

# ELEMENTOS SOBRE FÍSICA ATÓMICA

## RESUMO

Neste texto, propomo-nos abordar a estrutura atômica da matéria procurando usar uma linguagem simples, evitando o recurso a formalismos matemáticos complexos e substituindo-os por uma abordagem tão qualitativa quanto possível. Com este propósito, serão resumidamente descritos os primeiros modelos atômicos, concedendo especial atenção ao átomo de Bôhr, referindo a inovadora ideia de níveis energéticos correspondentes a estados electrónicos discretos introduzida neste modelo. Neste contexto, e fazendo uma breve incursão em alguns conceitos de mecânica quântica, serão compreendidas a noção de orbital atômica e a existência de números quânticos que determinam os níveis energéticos presentes nos átomos. Em seguida, tendo em consideração a maior ou menor reactividade dos átomos, discute-se a formação de moléculas do ponto de vista energético. Posteriormente, serão referidos os diferentes tipos de energia existentes numa molécula, nomeadamente, as suas energias translacional, rotacional, vibracional e correspondente aos seus estados electrónicos. Por fim, focalizando a nossa atenção na interacção das radiações com os átomos, serão fornecidos alguns conceitos básicos relativos às radiações electromagnéticas e serão explicados os mecanismos de absorção e de emissão espontânea e estimulada de radiação.

## OS MODELOS ATÓMICOS

*O modelo de “Pudim de Passas” de Thomson* - O primeiro modelo atômico deste século foi imaginado por Thomson e ficou conhecido como o modelo de “pudim de passas”, uma vez que era constituído por uma pequena esfera de carga positiva uniformemente distribuída e nesta esfera se encontravam incrustados os electrões (partículas de carga negativa) que possuíam uma massa e um volume muito menor do que a esfera ao qual se encontravam ligados (ver fig. 1). A carga dos electrões compensava completamente a carga positiva da esfera, de modo que o átomo era, no seu todo, neutro. Esta descrição é compatível com os dados que se possuíam acerca do átomo. Ou seja, que tinha dimensões muito pequenas ( $\sim 0.1 \times 10^{-9} \text{m}$ ), era estável (não se dividia nem colapsava espontaneamente), era neutro, embora tivesse na sua constituição partículas negativas (os electrões) e era capaz de emitir e absorver radiação.

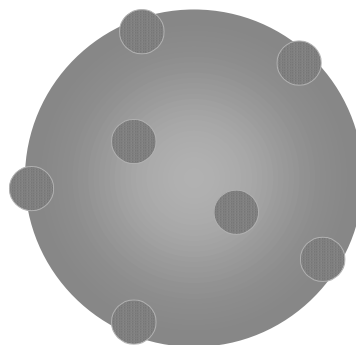


Fig. 1 – Esquema do modelo atômico de Thomson (modelo de “Pudim de Passas”). Neste modelo toda a carga positiva se encontra uniformemente distribuída numa esfera (a cinzento), na qual se encontram incrustados os electrões (a branco). Deste modo, assume-se que a massa está, em primeira aproximação, igualmente distribuída por todo o espaço.

A estabilidade do modelo de Thomson devia-se ao equilíbrio entre a força de atracção que a esfera exercia sobre os electrões e a força de repulsão que estes exerciam uns sobre os outros. De qualquer forma, numa abordagem clássica deste sistema, os electrões manter-se-iam em movimento oscilatório em torno de um ponto de equilíbrio o que conduziria à emissão de radiação (uma partícula carregada e em movimento, segundo a teoria clássica, emite radiação electromagnética). Na verdade, esta começou por ser a primeira debilidade deste modelo, pois, embora se soubesse já que, em determinadas condições, a matéria poderia emitir radiação, as características da radiação emitida (nomeadamente o seu comprimento de onda) não coincidiam com as previstas pelo modelo. No entanto, foi a conhecida experiência de Rutherford que colocou, definitivamente, de parte o modelo de Thomson.

*O modelo de Rutherford* - Rutherford projectou uma experiência no seu laboratório em que uma folha metálica era bombardeada com pequenas partículas carregadas positivamente (partículas  $\alpha$ ) e em que se media a radiação após a interacção destas partículas com a matéria. Nesta experiência verificou-se que a grande maioria das partículas ou não era desviada, ou sofria desvios caracterizados por ângulos muito pequenos. No entanto, observou-se que algumas das partículas sofriam desvios muito grandes (superiores a  $90^\circ$ ) o que não era compatível com o modelo de Thomson em que a massa estava uniformemente distribuída por todo o átomo. Assim, Rutherford sugeriu que a massa do átomo estaria praticamente toda concentrada no seu centro, introduzindo, pela primeira vez, a noção de núcleo. É importante enfatizar que, apesar deste modelo continuar a não explicar o tipo de radiação absorvida e emitida pelos átomos, conseguiu prever quantitativamente a forma de dispersão da radiação quando esta interage com a matéria. Previu, nomeadamente, a dependência da intensidade da radiação segundo um determinado ângulo, em função da espessura da folha metálica, do seu material, da energia cinética das partículas que eram projectadas e desse mesmo ângulo.

*O modelo de Bohr* – Mantinha-se, pois, em aberto a questão relacionada com a emissão e absorção de radiação pelos átomos. Alguns estudos baseados em descargas eléctricas em gases ou na incidência de feixes luminosos através de gases, mostraram que, nestas condições, se produziam espectros<sup>1</sup> caracterizados pelo aparecimento de riscas estreitas, bem definidas e que apresentavam uma certa regularidade. É de notar, que se verificava que os espectros de emissão não coincidiam, em geral, com os de absorção.

Bohr propôs, então, um modelo para o átomo de hidrogénio<sup>2</sup> baseado na geometria do sistema solar. Ou seja, o átomo seria formado por um núcleo central de carga positiva e onde se concentraria a maior parte da massa. Em redor deste giraria o electrão descrevendo órbitas circulares (ver fig. 2). Mais uma vez a estabilidade do átomo era conseguida através do equilíbrio de forças, desta feita, entre as forças de atracção que se estabelecem entre o núcleo e o electrão, e a força centrípeta associada ao movimento

---

<sup>1</sup> Obtém-se um espectro quando se sujeita um determinado meio a radiação e se mede a radiação absorvida ou transmitida por esse meio para diferentes frequências.

<sup>2</sup> O átomo de hidrogénio não só é o mais simples para se trabalhar, como, precisamente por esse motivo, também era o átomo do qual se possuía melhor informação referente aos seus espectros (de emissão e de absorção).

circular do electrão (similarmente ao sistema solar, onde a força de atracção é a força gravítica). Mais uma vez, segundo a teoria clássica, o contínuo movimento do electrão estaria associado à emissão de radiação. Pelo que perderia energia e precipitar-se-ia sobre o núcleo.

Para contornar esta questão, Böhr postulou a existência de estados estacionários, nos quais o electrão não emitiria radiação e que correspondiam às suas órbitas, caracterizadas por determinados raios. De facto, Böhr estipula que o momento angular dessas órbitas é múltiplo de  $\hbar^1$  e determina o raio das mesmas a partir deste novo postulado. Além disso, como a energia total do sistema (soma da energia cinética com a potencial) é inversamente proporcional à distância do electrão ao núcleo, a quantização dos raios implica necessariamente a quantização da energia. Desta forma, surgiu a noção de estados energéticos quantizados, ou seja, a existência de um sistema atómico caracterizado por uma energia que não podia tomar qualquer valor, mas que, pelo contrário, apenas admitia valores discretos bem determinados. Este modelo previu quantitativamente a energia de cada nível, sendo o seu valor dado pela expressão:

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (1)$$

Onde,  $Z$  é o número atómico do átomo<sup>2</sup> e  $n$  é um número inteiro positivo que corresponde a uma das órbitas. Assim, como se poderá observar a partir da análise da equação, os estados caracterizados por maiores valores de  $n$ , que correspondem a maiores

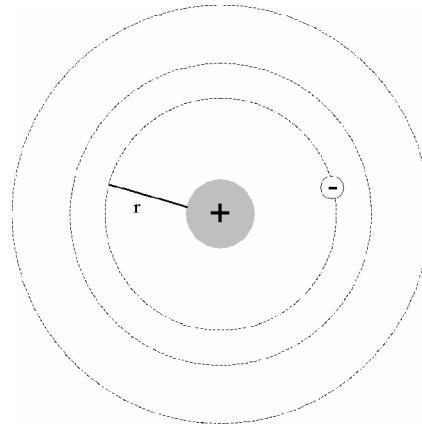


Fig. 2 - Esquema do modelo de Böhr para o átomo de hidrogénio. Neste modelo o electrão descreve órbitas circulares em redor do núcleo, correspondendo cada uma dessas órbitas a um estado estacionário, caracterizado por um determinado raio e uma determinada energia.

<sup>1</sup>  $\hbar$  é definido como:  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Plank, que toma o valor  $6.63 \times 10^{-34}$  Js (unidades do Sistema Internacional).

<sup>2</sup> Refira-se, a este propósito, que o modelo do átomo de Bohr, apesar de ter sido desenvolvido para o átomo de hidrogénio, pode facilmente ser estendido a iões com apenas um electrão, mas com maior massa nuclear. Relembrar que o número atómico de um átomo é modernamente definido como o número de prótons existentes no seu núcleo.

raios das órbitas, estão associados a maiores valores energéticos<sup>1</sup>, sendo no limite de  $n \rightarrow \infty$  a energia considerada nula. Além disso, o valor 13.6 é uma constante que depende de várias grandezas físicas, como a massa do electrão ( $m$ ), a carga do electrão ( $e$ ), a constante dieléctrica no vazio ( $\epsilon_0$ ) e a constante de Plank ( $h$ ).

Desta forma, estavam reunidas as condições para compreender a existência de riscas nos espectros dos átomos, que correspondem a transições dos electrões entre diferentes níveis de energia. Segundo esta perspectiva, a passagem do electrão de um nível mais energético para outro menos energético dá origem à emissão de radiação, enquanto que a passagem de um nível menos energético para um nível mais energético, ocorre com absorção de energia (ver fig. 3).

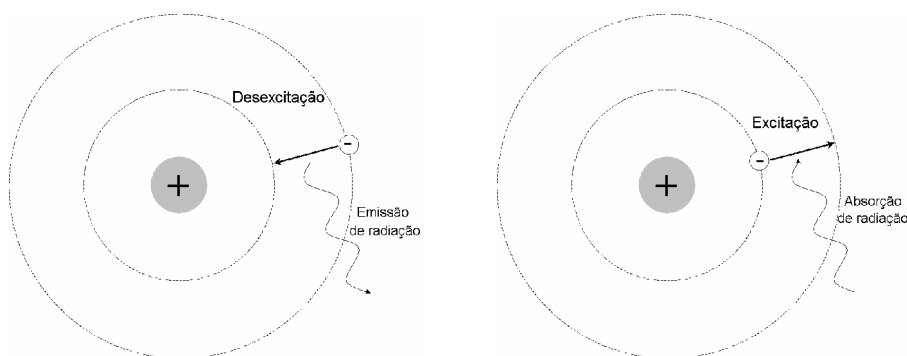


Fig. 3 - Esquema do mecanismo de emissão e absorção de radiação, atendendo ao modelo atômico de Bohr.

A energia emitida ou absorvida nesta situação, cumpre a relação de Plank<sup>2</sup>:

$$\Delta E = h \nu \quad (2)$$

Onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os estados,  $h$  é a constante de Plank e  $\nu$  é a frequência da radiação.

Com esta teorização, Böhr consegue explicar quantitativamente as riscas dos espectros do átomo de hidrogénio. Inclusivamente consegue explicar porque motivo o espectro de emissão não coincide com o espectro de absorção. De facto, embora no processo de emissão possam existir transições entre todos os níveis<sup>3</sup>, no processo de absorção os níveis diferentes do primeiro têm um tempo de vida médio tão curto que é virtualmente impossível ocorrerem transições, com ganho de energia, entre níveis que

<sup>1</sup> Reparar que a expressão contém um sinal negativo que faz com que quanto maior for a relação  $Z^2/n^2$ , menor seja a energia.

<sup>2</sup> Plank tinha já estabelecido que a energia transportada por um fóton (partícula associada à radiação electromagnética) é proporcional à frequência da radiação, sendo a constante de proporcionalidade a constante de Plank, anteriormente referida.

<sup>3</sup> Embora a este nível se possa afirmar que as transições são todas possíveis, a mecânica quântica indicará algumas restrições nessas transições, nomeadamente quando prevê a existências de níveis de energia intermédios, entre os quais, nem todas as transições são permitidas.

não envolvam o primeiro (é, por exemplo, impossível ocorrer uma transição do nível 2 para o nível 3, embora já seja mais provável ocorrer uma transição do nível 3 para o nível 2). Assim, apesar do modelo atômico de Bôhr ser bastante consistente com os resultados obtidos até esse momento, apresenta, ainda, algumas debilidades, sendo as mais importantes: só ser válido para partículas mono-electrónicas e não explicar o facto de algumas das riscas do espectro, quando eram utilizados equipamentos mais sofisticados, serem desdobradas em várias.

*Os actuais modelos atômicos* – Actualmente, para além de as partículas elementares constituintes dos átomos serem bem conhecidas e estudadas, alguns dos conceitos introduzidos por Bôhr para explicar o átomo de hidrogénio foram desenvolvidos e sujeitos a um formalismo matemático abrangente que suporta toda a mecânica quântica actual.

No que respeita aos constituintes dos átomos sabe-se agora que existem dois tipos de partículas que formam o núcleo: os prótons e os neutrões, em que os primeiros possuem carga positiva de  $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$  e massa igual a  $1.67 \times 10^{-24} \text{g}$  e os segundos são electricamente neutros e possuem uma massa próxima da do próton. Quanto aos electrões, aceita-se que apresentam movimento em redor do núcleo, têm uma massa muito menor ( $9.11 \times 10^{-28} \text{g}$ ) e apresentam carga negativa com o mesmo valor absoluto da carga do próton.

Relativamente às características essenciais dos átomos introduzidas pelo formalismo da mecânica quântica há a destacar: 1) A substituição do termo órbita pelo termo orbital; uma orbital é também caracterizada por um nível de energia bem definido, mas em vez de associar ao electrão uma trajectória bem determinada, associa ao electrão uma probabilidade de se encontrar em determinado ponto do espaço (ver figura 4). 2) Associado ao termo orbital, surge então o de nuvem electrónica, como sendo o lugar geométrico associado à probabilidade de se encontrar o electrão.

3) Cada electrão passa a ser caracterizado por quatro números quânticos ( $n$  – número quântico principal;  $l$  – número quântico secundário;  $m_l$  – número quântico magnético e  $m_s$  – número quântico de spin). O número quântico principal determina a camada onde o electrão se encontra e está intimamente relacionada com a constante  $n$  encontrada por Bôhr na fórmula que fornece a energia das órbitas. O número quântico secundário permite associar à orbital níveis mais finos de energia<sup>1</sup>, estando relacionado com a geometria da nuvem electrónica que está associada a essa orbital (ver fig. 5). O número quântico magnético relaciona-se com a orientação da orbital. Enquanto que o número quântico de spin, numa interpretação

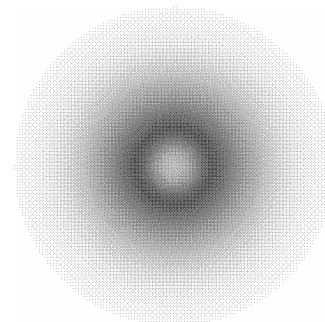


Fig. 4 – Representação de uma orbital atômica. As regiões associadas a uma cor mais escura representam uma maior probabilidade de encontrar o electrão.

<sup>1</sup> Na mesma camada, podemos encontrar diferentes níveis de energia que, embora próximos, são distintos e correspondem a diferentes números quânticos secundários.

clássica, é considerado como estando relacionado com um movimento de precessão do electrão em torno de um eixo imaginário e, portanto, só pode tomar dois valores (digamos  $1/2$  e  $-1/2$ ). 4) Criação de critérios de preenchimento das orbitais pelos electrões. Estes critérios determinam, entre outras coisas, que: as orbitais menos energéticas sejam primeiramente preenchidas; que só possam existir dois electrões em cada orbital e que o seu número quântico de spin seja diferente; que orbitais de níveis energéticos iguais sejam primeiramente preenchidas com um único electrão (tendo todos eles iguais spins) e só depois vão sendo completamente preenchidas.

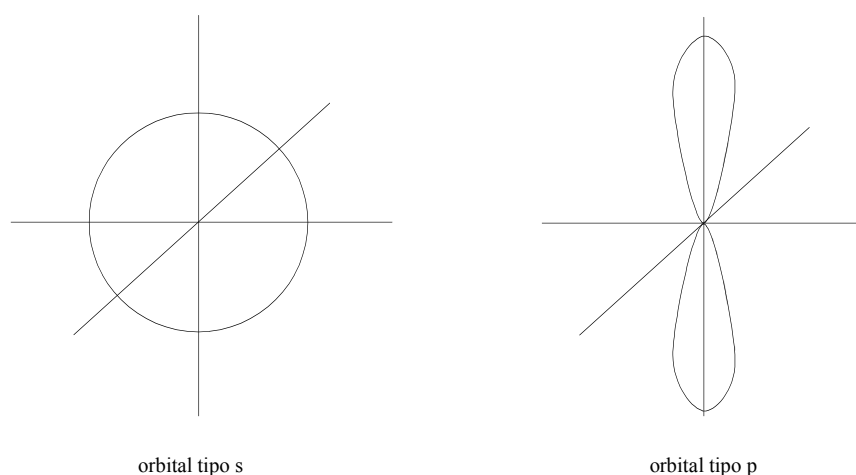


Fig. 5 - Esquema de duas orbitais com diferentes números quânticos principais (a do lado direita é uma orbital  $s$  e a do lado esquerdo é uma  $p$ ). A figura coloca em evidência as diferentes geometrias de cada uma delas.

Uma questão que, a este respeito, deve ser referida é o facto de, tendo em consideração o modo de preenchimento das orbitais pelos electrões, se verificar que, no estado fundamental (de menor energia) apenas as últimas orbitais (correspondentes a estados de maior energia) podem ficar semi-preenchidas. Esta constatação confere aos electrões destas últimas orbitais um papel preponderante nas características da matéria, uma vez que são eles que determinam essencialmente as suas propriedades eléctricas, mecânicas, térmicas e químicas, sendo particularmente relevantes na explicação da maior ou menor reactividade dos elementos.

## ASPECTOS SOBRE OS MODELOS MOLECULARES

*A formação de moléculas* - Após terem sido abordados os principais modelos atômicos aceites neste século, transferiremos a nossa atenção para alguns aspectos dos modelos moleculares.

Se a abordagem quântica de átomos poli-electrónicos já é considerada extremamente complexa, a compreensão detalhada da formação e funcionamento das moléculas sê-lo-á bastante mais. É, no entanto, possível fazer algumas considerações simples acerca do aparecimento espontâneo de moléculas na natureza. De facto, se pensarmos que um átomo cujas últimas orbitais estejam completamente preenchidas é

muito mais estável do que outro em que estas não o estejam, facilmente se prevê que haja uma enorme tendência para os átomos com excesso de electrões os libertarem e átomos com falta deles os aceitarem, de modo a preencherem completamente as suas orbitais. É este o princípio da formação dos sais cristalinos (por ex: NaCl) em que um átomo com apenas um electrão na última camada o cede (formando-se um ião positivo – Na<sup>+</sup>) e um átomo com falta de um electrão para preencher a sua última orbital o recebe (formando um ião negativo – Cl<sup>-</sup>). A força de atracção de origem electrostática que se forma entre pares destes iões é então responsável pela formação do cristal, sendo a distância entre os iões determinada pelo equilíbrio entre esta força e a força de repulsão que se estabelece entre as nuvens electrónicas.

Porém, na formação de grande parte de moléculas e em todas as moléculas diatómicas constituídas por dois átomos do mesmo elemento (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, etc.) a ligação que ocorre não tem um carácter iónico tão forte, existindo apenas uma partilha de electrões. Nestes casos, a ligação tem o nome de covalente e os dois ou mais átomos partilham tantos electrões quantos os necessários para preencher as suas últimas orbitais. Neste caso, são formadas novas orbitais (orbitais moleculares) que são combinações das orbitais atómicas e cujo preenchimento obedece a regras semelhantes às destas.

Na verdade, esta tendência para os átomos se juntarem, justificada através da maior estabilidade conferida pelo total preenchimento das orbitais, pode ser compreendida a partir de um balanço energético entre o estado dos átomos separados e o estado correspondente à sua ligação. Observando a figura 6, verifica-se que relativamente a determinados pares de átomos se observa que existe uma distância óptima, para a qual a sua energia total atinge um mínimo. Ou seja, na formação de uma molécula constituída por esses dois átomos, a distância entre eles corresponde à situação em que se atinge esse mínimo, sendo essa ligação caracterizada por esse comprimento. Pode também constatar-se que se assume que a energia correspondente ao estado de separação total entre os átomos é nula e sobe rapidamente quando ambos se aproximam demasiado, excedendo a distância óptima. Além disso, acrescenta-se, que ao valor absoluto da energia mínima se dá o nome de energia de ligação, uma vez que é a energia que os átomos perdem entre o estado de total separação e o estado ligado. Ou, o que é o mesmo, é a energia que é necessário fornecer à molécula para que os átomos se separem.

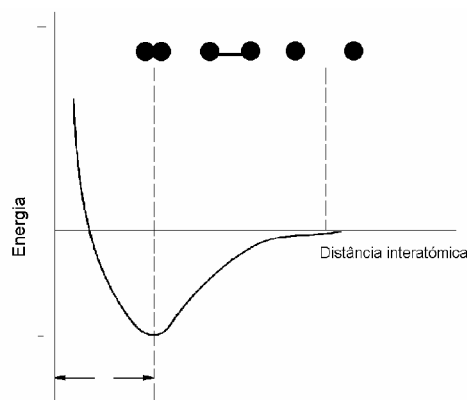


Fig. 6 – Curva energética da formação de uma molécula. Neste esquema é bem evidente a existência de uma distância interatômica óptima, associada ao mínimo de energia.

*Estados energéticos de uma molécula* – Nas moléculas podem ser considerados diferentes tipos de energia: a electrónica (relacionada com os níveis electrónicos, ou seja, o preenchimento das orbitais moleculares), a translacional (relativa à mobilidade linear da molécula, ou seja, ao movimento do seu centro de massa), a rotacional (correspondente à rotação da molécula em torno do seu centro de massa) e a vibracional (associada aos movimentos oscilatórios dos átomos em torno de um ponto de equilíbrio)<sup>1</sup>. Todos estes tipos de energia são quantizados, correspondendo, cada um deles, a uma determinada gama de energias. A diferença de energias entre os níveis translacionais é tão pequena que, para efeitos práticos, é possível considerar este tipo de energia contínuo. Assim, para compreender as riscas espectrais associadas à absorção ou emissão molecular, este tipo de energia não é considerado. Quanto aos restantes modos de energia pode acrescentar-se que, no caso da energia rotacional, a diferença entre os seus níveis corresponde a radiações na gama das micro-ondas; no caso da energia vibracional, dos infra-vermelhos e no caso da energia electrónica<sup>2</sup>, do visível ou ultra-violeta, referidas por ordem crescente de energias. Deve ainda ser notado que o estado vibracional de menor energia não corresponde a um estado de imobilidade, ou seja, mesmo a temperaturas limite aceita-se que a molécula possui sempre uma determinada vibração.

Deste modo, tal como para o modelo atómico, existem nas moléculas diferentes estados energéticos que correspondem a diferentes estados rotacionais, vibracionais e electrónicos. Ou seja, a cada estado electrónico correspondem vários estados vibracionais e a cada estado vibracional correspondem vários estados rotacionais (ver fig. 7).

Como, em geral, o objecto de estudo não se reduz a uma única molécula, mas a uma população de moléculas, é conveniente conhecer-se o modo como essa população se distribui pelos estados energéticos disponíveis. Na realidade, essa

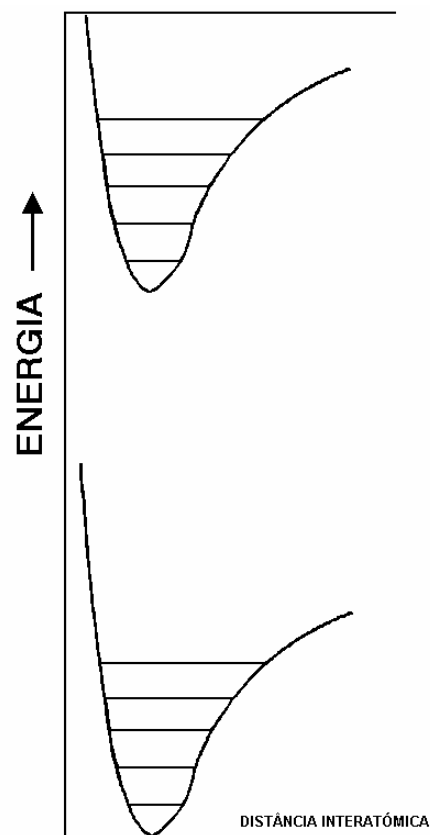


Fig. 7 - Esquema de dois níveis energéticos electrónicos e dos respectivos níveis vibracionais. Refira-se que a cada nível vibracional correspondem ainda vários níveis rotacionais.

<sup>1</sup> Nesta abordagem estão a deixar-se de parte as energias relativas aos spins dos electrões e dos núcleos (que aliás também estão presentes nos modelos atómicos), por um lado porque essas energias possuem valores muito baixos, por outro porque os níveis de energia respeitantes aos spins só adquirem diferentes valores na presença de um campo magnético.

<sup>2</sup> Mais adiante, será explanada a nomenclatura respeitante às diferentes gamas de radiação.

distribuição depende tanto das diferenças entre os níveis de energia, como da temperatura do meio. Considerando, por exemplo, dois estados energéticos distanciados de  $\Delta E$ , por um lado, quanto maior for a temperatura, mais semelhante é o povoamento dos dois estados, por outro, quanto maior for a diferença de energia entre ambos, maior será a distinção entre o povoamento de um estado em relação ao outro. Refira-se que, como seria de esperar, a diferença entre as populações, no estado de equilíbrio<sup>1</sup>, é sempre no sentido de o estado associado a menor energia estar mais povoado.

## RADIAÇÃO E INTERACÇÕES COM A MATÉRIA

*Características da radiação* – A radiação electromagnética é caracterizada pela propagação de duas ondas perpendiculares uma à outra (uma das ondas corresponde a um campo eléctrico e a outra corresponde a um campo magnético) que transportam a mesma quantidade de energia e oscilam num plano perpendicular à direcção de propagação. Dada a sua semelhança, para efeitos de alguns estudos, considera-se apenas uma delas, uma vez que conhecendo uma, se conhece perfeitamente a outra (ver fig. 8). Uma característica relacionada com o comportamento destes campos, e muito referida na descrição de algumas radiações, é a sua polarização. Uma radiação diz-se não polarizada quando o campo oscila em qualquer plano, pelo contrário, as radiações dizem-se linearmente polarizadas quando a oscilação dos campos se dá apenas num determinado plano (a projecção do vector que descreve o campo é uma linha), a polarização diz-se circular quando o vector descreve um círculo e diz-se elíptica quando descreve uma elipse.

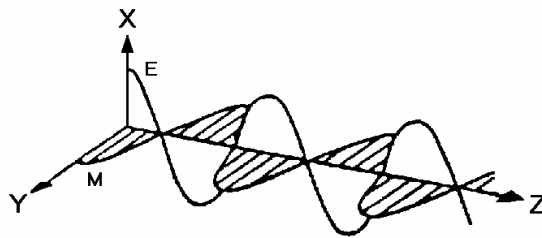


Fig. 8 - Esquema de uma radiação electromagnética. Note-se o facto de cada uma das ondas (eléctrica e magnética) se encontrarem perpendiculares uma à outra e perpendiculares à velocidade de propagação, que tem a direcção Z.

Uma das principais características das ondas é o seu carácter periódico, sendo a sua descrição feita através de algumas grandezas que reflectem essa propriedade: a sua frequência (número de ciclos existentes num segundo), cuja unidade é o Hertz (Hz), o seu comprimento de onda (tamanho espacial do seu ciclo), a unidade é o metro (m) e o seu período (duração do ciclo), dado em segundos (s) (ver fig. 9). Para além destas grandezas há ainda a considerar a sua velocidade de propagação (que tem, como se sabe, unidade de m/s) e, numa enorme gama de aplicações, é considerada constante, exibindo o valor  $3 \times 10^8$  m/s (velocidade das ondas electromagnéticas no vazio). Estas grandezas relacionam-se através de expressões muito simples, que vale a pena recordar.

<sup>1</sup> Neste contexto, estado de equilíbrio é tido como um estado em que não exista uma fonte energética externa.

O período ( $T$ ) é o inverso da frequência ( $\nu$ ):

$$T = \frac{1}{\nu} \quad (3)$$

O comprimento de onda ( $\lambda$ ), o período ( $T$ ) e a velocidade de propagação ( $c$ ) relacionam-se através da expressão:

$$\lambda = cT \quad (4)$$

É ainda de referir duas grandezas, muitas vezes associadas às ondas, às quais se dá o nome de frequência angular ( $\omega$ ) e número de onda ( $k$ ) e cujas definições matemáticas são dadas pelas expressões:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (5)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6)$$

A frequência angular é dada em radianos por segundo (rad/s) e contém o mesmo tipo de informação que a frequência, mas em unidades angulares, o mesmo acontecendo com o número de onda em relação ao comprimento de onda, cujas unidades são rad/m.

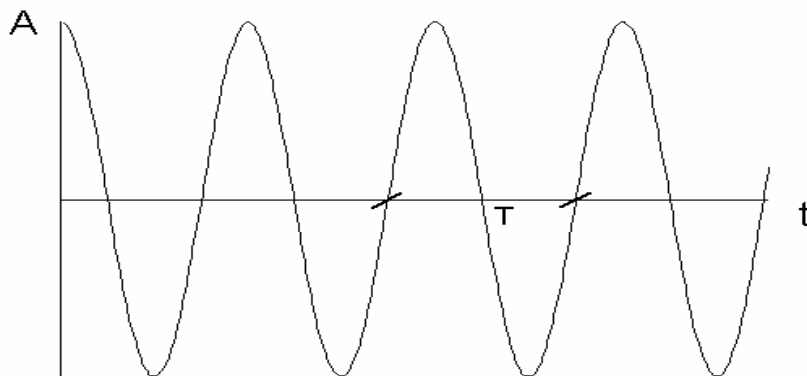


Fig. 9 - Esquema de uma onda. Na figura pode observar-se a amplitude e o período, o qual corresponde também a um comprimento de onda. Repare-se que nesta figura a fase inicial da onda é de  $90^\circ$ .

Por fim, resta introduzir o conceito de fase. Se admitirmos que a um ciclo completo corresponde  $2\pi$  radianos (que é, aliás, o que está subjacente nas equações (5) e (6)), a cada instante é possível definir a fase em que o ciclo se encontra, atribuindo a esta um ângulo. Assim, assumindo que inicialmente a onda se encontra no princípio do ciclo, então nesse instante a sua fase é nula; após um quarto do período ( $T/4$ ), a sua fase é de  $90^\circ$ ; em  $T/2$  a fase é de  $180^\circ$  e no final de um período a fase é de  $360^\circ$ , ou, o que é mesmo, novamente de  $0^\circ$ .

Neste contexto é, certamente, mais compreensível as várias notações que se usam para descrever uma onda caracterizada por uma amplitude  $A$ , uma frequência angular  $\omega$  e cuja fase no instante inicial é  $\phi$  e as restantes variáveis têm o significado dado anteriormente:

$$\begin{aligned} \psi(t) &= A \operatorname{sen}(\omega t + \phi) = A \operatorname{sen}(2\pi\nu t + \phi) = A \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{T}t + \phi\right) = \\ &= A \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi ct}{\lambda} + \phi\right) = A \operatorname{sen}(kct + \phi) \end{aligned} \quad (7)$$

Estamos agora em condições de introduzir o espectro electromagnético, ou seja, toda a gama de ondas conhecidas que podem ser classificadas como ondas electromagnéticas, organizadas segundo o seu comprimento de onda<sup>1</sup>. Desde os raios- $\gamma$ , mais energéticos, até às rádio-frequências de menor energia (ver tabela I).

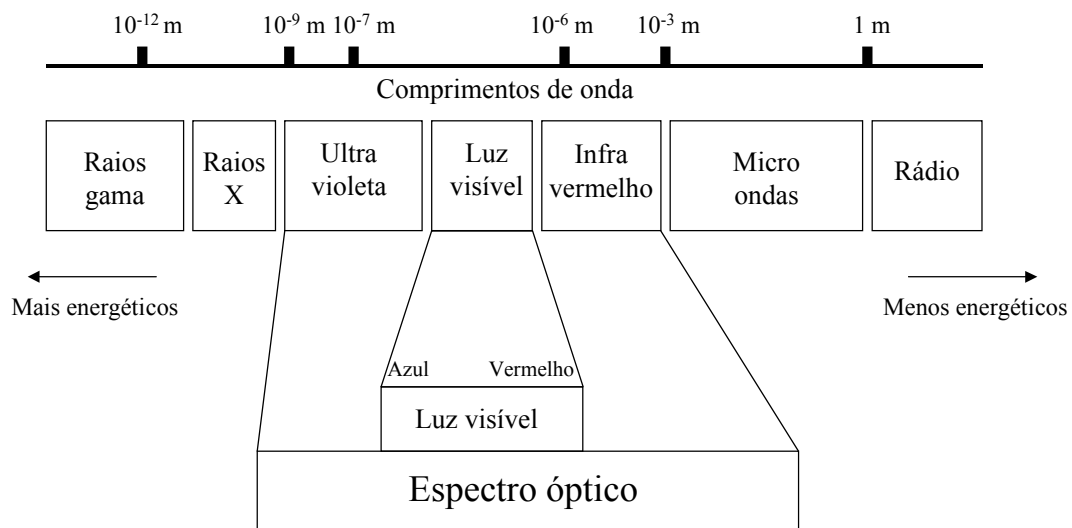


Tabela 1 – Tabela das várias radiações electromagnéticas considerando os seus comprimentos de onda. Nesta tabela encontra-se em evidência a região que corresponde ao espectro visível e ao espectro óptico.

*Interação da radiação electromagnética com a matéria* - Na interação da radiação com a matéria existem fundamentalmente três fenómenos que podem ocorrer: a dispersão, a absorção e a emissão de radiação. A dispersão, que é caracterizada pela mudança de direcção da radiação, ocorre devido ao facto de os electrões constituintes da matéria, quando sujeitos a radiação, tenderem a oscilar em torno de um ponto de equilíbrio, provocando emissão de radiação em todas as direcções. Quanto à absorção e à emissão estão relacionadas, respectivamente e conforme se referiu anteriormente, com a

<sup>1</sup> Repare-se que, tendo em consideração as relações entre as várias grandezas, pode dizer-se que esta organização é estabelecida segundo os comprimentos de onda, ou segundo a frequência, ou segundo a energia (confrontar com a equação (2)).

transição dos átomos ou moléculas de estados menos energéticos para estados mais energéticos (excitação), ou de estados mais energéticos para estados menos energéticos (desexcitação).

No respeitante à absorção, a probabilidade de ocorrer transição aumenta, quando o comprimento de onda da radiação cumpre a relação (2), onde  $\Delta E$  é a diferença de energias entre os dois estados. Na verdade, esta não é a única condição para que haja absorção, existem outras, sendo as mais importantes relacionadas com o deslocamento de carga<sup>1</sup> ou com o número quântico de spin que caracteriza a partícula<sup>2</sup> envolvida na transição. A possibilidade de absorção de radiação depende ainda, de entre outros factores<sup>3</sup>, da distribuição da população pelos níveis de energia. De facto, é, obviamente, mais fácil excitar uma população que se encontre maioritariamente no estado fundamental, do que outra em que uma parte dos seus elementos se encontre já num estado excitado.

Quanto ao processo de emissão, existem três mecanismos a considerar: desexcitação inter e intra-molecular, emissão espontânea e emissão estimulada. No primeiro caso está-se perante um processo que não envolve emissão de radiação detectável e que está relacionado com a transição para estados menos energéticos através da libertação de calor devido às colisões, vibrações e movimentos das moléculas.

Quanto aos dois outros casos, que são os que mais nos interessam de momento, na radiação espontânea observa-se libertação de energia através da emissão de radiação, cumprindo-se, uma vez mais, a relação (2). Dois casos particulares de radiação espontânea são os conhecidos processos de fluorescência e fosforescência (ver figura 10). O primeiro ocorre quando após absorção de radiação, com conseqüente passagem para um nível de maior energia, se dá a desexcitação e, por conseguinte, a emissão de radiação. Neste caso a quantidade de energia absorvida é, de um modo geral, ligeiramente maior do que a emitida, pois a energia absorvida não só é usada para a transferência de um nível para o outro, como para colocar a molécula num estado vibracional mais energético. Quanto à desexcitação, primeiramente a molécula atinge estados vibracionais menos energéticos (sem emissão de radiação) e, posteriormente, regressa ao seu nível fundamental com emissão de radiação um pouco menos energética que a absorvida. No respeitante à fosforescência, o mecanismo é idêntico ao da fluorescência, mas existe um estado entre os dois níveis de energia, cuja transição para o estado fundamental

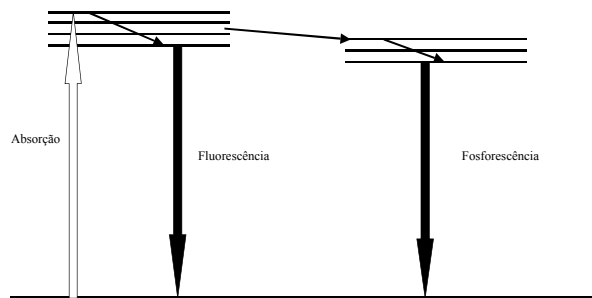


Fig. 10 - Ilustração dos fenómenos de fluorescência e fosforescência como exemplo de emissão espontânea.

<sup>1</sup> Só ocorrem transições que envolvam deslocamentos lineares ou rotacionais de carga. Por exemplo, enquanto que uma transição de uma orbital  $s$  para outra orbital  $s$  é uma transição proibida, a transição de uma orbital  $s$  para uma  $p$  é permitida (ver fig. 5).

<sup>2</sup> A partícula tem que manter o seu spin.

<sup>3</sup> Depende, por exemplo, da concentração de partículas, da direcção da transição do momento dipolar, do tempo de semi-vida dos estados, de o facto de as moléculas do meio serem ou não opticamente activas, da presença ou não de campos magnéticos, etc.

tem uma baixa probabilidade. Assim, a desexcitação é mais lenta, verificando-se o povoamento do estado intermédio.

No que concerne à radiação estimulada, há a dizer que, quando a radiação interage com a matéria, tanto existe a possibilidade de induzir a excitação para estados mais energéticos, como a desexcitação para estados mais fundamentais. Sendo a probabilidade de ocorrência de cada um dos fenómenos dependente da distribuição da população pelos estados energéticos<sup>1</sup>. Neste caso, a radiação emitida tem características muito interessantes que serão amplamente debatidas em sessões posteriores e que são essenciais para o funcionamento dos lasers. De facto, a radiação assim libertada possui as mesmas propriedades da radiação incidente, ou seja, iguais direcção, frequência, fase e polarização.

---

<sup>1</sup> Se a população ocupar preferencialmente os estados fundamentais é mais fácil a radiação ser absorvida, se, pelo contrário, uma parte importante da população se encontrar já num estado excitado é mais fácil induzir emissão estimulada.

*Referências:*

Campbell, I.D. e Dwek, R.A. (1984) *Biological Spectroscopy*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.

Salgueiro, L. e Ferreira J.G. (1970) *Introdução à Física Atômica e Nuclear*.

Salgueiro, L. e Ferreira J.G. (1991) *Introdução à Biofísica*. Fundação Calouste Gulbenkian.

Serway, R.A. (1996<sup>4</sup>) *Physics for Scientists and Engineers*. Saunders College Publishing.

Sliney, D. H. e Trokel, S.L. (1993) *Medical Lasers and Their Safe Use*. Springer-Verlag.