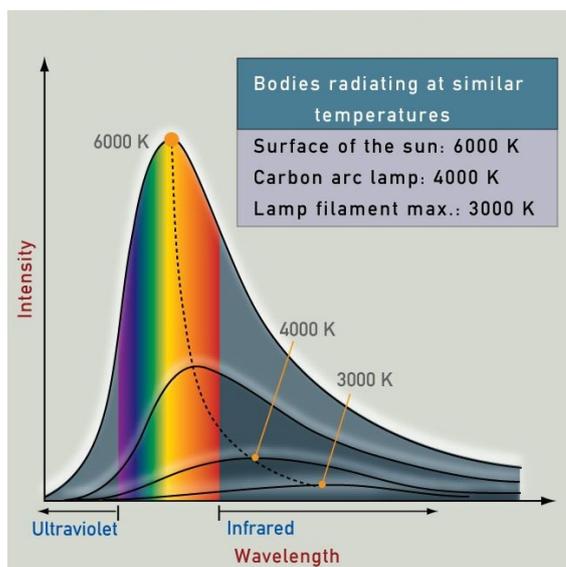


## Enquadramento histórico



O desenvolvimento da Mecânica Quântica teve o seu auge no primeiro quartel do século XX mas, as suas origens, remontam a 1859 (tinha Max Planck 1 ano de idade) quando G. Kirchoff enunciou as suas leis que relacionam a emissão e absorção de energia radiante pela matéria.

Kirchoff demonstrou que a razão entre a potência emissiva  $e(\lambda, T)$  e absorptiva  $a(\lambda, T)$  de qualquer corpo em equilíbrio térmico, não depende da natureza e constituição do corpo mas apenas do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação térmica e da temperatura  $T$ .

$$e(\lambda, T) / a(\lambda, T) = f(\lambda, T)$$

$f(\lambda, T)$  é obviamente uma função universal e como tal deve poder ser determinada experimentalmente e deduzida a partir de primeiros princípios.

Um passo determinante no sentido da determinação experimental da função universal  $f(\lambda, T)$  consistiu na concepção de um corpo ideal que fosse capaz de absorver toda a radiação que sobre ele incidisse. Neste caso a função  $a(\lambda, T)$  seria 1 para toda a gama de comprimentos de onda e a função  $f(\lambda, T)$  seria idêntica à função  $e_o(\lambda, T)$ , denotando o subscrito “o” que se trata do corpo absorvedor ideal.

Este corpo ideal que absorve toda a radiação que sobre ele incide e que emite um espectro de luz branca cuja forma só depende da temperatura ficou conhecido por *Corpo Negro*.

Sabendo que neste *corpo negro*  $f(\lambda, T) = e_o(\lambda, T)$ , determinar a função universal  $f(\lambda, T)$  não é mais do que medir o espectro que dele emana.



Kirchoff imaginou que um forno com um pequeno orifício deveria comportar-se como um emissor ideal e desafiou os experimentalistas e teóricos do seu tempo a medir e prever o espectro que emanava do orifício do forno.

A resposta a este problema foi sendo construída ao longo dos 40 anos seguintes e foi Planck quem, em 1900, enunciou a fórmula funcional para a densidade de energia radiada em função da temperatura e comprimento de onda.



Planck 1859



Planck 1878



Planck 1901

Porém o primeiro passo significativo nessa caminhada de 40 anos só foi dado em 1879 quando Stefan com a sua lei fenomenológica determinou a relação entre a energia total radiada (ou seja o integral da função  $f(\lambda, T)$  sobre todos os comprimentos de onda) e a temperatura:

$$E(T) = \int_0^{\infty} f(\lambda, T) d\lambda = aT^4$$

Esta relação foi teoricamente provada em 1884 por Boltzmann utilizando os conceitos da termodinâmica e a electrodinâmica de Maxwell.

Na continuação do desenvolvimento das ideias de Boltzmann, Wien em 1893, conseguiu demonstrar que o comprimento de onda ao qual se observa o máximo de emissão ( $\lambda_m$ ) obedece à relação:

$$\lambda_m T = \text{constante}$$

onde  $\lambda_m$  representa o comprimento de onda ao qual a função  $f(\lambda, T)$  apresenta o seu valor máximo. Esta expressão ficou conhecida como lei de deslocamento de Wien.

3 anos mais tarde, em 1896, Wien propôs uma forma analítica para a função  $f(\lambda, T)$  da forma

$$f(\lambda, T) = b \nu^3 \exp(- a \nu/T)$$

esta fórmula explicava os dados experimentais conhecidos embora em 1900 se viesse a demonstrar que falhava para baixas frequências.

Em 1894 Planck começou a interessar-se pelo assunto abordando-o pela óptica da electrodinâmica de Maxwell conjugada com os conceitos fundamentais da termodinâmica.

Na abordagem de Planck as paredes do forno eram constituídas por cargas eléctricas ligadas que, quando actuadas por um campo eléctrico externo, eram forçadas a vibrar harmonicamente radiando energia. Esta energia radiada actua no modelo como um amortecimento viscoso.

Utilizando o modelo do oscilador harmónico forçado com amortecimento viscoso Planck deduziu a fórmula para a relação entre a densidade de energia  $f(\nu, T)$  e a energia de equilíbrio do oscilador  $U(\nu, T)$ .

$$f(\nu, T) = 8\pi\nu^2/c^3 U(\nu, T)$$

Conjugando a lei de Wien com a deduzida por Planck obtém-se:

$$U(\nu, T) = B \nu \exp(- A \nu/T)$$

Da observação desta fórmula Planck concluiu que B e A tinham de ser constantes universais tais como G (gravitação) ou c (velocidade da luz).

Dada a importância da universalidade destas constantes era fundamental dar fundamentos teóricos baseados em primeiros princípios à expressão proposta por Wien, o que foi conseguido por Planck em 1899/1900 recorrendo à termodinâmica.

No entanto, poucos meses depois Lummer, Pringsheim, Rubens e Kurlbaum constataram que as suas experiências a comprimentos de onda elevados não obedeciam à lei proposta por Wien.

Utilizando uma informação cedida por Rubens de que a intensidade espectral a comprimentos de onda elevados era proporcional à temperatura Planck imediatamente pode rectificar a sua fórmula para (com A e B substituídos por  $h$  e  $K$ ):

$$f(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{KT}\right) - 1}$$

Tanto a constante  $K$  como a constante  $h$  foram introduzidas pela primeira vez por Planck embora a primeira tenha vindo a ficar conhecida como constante de Boltzmann.

À constante  $h$  Planck chamou “*quantum of action*” iniciando a gestação daquilo que viria a nascer do ponto de visto formal um quarto de século depois pelas mãos de Heisenberg cuja mãe o dava à luz neste mesmo ano de 1901: *A Mecânica Quântica*.

Durante o mesmo período Rayleigh tentou seguir uma via diferente uma vez que duvidava da universalidade da lei de Wien. De acordo com esta um aumento da temperatura fará a exponencial tender para 1, ou seja, a intensidade radiada passará a ser constante. Efectivamente verificou-se que a intensidade aumentava sempre que se aumentava a temperatura pelo que Rayleigh modificou a lei de Wien para:

$$f(\lambda, T) = b v^2 T \exp(- a v/T)$$

O que a tornava linear em  $T$  para altas temperaturas o que era muito mais razoável devido ao teorema da equipartição de energia.

Apesar desta fórmula falhar totalmente fora do limite das baixas frequências o raciocínio que levou Rayleigh e Jeans (este último em 1905) a propor o termo frequência ao quadrado, se utilizado por Planck, ter-lhe-ia permitido deduzir a sua expressão totalmente a partir de primeiros princípios.

Rayleigh recebeu o Nobel em 1904 (descoberta do argon), Wien em 1911 e Planck em 1918 (atribuído retroactivamente em 1919).

Apesar do sucesso da fórmula de Planck o seu conceito de “quantum of action” não mereceu grande aceitação, inclusivamente por parte de Planck que o considerava um mero artefacto necessário para justificar, num acto de desespero, uma fórmula em tudo o resto perfeita.

Foi então que Einstein em 1905 recuperou esse conceito aplicando-o à luz (“quantum of light”) para explicar um outro fenómeno incompreensível à luz da física clássica: o efeito fotoeléctrico.

Quando uma superfície metálica é irradiada com radiação electromagnética de frequência superior a um dado valor de corte, a luz é absorvida e electrões são emitidos. O efeito fotoeléctrico apresenta as seguintes peculiaridades:

- Abaixo da frequência de corte não há emissão de electrões qualquer que seja a intensidade da radiação.
- Acima da frequência de corte a energia dos electrões emitidos é proporcional à frequência da radiação não dependendo da intensidade desta.
- Quando se aumenta a intensidade da radiação o número de electrões arrancados aumenta mas não a energia de cada um deles.
- O declive da recta  $E(\text{electrões}) = f(\nu)$  é igual ao “quantum of action”  $h$ .

Einstein por analogia com o trabalho de Planck admitiu que a luz era constituída por um conjunto de elementos “*quanta*” transportando cada um uma energia  $h\nu$  que ao ser absorvidos pelos electrões do material lhes transferiam essa energia. Caso a energia fosse superior à energia de ligação do electrão ao metal o remanescente dessa energia manifestava-se como energia cinética.

$$h\nu = h\nu_0 + E_{\text{cinética}}$$

$h\nu_0$  é a função de trabalho do material (energia necessária para arrancar um electrão).

Os “*quanta*” de luz foram rebatizados por Lewis em 1926 com o nome de *fotões*.

Este trabalho grangeou a Einstein o Nobel da Física em 1921.

Paralelamente a estes trabalhos a teoria atómica foi-se também desenvolvendo à medida que novos resultados experimentais eram conhecidos. O conceito de átomo como sendo a mais pequena porção indivisível de matéria foi introduzido no ano 450 antes de Cristo mas, só em 1808 Dalton propôs um modelo atómico em que os átomos são utilizados como os tijolos de que toda a matéria é constituída. Neste modelo os átomos não podem ser criados, destruídos ou divididos pelo que teve de ser abandonado quando Thomson em 1897 descobriu o electrão. O modelo foi então progressivamente refinado surgindo em 1904 os modelos do pudim de ameixas e o modelo saturniano. No primeiro os átomos eram considerados como sendo constituídos por uma matriz (massa) positiva onde se dispersavam electrões

(ameixas) para garantir a electroneutralidade, enquanto no segundo existia um cerne positivo (saturno) orbitado por anéis de electrões.

Em 1911 Rutherford lançou o seu modelo orbital (núcleo positivo e electrões em orbitas circulares à volta deste) que no entanto possuía algumas limitações óbvias que lhe limitaram o tempo de vida a uns meros dois anos:

- Os electrões são cargas eléctricas e uma orbita circular é equivalente a um movimento uniformemente acelerado pelo que os electrões deveriam radiar energia acabando virtualmente por colapssar no núcleo.
- Os espectros de emissão deveriam ser espectros contínuos pois todas as energias (raios de orbitas) são admissíveis. Ora todos os dados conhecidos apontavam para espectros de emissão de riscas bem definidas como por exemplo a série de Balmer (visível) do átomo de hidrogénio (1885):



Este fenómeno era reproduzido nas séries de Lyman (UV) (1906-1914), Paschen (IV) (1908) e posteriormente nas séries de Brackett (1922) e Pfund (1924).

Em 1913 Moseley descobria o protão (o neutrão só viria a ser descoberto por Chadwick em 1932 recebendo o Nobel em 1935) e nesse mesmo ano Bohr publicava o seu modelo atómico “quântico”:

- O modelo planetário de Rutherford está essencialmente correcto. No entanto, apenas as orbitas cujo momento angular  $mvr$  seja múltiplo da constante universal  $h/2\pi$  são permitidas.
- Um electrão apenas pode ganhar ou perder energia saltando de uma órbita permitida para outra. Nesse processo absorverá ou emitirá energia de acordo com a relação de Planck  $\Delta E = h\nu$ .

O modelo atómico de Bohr foi prontamente aceite embora falhasse na previsão dos espectros de átomos pesados e não explicasse o desdobramento das riscas em presença de campos eléctricos ou magnéticos. A descoberta deste último efeito já tinha conduzido à atribuição de um Nobel a Zeeman em 1902.

Thomson recebeu o Nobel em 1906 e Bohr em 1922. Rutherford recebeu o Nobel da Química em 1908.

Em 1923, um ano após a atribuição do Nobel a Bohr, Compton descobriu um efeito relacionado com a difracção de raios-X e que viria a ser baptizado com o seu nome:

- Quando a radiação X era dispersa por electrões o comprimento de onda dos electrões emergentes não era idêntico ao da radiação incidente, sendo sempre superior a este. De facto variava com o ângulo de dispersão pela seguinte fórmula:

$$\lambda_d = \lambda_i + \text{cte} \times (1 - \cos \theta) \quad \text{cte} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Compton solucionou mais este mistério da física clássica admitindo uma natureza corpuscular da luz e tratando o fenómeno como um choque de bolas de bilhar em que se conserva energia e momento.

Utilizando o resultado  $p = h \nu / c$  (Einstein 1917 – Quantum theory of radiation) e as leis de conservação de energia e momento compton deduziu a fórmula que explica o aumento de comprimento de onda:

$$\lambda_d = \lambda_i + h/(mc) \times (1 - \cos \theta) \quad h/(mc) = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Compton recebeu o Nobel em 1927.

Em 1924 de Broglie apresenta na sua tese de doutoramento o conceito de dualidade onda-partícula pela qual recebeu o nobel em 1929.

Em 1927 Davisson e Germer utilizando um cristal de Niquel reproduzem a experiência da dupla janela mas com electrões em vez de fotões detectando um padrão de interferência característico de uma onda que tivesse comprimento de onda  $\lambda=h/p$ . Estava provada a hipótese de de Broglie. Davisson recebeu o Nobel em 1937.

A Mecânica quântica nasceu finalmente em 1925 quando Heisenberg desenvolveu a mecânica matricial e Schrödinger a mecânica ondulatória (1926). Em 1927 Heisenberg enunciou o seu famoso princípio de incerteza: não é possível conhecer simultaneamente, com exactidão, a posição e a velocidade de uma partícula:

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi$$

No mesmo ano Schrödinger conseguiu com algum sucesso (mas não totalmente) provar a equivalência dos dois formalismos. Von Newmann completou o trabalho em 1932 colocando a mecânica quântica nos alicerces sólidos da álgebra de operadores.

Heisenberg recebeu o Nobel em 1932 e Schrödinger (juntamente com Dirac) em 1933.