

# 1 Bases experimentais da Mecânica Quântica.

## 1.1 A radiação térmica

No último ano do século XIX, e especialmente no ano 1900, Max Planck (1858 -1947) procurou encontrar uma fórmula, com a qual se poderia descrever as isotermas do "corpo negro" que foram medidas por Lummer e Pringsheim e por Rubens e Kurlbaum em torno do ano 1900.

(O conceito de corpo negro foi, aparentemente, introduzido na física por G.R. Kirchhoff (1824-1887), mentor de M. Planck. Trata-se de um corpo ideal que absorve toda radiação eletromagnética que incide sobre ele. Um modelo real de tal "corpo" é uma cavidade aquecida e com um pequeno orifício. Tal furo deixa sair parte da radiação térmica do interior da cavidade para poder decompor a radiação no seu espectro e efetuar medidas da intensidade da radiação em função do comprimento de onda.

As isotermas são curvas que mostram a distribuição da intensidade da radiação com relação ao seu comprimento de onda ou frequência para uma temperatura  $T$  fixa da cavidade. Um corpo negro simples é, p. ex., um soldador elétrico -sem ponta- com orifício de aproximadamente 10 mm. Para decompor a radiação térmica no seu espectro, usa-se muitas vezes um prisma de sódio, pois a radiação infravermelha não passa por um prisma de vidro.

As isotermas da radiação térmica têm um máximo marcado, veja Fig. 1. A intensidade da radiação se distribui em forma contínua sobre todos os comprimentos de onda, que vão do infravermelho, passam pelo visível e chegam à parte ultravioleta do espectro.)

A radiação térmica já foi investigada anteriormente a Planck, e ele conhecia a expressão para a densidade radiativa da energia,  $\rho(f,T) \sim f^3$ , calculada por Willi Wien (1864 - 1928). Josef Stefan (1835 -1893) havia encontrado experimentalmente que a densidade de energia, integrada sobre todos os comprimentos de onda, é proporcional a  $T^4$ .

Também existiam a lei distribuição de Wien, para curtos comprimentos de onda, e a lei de Rayleigh e Jeans que concordava razoavelmente com as curvas experimentais para comprimentos de onda grandes.

Outra dificuldade surge da lei de Rayleigh - Jeans que reza

$$I(\lambda, T) = 2\pi c k T / \lambda^4$$

Pois a intensidade  $I$  (potência por unidade de área) da radiação tende, segundo esta lei, a infinito, quando  $\lambda$  tende a zero. Este resultado, a famosa "catástrofe do ultravioleta", é negado pelos dados experimentais segundo os quais  $I$  tende a zero quando  $\lambda$  se aproxima a zero, confira com as curvas teóricas da Fig. 1.

A lei de distribuição de Wien tem a forma  $I(\lambda, T) = 2\pi c^2 h \lambda^{-5} e^{-ch/(k\lambda T)}$  e resulta como aproximação da lei de Planck (veja o próximo parágrafo) para comprimentos de onda curtos e temperaturas até 3000 K.

Planck encontrou, finalmente, a fórmula (1), que descrevia toda a curva experimental, mas primeiro ele chegou a formular sua fórmula em forma intuitiva e num "ato de desespero", como ele mesmo dizia. (Ann.Phys.4, 553 (1901).

### 1.1.1 O Corpo Negro

Todo corpo quente irradia todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético. As leis para essa emissão se deixam formular na forma mais simples para o corpo negro a temperatura  $T$ . A fórmula de Planck é a lei central para este radiador térmico. Pode-se escrever a lei de Planck em várias formas. A mais simple é

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad (1)$$

$I(\lambda, T)$  = intensidade da radiação não polarizada (a radiação térmica não é polarizada) emitida na semi-esfera, ou mais detalhado:

Trata-se da potência irradiada por unidade d'área de um corpo negro na temperatura  $T$  por unidade de comprimento de onda. Sua unidade pode ser escrita de várias formas, por ex.  $W/m^3$ ,  $W/cm^3$ ,  $W/(cm^2 \cdot cm)$ ,  $W/(cm^2 \cdot \mu m)$  etc.

As duas constantes são definidas como:

$c_1 = c^2 h = 5,954 \cdot 10^{-13} W \cdot cm^2$ , sendo  $c$  a velocidade da luz.  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$  é a constante de Planck

$c_2 = c h k^{-1} = 1,439 cm \cdot K$ ;  $K$  = graus Kelvin,  $k$  = constante de Boltzmann com o valor de  $1,3807 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ .

(As unidades cm e  $\mu\text{m} = 10^{-4}$  cm são muito usadas na espectroscopia óptica.) A escrita sem o fator 2 refere-se à emissão na semi-esfera de uma radiação linearmente polarizada. Quando se calcula a intensidade irradiada na unidade do ângulo sólido, indicada por  $\Omega_0 = 1$  sr, deve-se omitir também o fator  $\pi$ .

A radiometria ou fotometria conta com uma infinidade de termos técnicos, veja p. ex. <http://astro.if.ufrgs.br/rad/rad.htm>.

Aqui seguem alguns termos importantes:

**fluxo** (radiante) = a taxa de transferência de energia em  $\text{J/s} = \text{W}$   
**radiância** (ou **irradiância**) = fluxo radiante por unidade d'área em  $\text{W/m}^2$   
**radiância monocromática** (ou **espectral**) = radiância emitida por unidade de comprimento de onda em  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ . Isto é  $I(\lambda, T)$  na lei de Planck, que comumente chamamos de "Intensidade" da radiação.

A radiância espectral é definida de forma que o produto  $dI(T) = I(\lambda, T)d\lambda$  é a potência irradiada por unidade d'área para os comprimentos de onda no intervalo de  $\lambda$  até  $\lambda + d\lambda$ .

Esta expressão tem como conseqüência, que um medidor de energia (por exemplo um bolometro, um instrumento que mede a energia eletromagnética total que vem de um corpo negro da temperatura T a todos os comprimentos de onda) somente mede uma curva proporcional à de  $I(\lambda, T)$  se  $d\lambda$  fosse constante durante toda a medição. Um espectro com essa propriedade, por exemplo produzido por um monocromador de grades de difração, é chamado de espectro normal. Um espectro produzido por meio de um prisma não é normal, ele deve ser reduzido a um espectro normal.

O seguinte programa (em MuPAD, veja o curso de Mecânica) faz um gráfico da radiância espectral  $I(\lambda, T)$  para três Temperaturas diferentes. As curvas chamam-se às vezes de isotermas.

- ```

reset();//Lei de Planck
c1:=5.954*10^-13://W.cm^2
c2:=1.439://cm.K
ILT:=2*PI*c1/(l^5*(exp(c2/(l*T))-1))://I(L,T)
valores:=[800,1000,1200]://temperaturas T
IT:=subs(ILT/1000,T=valores[i])$ i=1..3://I(L,T)
plotfunc2d(IT, l=0..0.0007,
Mesh=1000,GridVisible=TRUE,
AxesTitles=["L/cm", "I(L,T)*10^-3/(W*cm^-3)"]):

```

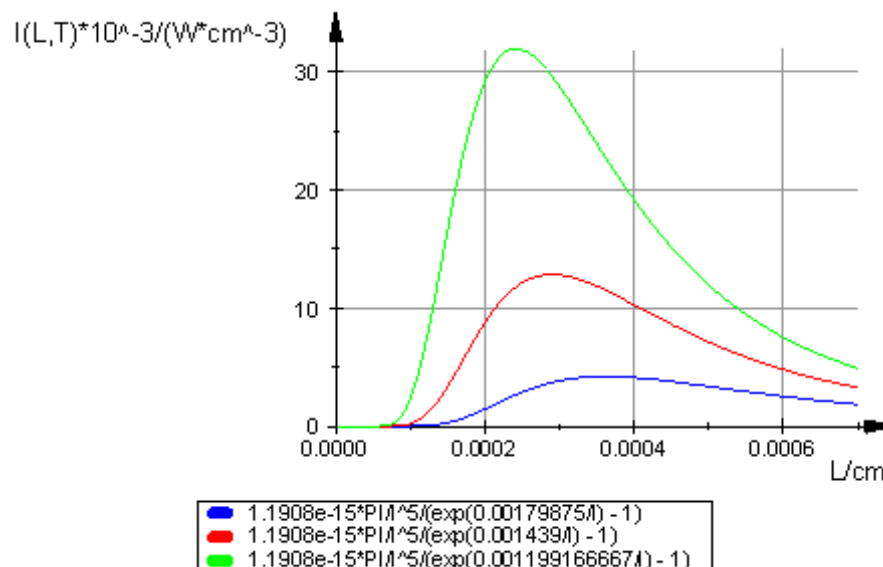


Fig.: 1

A Fig.: 1 representa três gráficos da Eq. de Planck (1). Notar que, para temperaturas usuais, a maior parte da radiação está fora do espectro visível (de 0,0004 cm até 0,0007 cm). Para  $T = 6000 \text{ K}$  (= temperatura da superfície solar), o pico da isoterma fica no centro da região espectral visível. Mais adiante falaremos outra vez sobre isso.

Destas "isotermas" (curvas a temperaturas fixas) podemos deduzir duas leis importantes de W. Wien que se referem aos máximos das isotermas.

### 1.1.2 Lei de deslocamento de Wien

Da Fig. 1 observe-se que os picos das isotermas se movem na direção de comprimentos de onda mais pequenos quando a temperatura sobe. Para obter uma relação numérica, utilizamos a seguinte tabela.

(Os valores da tabela são tirados de isotermas medidas por F. J. Mehr.)

| T/K  | $\lambda_{\max}/\mu\text{m}$ | $\lambda_{\max}\cdot T/\mu\text{m}\cdot\text{K}$ |
|------|------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1200 | 2,41                         | 2890                                             |
| 1000 | 2.88                         | 2880                                             |
| 800  | 3.77                         | 2960                                             |
| 600  | 4,86                         | 2920                                             |

Parece que o produto  $\lambda_{\max}\cdot T$  é uma constante com um valor em torno de 2920  $\mu\text{m}\cdot\text{K}$

De fato, W.Wien demonstrou que este resultado é geralmente válido, ou seja

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{const.} \quad (2)$$

O valor moderno da constante é 2896  $\mu\cdot\text{K}$ .

Para o Sol,  $\lambda_{\max}$  é de 0,51  $\mu\text{m}$ . Da lei (2) obtemos para a temperatura da superfície solar  $T = 5682 \text{ K}$ . (Estamos supondo o Sol sendo um corpo negro!)

A esta temperatura, a maior parte da radiação térmica está na faixa espectral da luz visível, compreendida entre  $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$  e  $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$ . Podemos deduzir deste fato, que durante a evolução humana, a sensibilidade de nossos olhos se adaptou à temperatura da superfície do Sol.

É bastante fácil, **deduzir** a lei (2) da lei (1) de Planck:

(Para toda função  $f$  de  $x$ , a tangente no pico do gráfico de  $f$  é horizontal, ou seja  $df/dx = 0$ .)

Aplicamos isso à função  $I(\lambda, T)$  e busquemos a solução da equação  $dI(\lambda, T)/d\lambda = 0$ .

Obtemos:

$$\frac{dI(\lambda, T)}{d\lambda} = 2\pi c_1 \left( \frac{-5}{\lambda^6 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)} + \frac{\frac{c_2}{T\lambda^2} e^{\frac{c_2}{\lambda T}}}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)^2} \right) = 0$$

Simplificando esta expressão, obtém-se uma equação transcendental para  $x := c_2/\lambda T$

$$\frac{x e^x}{e^x - 1} = 5 \quad (3)$$

A solução da Eq. 3 determinamos numericamente, p. ex. com MuPAD. Para ter-se uma idéia da solução, traçamos primeiro um gráfico, no qual supomos que a raiz fique entre  $x = 0$  e  $x = 6$ .

- `f := 5-x:`  
`g := 5*exp(-x):`  
`plotfunc2d(f,g,x=0..6)`

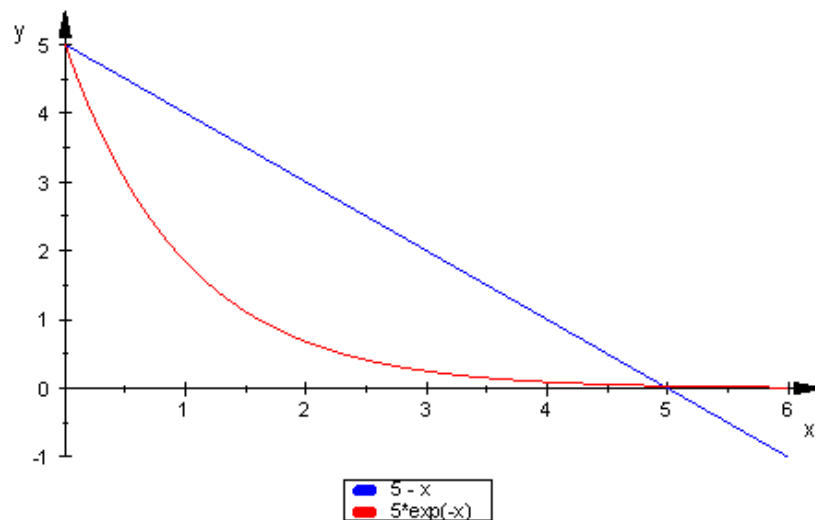


Fig. 2

A solução ficará perto de  $x = 5$ . Com a função `numeric::solve` calculamos um valor o suficientemente preciso entre  $x = 4$  e  $x = 6$  (MuPAD pode encontrar a solução, também, sem dar-lhe um intervalo!):

- `reset():`  
`numeric::solve(x*exp(x)*(exp(x)-1)^-1-5=0,x=4..6)`

`{4.965114232}`

A constante na lei de deslocamento, Eq. 2, é então  $2898 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ , em boa concordância com o valor experimental.

### 1.1.3 A lei " $T^5$ " de Wien

Combinando a lei de Planck (1) com a lei de deslocamento de Wien (2), obtemos uma nova lei que nos permitirá calcular a *intensidade* do máximo para uma temperatura dada.

Na tabela a seguir encontramos as temperaturas e as intensidades nos picos tiradas de isothermas experimentais:

| T/ K | $T^5 / K^5$            | $I_{\max} / W \cdot cm^{-3}$ | $I_{\max} / T^5$      |
|------|------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 1200 | $2,49 \cdot 10^{15}$   | 32680                        | $1,31 \cdot 10^{-11}$ |
| 1000 | $1 \cdot 10^{15}$      | 12960                        | $1,30 \cdot 10^{-11}$ |
| 800  | $0,328 \cdot 10^{15}$  | 4320                         | $1,32 \cdot 10^{-11}$ |
| 600  | $0,0777 \cdot 10^{15}$ | 1080                         | $1,39 \cdot 10^{-11}$ |

Os resultados sugerem uma lei da forma  $I_{\max} = c_3 \cdot T^5$ , (4) sendo  $c_3$  uma nova constante.

Os dados experimentais proporcionam para  $c_3$  um valor perto de  $1,34 \cdot 10^{-11} W \cdot cm^{-3} \cdot K^{-5}$ . O valor na literatura é de  $1,303 \cdot 10^{-11} W \cdot cm^{-3} \cdot K^{-5}$ .

#### 1.1.4 A lei de Stefan-Boltzmann

Por meio de uma integração da equação  $dI = I(\lambda, T) d\lambda$  sobre todo o espectro de comprimento de onda, obtém-se a radiância  $I(T)$ , ou seja toda a energia que a unidade d'área (p.ex.  $1m^2$ ) do corpo negro a temperatura  $T$  emite pro segundo no semi-espaço.

$$I(T) = \int_0^{\infty} I(\lambda, T) d\lambda \quad (5)$$

O cálculo será mais fácil, se utilizarmos a fórmula de Planck em relação à frequência  $f$  em vez ao comprimento de onda. As intensidades devem obedecer à relação

$$I(\lambda, T) d\lambda = I(f, T) df \quad (6)$$



Primeiro precisamos encontrar a forma explícita da função  $I(f, T)$ .

Já que  $\lambda = c \cdot f^{-1}$ , obtemos  $d\lambda/df = -c \cdot f^{-2}$ . Usaremos os valores absolutos  $|d\lambda| = c/f^2 |df|$ .

A Eq. (1) escreve-se agora como  $2\pi c_1 \lambda^{-5} (e^{c_2/\lambda T} - 1)^{-1} \cdot c \cdot f^{-2} \cdot df$ . Simplificando, obteremos

$$I(f, T)df = \frac{2\pi c_1}{c^4} \cdot \frac{f^3}{e^{\frac{c_2 f}{cT}} - 1} \cdot df \quad (7)$$

Se fazemos a substituição

$$x = c_2 f/(cT) \text{ e } dx/df = c_2/(cT)$$

obteremos

$$I(T) = \int_0^{\infty} I(f, T)df = 2\pi T^4 \frac{c_1}{c_2^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (8)$$

O valor da integral é simplesmente  $\pi^4/15$ .

Obtemos, assim, a seguinte fórmula que expressa a lei de Stefan-Boltzmann

$$I(T) = \sigma T^4 \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,670 \cdot \frac{W}{m^2 K^4} \quad (10)$$

Observe que a quantidade de radiação emitida é representada pela área subtendida pela isoterma correspondente. É fácil obter um valor aproximativo d' área, considerando-a como um triângulo. Por exemplo, a isoterma de 1000K tem uma base de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  e uma altura cerca de  $13000 \text{ W/cm}^3$  (veja os valores da última tabela).

A área do triângulo será:  $(10 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot 13000 \text{ W/cm}^3)/2 = 6,5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$ . Para a constante de Boltzmann resulta, então,  $\sigma \approx 6,5 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}/(10^3 \text{K})^4 = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$ .

**Exemplo :**

Também com a lei de Stefan-Boltzmann podemos determinar a temperatura do Sol (considerada como um corpo negro), se medirmos a energia que recebe  $1 \text{ m}^2$  da superfície terrestre num segundo. Este valor é conhecido como **constante solar** e seu valor numérico é  $1367 \text{ W/m}^2$ .

(A constante solar é o fluxo de energia por unidade d'área, medida num plano normal à radiação solar, ao nível das mais altas camadas da atmosfera. De toda a radiação solar que chega às camadas superiores da atmosfera, apenas uma fração atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. A luz solar que atinge a terra pode ser medida através do pireliômetro ou solarímetro, e em condições favoráveis corresponde a apenas 67% do total que sai do Sol. Veja um tutorial sobre energia solar na página do CRESESB)

Tomemos agora o valor de  $1367 \text{ W/m}^2$  e esqueçamo-nos das nuvens. A distância Terra-Sol é de  $d = 1,49 \cdot 10^8 \text{ km}$ . O raio do Sol é  $r = 695\,550 \text{ km}$ . A superfície do Sol irradia por segundo a energia  $E_s = 4\pi r^2 \cdot E_0$ , onde  $E_0$  é a energia que sai de  $1 \text{ m}^2$  em  $1 \text{ s}$  da superfície solar.

$1 \text{ m}^2$  da superfície terrestre receberá por segundo a energia  $E_T = E_s / 4\pi d^2$ .

Obtemos, então,  $E_0 = E_T \cdot \frac{d^2}{r^2}$ .

A lei de Stefan-Boltzmann nos proporciona  $T = \sqrt[4]{\frac{I}{\sigma}} = \sqrt{\frac{d}{r}} \sqrt[4]{\frac{E_T}{\sigma}} = 5707\text{K}$ .

Desde o ponto de vista clássico, a radiação térmica se origina de partículas carregadas, aceleradas nas vizinhanças da superfície interna da cavidade. Estas cargas são denominadas osciladores de Hertz (Heinrich Hertz 1857-1894, sobre estes osciladores o leitor pode informar-se na página <http://fma.if.usp.br/~fleming/hertz/hertz.html>) e emitem radiação de maneira muito parecida com estas antenas minúsculas. As acelerações das cargas surgem como resultado da agitação térmica. Essas cargas (elétrons) tem uma distribuição de acelerações que explica o espectro contínuo de radiação.

Todas as tentativas de explicar as Isotermas do corpo negro falharam. Planck, na sua teoria, introduziu uma hipótese radical que marcou o nascimento da teoria quântica: *os radiadores elementares só podem emitir e absorver energia em unidades discretas.*

Estas pepitas ou pacotes de energia chamamos hoje em dia quanta ou fótons (foi G.N. Lewis quem criou em 1926 o nome fóton para um quantum de luz).

Todo fóton carrega uma energia  $E$  de

$$E = h \cdot f, \quad (11)$$

onde  $h$  é a constante de Planck, com o valor de  $6,6252 \cdot 10^{-34}$  Js, e  $f$  é a frequência que se atribui ao fóton. (Classicamente, a troca de energia entre a radiação e os osciladores nas paredes se dá de forma contínua.)

### 1.2.5 O efeito fotoelétrico

Em 1905, Albert Einstein (Ann. Phys. **17**, 132 (1905)) generalizou o conceito de quantização de Planck, admitindo que a luz (ou qualquer outra onda eletromagnética) de frequência  $f$  pode ser considerada uma corrente de fótons.

Einstein explicou o *efeito fotoelétrico* dizendo que um elétron absorve, primeiro, um quantum de energia  $hf$  inteiramente, para logo sair da superfície metálica (se  $hf$  fosse maior do que certo valor  $W$ ).  $W$  é o trabalho necessário para remover o elétron do metal.

O elétron emitido (o fotoelétron) tem a energia cinética

$$E_k = h \cdot f - W \quad (12)$$

O valor máximo desta energia recebe o fotoelétron que tem a ligação mais fraca. Sua energia cinética é

$$E_{k,max} = h \cdot f - W_0, \quad (13)$$

onde  $W_0$  é a energia mínima de ligação do elétron no metal.  $W_0$  é chamado de *função trabalho* e é da ordem de alguns elétrons-volt.

(Por exemplo:  $W_0 = 2,46$  eV para sódio (Na);  $1\text{eV} = 1,60 \cdot 10^{-19}$  J.)

Mas só em 1914, R. Millikan (1868-1953) pôde comprovar experimentalmente a teoria de Einstein. (Phys. Verh. **7**, 355 (1916)). Segundo a teoria da relatividade, o fóton é portador de um momento linear igual a

$$p = E/c = hf/c = h/\lambda \quad (14)$$

### 1.3 Ondas de matéria

A equação relativista da energia total é

$$E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2 \quad (15)$$

Para uma partícula com massa de repouso  $m_0$  nula (fóton, neutrino) resulta que  $E = pc$ . Nesses casos, as partículas têm um comprimento de onda característico  $\lambda$ , e os respectivos momentos são dados por  $p = h/\lambda$ .

Conforme de de Broglie (1868-1953), as partículas de massa de repouso *não nula* e de momento  $p = mv$  devem também ter um comprimento de onda que se calcula com

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (16)$$

Além disso, de Broglie postulou, em sua tese de doutorado de 1924, que as frequências das "ondas de matéria" devem obedecer à relação de Einstein  $E = hf$ , de modo que

$$f = E/h \quad (17)$$

Ainda segundo sua teoria, um feixe de partículas sofreria difração, do mesmo modo que um feixe de luz.

(É bastante interessante observar que a teoria clássica de Maxwell da radiação eletromagnética também leva a uma equação  $p = E/c$ , onde agora  $p$  representa a quantidade de movimento por unidade de volume da radiação e  $E$  a sua energia por unidade de Volume.)

Três anos após a publicação da tese de doutorado, a hipótese de de Broglie foi confirmado experimentalmente por Davisson e Germer (Phys.Rev. **30**, 705 (1927)). Eles conseguiram medir o comprimento de onda de elétrons. A experiência envolvia o espalhamento de elétrons de baixa energia ( $E_k$  entre 10 eV e 100 eV) por um cristal de níquel no vácuo. A intensidade dos elétrons espalhados tinha máximos e mínimos em certos ângulos. Os planos regularmente espaçados dos átomos nas regiões cristalinas operavam como se fossem uma rede de difração para as ondas de matéria dos elétrons.

Já em 1920, C.W. Ramsauer (1879-1955) havia observado que elétrons de certas energias baixas (<10 eV) podiam passar facilmente por uma atmosfera de gases nobres a baixa pressão, enquanto acima e abaixo dessas energias críticas, a passagem dos elétrons foi bastante impedida.

Este "efeito Ramsauer" foi anos após de sua descoberta interpretado como a primeira demonstração experimental da natureza ondulatória da matéria. Mas Carl Ramsauer nunca recebeu um prêmio Nobel para sua descoberta.

#### 1.4 O modelo atômico de Bohr

Em 1912, Nils Bohr (1885 -1962) procurou interpretar os resultados de Rutherford (1871 -1937) construindo um modelo para o átomo mais simples, o de hidrogênio, baseando-se nas hipóteses de Planck e Einstein sobre quantização.

Para explicar a estabilidade do átomo de H em seu estado normal, Bohr postulou:

1. Um elétron num átomo se move em uma órbita circular em torno do núcleo sem emitir radiação eletromagnética. (Somente certas órbitas são estáveis.) O momento angular do elétron é um múltiplo inteiro de  $h/2\pi$ . (Segundo Dirac, denomina-se esta grandeza de  $\hbar$ , lê-se "agá cortado" ou "agá barra".)
2. Ao saltar de uma órbita estável a outra, o átomo emite (ou absorve) um quantum de luz cuja energia  $hf$  é igual à diferença das energias em ambas as órbitas. Para a emissão vale  $E_i - E_f = hf$  com  $E_i > E_f$ .

$E_i$  = energia do elétron no estado inicial

$E_f$  = energia do elétron no estado final

O modelo de Bohr pode ser aplicado, com algum êxito, a íons hidrogenóides, como o hélio  $\text{He}^+$  mono ionizado, ou ao lítio  $\text{Li}^{++}$  duplamente ionizado. No entanto, a teoria não descreve apropriadamente os espectros dos átomos ou dos íons mais complicados. A teoria de Bohr tampouco podia explicar o efeito anômalo de Zeeman (separação magnética de linhas espectrais em mais de três componentes). Tampouco foi possível dar uma explicação do efeito Ramsauer.

Os modelos atômicos de Rutherford e Thomson foram representados no curso de Mecânica, 5.2.2 e 5.3.4.

