \Rightarrow L = (1 + 1), (1 + 1 - 1), (1 - 1) = 2, 1, 0$
- $L' = 0 \Rightarrow L = (0 + 1) = 1$

Tendo em atenção a tabela de equivalência:

L	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

Conclui-se que as combinações encontradas correspondem a:

- 1 termo H ($L= 5$)
- 2 termos G ($L= 4$)
- 3 termos F ($L= 3$)
- 3 termos D ($L= 2$)
- 3 termos P ($L= 1$)
- 1 termo S ($L= 0$)

Problema 8D.4 (p. 383)

Qual o termo de maior multiplicidade correspondente à configuração $\dots 2p^3$?

Para um sistema de 3 elétrons, como $\dots 2p^3$, é necessário recorrer à aplicação de uma sucessão de séries de Clebsch-Gordon obter o momento angular de spin global. Assim, tendo em conta que para cada elétron $s = 1/2$, os primeiros dois elétrons conduzem a:

$$S' = (1/2 + 1/2), (1/2 - 1/2) = 1, 0$$

O acoplamento do 3º elétron conduz a:

- $S = 1 \Rightarrow S = (1 + 1/2), (1 - 1/2) = 3/2, 1/2$
- $S = 0 \Rightarrow S = (0 + 1/2) = 1/2$

Há pois 3 termos. Aquele com maior multiplicidade corresponderá ao maior valor de S . Nesse caso $S = 3/2$, sendo a multiplicidade:

$$\text{Multiplicidade } (S = 3/2) = 2 \times (3/2) + 1 = 4$$

Esse termo é, por isso, um quarteto.

Problema 8D.5 (p. 384)

Quais os termos e níveis associados à configuração $4p^13d^1$.

Para a configuração $4p^13d^1$ há a considerar 2 elétrons com $l_1 = 2$ e $l_2 = 1$. Neste caso, o momento angular orbital global será:

$$L = (2 + 1), (2 + 1 - 1), (2 - 1) = 3, 2, 1 \Rightarrow F, D, P$$

O momento angular de spin global, S , será:

$$S = (1/2 + 1/2), (1/2 - 1/2) = 1, 0$$

e as multiplicidades correspondentes:

$$S = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3 \quad \text{triplete}$$

$$S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1 \quad \text{singuleto}$$

Há, pois, termos triplete e singuleto para os diferentes F, D, P, isto é: 3F , 1F , 3D , 1D , 3P , 1P .

O momento angular total, J , será:

- 3F ($L = 3, S = 1$) $\Rightarrow J = (3 + 1), (3 + 1 - 1), (3 - 1) = 4, 3, 2$
- 1F ($L = 3, S = 0$) $\Rightarrow J = (3 + 0) = 3$

A repetição deste processo conduz à série completa de termos:

- ${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2, {}^1F_3$
- ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1, {}^1D_2$
- ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1P_1$

Problema 8D.6 (p. 384)

Qual o símbolo correspondente ao estado fundamental do termo 3F associado à configuração $\dots 4p^1 3d^1$.

Para o termo 3F associado à configuração $\dots 4p^1 3d^1$ verifica-se que $L = 3$, $S = 1$. Os valores possíveis do momento angular total J , serão:

$$J = (3 + 1), (3 + 1 - 1), (3 - 1) = 4, 3, 2$$

A camada de valência contém 2 elétrons, pelo que o grau de preenchimento é inferior a metade (o preenchimento total corresponderia a $4p^6 3d^{10}$). Consequentemente, a menor energia corresponderá ao nível com o menor valor de J , ou seja ao nível 3F_2

Problema 8D.7 (p. 385)

Indique, justificando, se a transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3D_3$ é permitida.

As regras de seleção para átomos polieletrônicos estabelecem que:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1, \text{ mas } J = 0 \text{ para } J = 0 \text{ é proibida}$$

Para o estado final, 3D_3 : $L = 1, S = 1, J = 3$

Para o estado inicial, 3F_4 : $L = 3, S = 1, J = 4$

Consequentemente, para o processo ${}^3F_4 \rightarrow {}^3D_3$:

$$\Delta S = (1 - 1) = 0$$

$$\Delta L = (2 - 3) = -1$$

$$\Delta J = (3 - 4) = -1$$

As regras de seleção são pois obedecidas e a transição é permitida.