

# Quando e como o home

*Uma importante conquista científica fez 50 anos recentemente: a idealização – pelo físico alemão, naturalizado norte-americano, Erwin Wilhelm Müller (1911-1977) – do chamado microscópio iônico de campo. Com esse instrumento, baseado no fenômeno da ionização de átomos quando sobre eles é aplicado um campo elétrico externo, Müller e sua equipe obtiveram, pela primeira vez na história, imagens em que um átomo individual podia ser identificado.*

**Caio Mário Castro de Castilho**  
Instituto de Física,  
Universidade Federal da Bahia  
(caio@ufba.br)

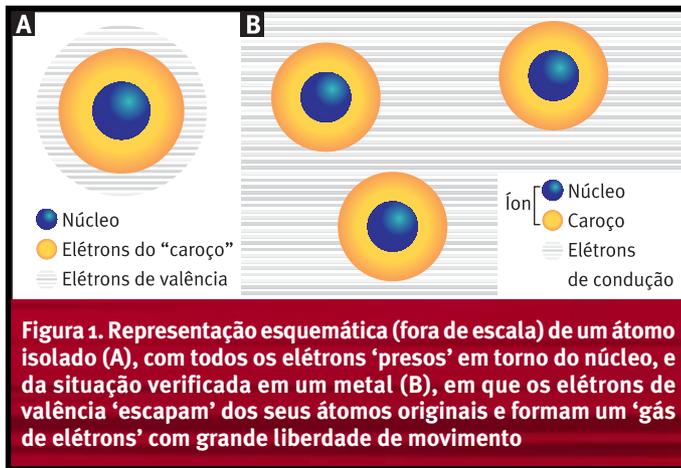


# m 'viu' o átomo

**A publicação do primeiro artigo científico** sobre o 'microscópio iônico de campo', que permitiu ao homem 'ver' os átomos pela primeira vez – um feito marcante na física do século 20 –, completou 50 anos em 2001. Nas imagens obtidas com esse tipo de microscópio, poucos anos após sua idealização, podiam ser distinguidas as posições de dois átomos vizinhos.

É hoje consensual que a idéia de átomo surgiu na civilização grega. A própria palavra vem do grego e une a partícula 'a', que denota negação, ao termo 'tomo', que significa cortar, dividir. Os conceitos de átomo e molécula, porém, só começaram a ser aceitos no final do século 18 e início do século 19, em função dos trabalhos de cientistas como o francês Antoine Lavoisier (1743-1794), o inglês John Dalton (1766-1844), o russo Dmitri Mendeleev (1834-1907) e outros. Em 1860, porém, a questão ainda era polêmica, como revelam os registros do Congresso de Química realizado em Karlsruhe (Alemanha), provavelmente a primeira conferência científica internacional da história.

A descoberta do elétron (1897) e a idéia de que o átomo podia ser 'dividido', a partir dos estudos do físico inglês Joseph Thomson (1856-1940), aliadas à observação (1896) dos fenômenos radioativos, consolidaram os conceitos de átomo e molécula. Desde o início do século 19, porém, alguns cientistas já especulavam sobre o tamanho de ambos. Por volta de 1880 o diâmetro da molécula de hidrogênio (e de outras que compõem o ar) era estimado na faixa de 1 a  $2 \times 10^{-5}$  mm, proposta bastante razoável diante dos valores aceitos hoje ( $2 \times 10^{-5}$  mm para o diâmetro do átomo de hidrogênio e de  $0,7 \times 10^{-5}$  mm para a distância entre os núcleos na molécula desse elemento). ▶



**Figura 1.** Representação esquemática (fora de escala) de um átomo isolado (A), com todos os elétrons ‘presos’ em torno do núcleo, e da situação verificada em um metal (B), em que os elétrons de valência ‘escapam’ dos seus átomos originais e formam um ‘gás de elétrons’ com grande liberdade de movimento

A possibilidade de ‘ver’ os átomos, porém, só surgiria em meados do século 20, graças às pesquisas do físico Erwin W. Müller. As primeiras imagens em que as fronteiras de átomos individuais podiam ser distinguidas foram obtidas em 1955 com o microscópio iônico de campo (*field ion microscope*, conhecido pela sigla FIM), idealizado por Müller em 1951. Esse instrumento, no entanto, teve um importante antecessor, o ‘microscópio de emissão por campo’ (*field emission microscope*, ou FEM).

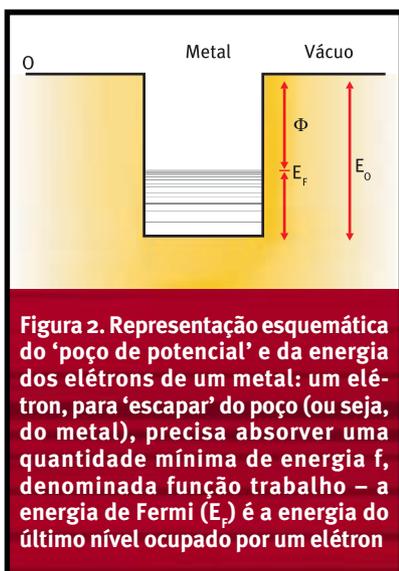
## O papel do ‘efeito túnel’

Um fenômeno importante – a distribuição dos elétrons em um metal – é a base para se entender o funcionamento desses microscópios. Nos metais, os ‘elétrons de valência’ (os que participam de liga-

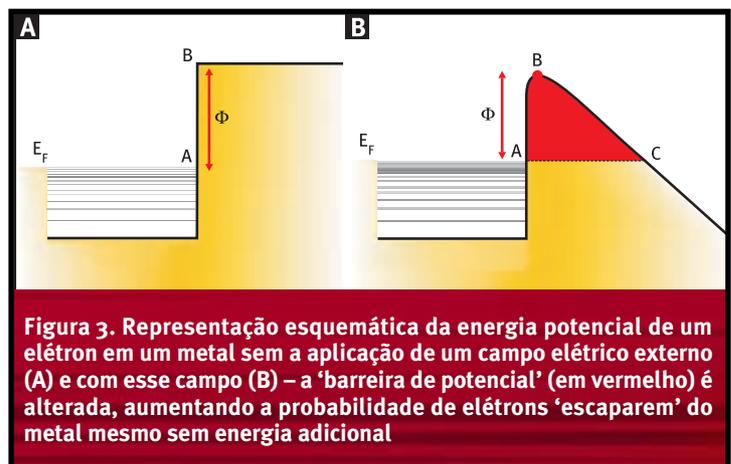
ções químicas) ‘separam-se’ dos átomos e formam uma espécie de ‘gás de elétrons’ livres dentro do material (figura 1). Tais elétrons têm grande liberdade de movimento, o que está diretamente relacionado à capacidade de condução elétrica dos metais. Mesmo ‘livres’ dos átomos, os elétrons não são capazes de ‘sair’ do metal, a não ser que recebam um adicional de energia (figura 2). Isso acontece, por exemplo, quando se lança luz ultravioleta sobre o metal: os elétrons que absorvem a energia cedida pela luz podem escapar, o que torna o metal eletrizado positivamente (é o chamado ‘efeito fotoelétrico’).

Por serem partículas com carga elétrica, os elétrons sofrem forças se é aplicado sobre eles um campo elétrico. O campo aplicado, porém, não altera essencialmente a energia dos elétrons de um metal (pois o campo não ‘penetra’ no metal), mas modifica a chamada ‘barreira de potencial’ (figura 3). Elétrons nessa situação ainda deveriam precisar de um ‘extra’ de energia para ‘escapar’, mas na realidade a aplicação do campo elétrico faz com que muitos elétrons, mesmo sem esse adicional, tenham a possibilidade de sair do metal.

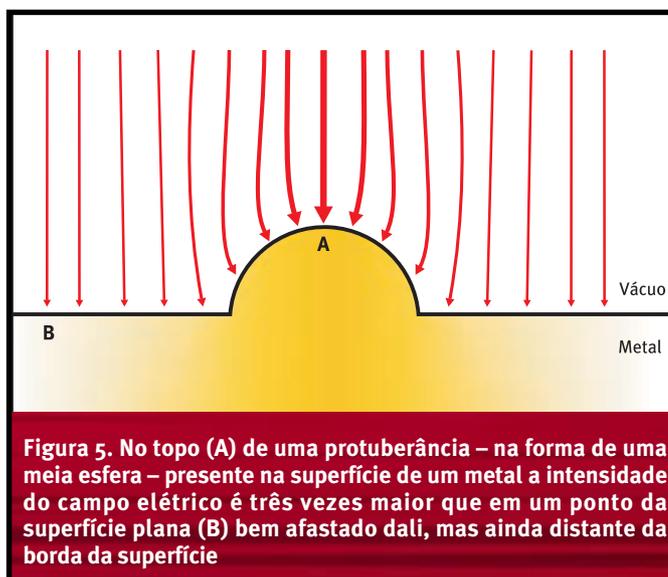
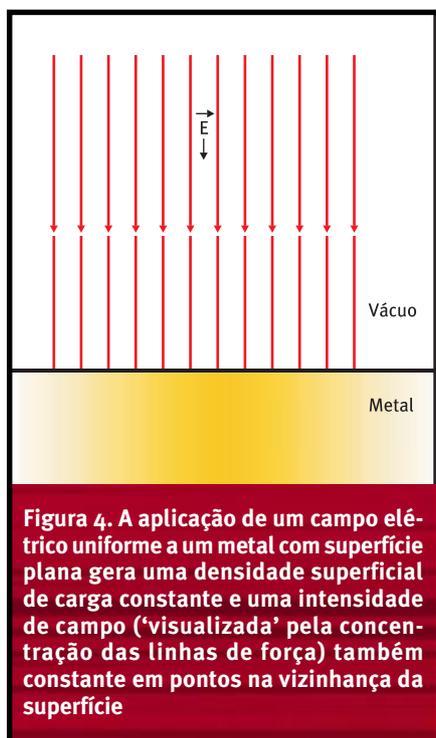
Tal efeito é explicado pela mecânica quântica, a parte da física que trata dos fenômenos que ocorrem em escala atômica e subatômica. As leis quânticas dizem que um elétron de valência do metal, com energia igual ou até inferior à energia de Fermi (nível energético máximo de um elétron nessa situação), pode ‘saltar’ a barreira de potencial e escapar, mesmo sem receber energia adicional. Tal ‘salto’ é conhecido como ‘efeito túnel’ (ou ‘tunelamento’). Esse fenômeno não é determinístico, como os previstos pelas leis que regem a física em escala ma-



**Figura 2.** Representação esquemática do ‘poço de potencial’ e da energia dos elétrons de um metal: um elétron, para ‘escapar’ do poço (ou seja, do metal), precisa absorver uma quantidade mínima de energia  $\phi$ , denominada função trabalho – a energia de Fermi ( $E_f$ ) é a energia do último nível ocupado por um elétron



**Figura 3.** Representação esquemática da energia potencial de um elétron em um metal sem a aplicação de um campo elétrico externo (A) e com esse campo (B) – a ‘barreira de potencial’ (em vermelho) é alterada, aumentando a probabilidade de elétrons ‘escaparem’ do metal mesmo sem energia adicional



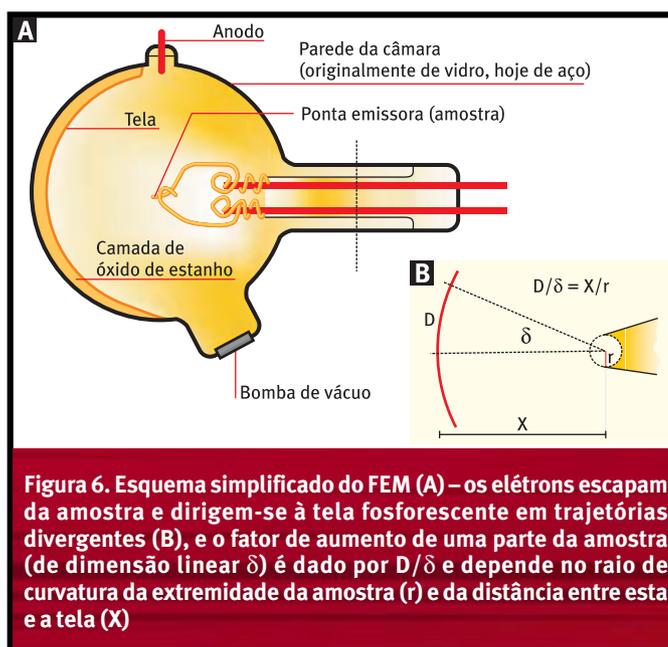
croscópica (as leis de Newton), mas probabilístico. Isso significa que a mecânica quântica não determina quando e como ele ocorre, mas apenas calcula a 'chance' de isso acontecer. Como a chance de um elétron escapar do metal depende fortemente da barreira de potencial, quanto mais intenso for o campo elétrico aplicado, 'menor' será essa barreira e maior a ocorrência de tunelamento.

Em um metal com a superfície de contato com o ar (ou vácuo, para simplificar) essencialmente plana e extensa em área, a aplicação de um campo elétrico externo, perpendicular à superfície, resulta em uma densidade superficial de carga (carga elétrica por unidade de área) constante. A intensidade do campo elétrico em pontos próximos à superfície também é constante (figura 4), desde que a área da superfície seja bem maior que a distância entre esta e os pontos considerados.

Irregularidades na superfície do metal geram um aumento local da densidade de carga e da intensidade do campo, embora o potencial elétrico não se altere. No topo de uma protuberância em forma de meia esfera, em uma superfície metálica plana, por exemplo (figura 5), a intensidade do campo é três vezes maior que em um ponto da superfície afastado dali. Também há variação nas

extremidades de qualquer material condutor, fato que tem aplicações bem conhecidas, como as antenas e os pára-raios. A variação amplia significativamente o tunelamento (emissão) de elétrons a partir de uma protuberância, em relação a um ponto da superfície plana. São esses elétrons que formam as imagens no microscópio de emissão por campo, idealizado por Müller. Foi o primeiro microscópio concebido com a expressa intenção de tentar 'ver' uma superfície em escala atômica e acompanhar mudanças que ocorressem ali.

Na concepção mais simples, o FEM consiste de um bulbo esférico, coberto na face interna por uma tela fosforescente e condutora, e tendo no centro



uma ponta metálica bastante afiada, também condutora – a amostra a ser observada (figura 6). A pressão interna do bulbo é mantida na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-11}$  Torr – ou seja, da ordem de bilhões de vezes menor que a pressão atmosférica padrão, de 760 mm de mercúrio (1 mm de Hg equivale a 1 Torr).

A ponta metálica (amostra) tem, na extremidade máxima, um raio da ordem de 0,0001 a 0,001 mm e uma diferença de potencial da ordem de 10 mil volts (V) é aplicada entre a ponta e a tela fosforescente. Isso gera um campo elétrico com intensidade de 1 V por nanometro ou pouco mais (1 nanometro equivale a 1 bilionésimo do metro), suficiente para promover o tunelamento de elétrons a partir da amostra. Os elétrons deixam o metal em baixa velocidade e, depois, são acelerados em direção à tela. Como o campo elétrico é perpendicular à superfície da amostra, a trajetória dos elétrons até a tela quase coincide com as linhas de força desse campo. Por



**Figura 7. Uma das primeiras imagens obtidas com o microscópio iônico de campo, em 1951, ainda sem resolução em escala atômica**

serem divergentes, as trajetórias produzem, na tela, aumentos da ordem de 100 mil a 1 milhão de vezes, mas a resolução é limitada a cerca de 20 angströms (1 Å equivale a  $10^{-10}$  m, ou 0,1 nm). Já que os átomos têm no máximo poucos angströms de diâmetro, o FEM só permite visualizar agregados de átomos (e planos atômicos), e não átomos individuais, o que levou Müller a buscar outra alternativa.

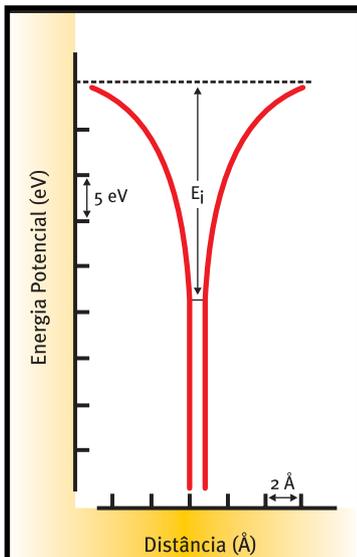
E. W. MÜLLER, ZEPHYRUS, 131, P. 136, 1993

## A ionização dos átomos

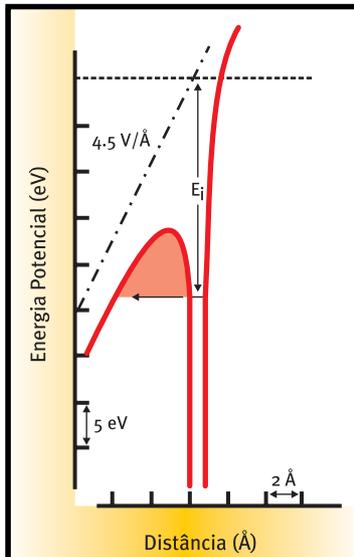
Em 1928, o físico norte-americano Robert Oppenheimer (1904-1967) – que mais tarde dirigiu o Projeto Manhattan, responsável pela primeira bomba atômica – havia previsto que a aplicação de um campo elétrico externo poderia ionizar um átomo isolado (pela perda de um elétron). Essa idéia ficou por muito tempo no plano teórico, pois na época era impossível obter um campo elétrico com a magni-

tude necessária (da ordem de 10 V/nm). As experiências com o FEM, porém, sugeriram procedimentos capazes de obter maiores intensidades de campo.

Em 1941, Müller notou que, invertendo a polaridade de operação do microscópio e aumentando muito a tensão, ocorria a dessorção (ou evaporação) de átomos da amostra – ou seja, eles desligavam-se da amostra. Ele pensou em usar esses átomos, que se dirigiam à tela em trajetórias quase radiais, para obter imagens, mas o número deles era reduzido e por isso as imagens eram muito tênues. Para ampliar a dessorção/evaporação, Müller introduziu na câmara o gás hidrogênio, e assim obteve, em 1951, as primeiras imagens (figura 7) com o microscópio iônico de campo (FIM). Acredita-se que na época ele não tinha certeza se aquelas imagens resultavam de átomos dessorvidos/evaporados da amostra ou de átomos do gás, ionizados pela ação do campo elétrico.



**Figura 8. Representação aproximada da energia potencial de um elétron em um átomo de hidrogênio livre no espaço (por se tratar de um átomo isolado, o esquema é diferente daquele referente à energia potencial de um grupo de átomos com elétrons ‘livres’ em um metal, como na figura 2)**



**Figura 9. Representação aproximada da energia potencial de um elétron em um átomo de hidrogênio livre no espaço sob a ação de um campo elétrico externo – a barreira de potencial é reduzida em uma ‘direção’ (em vermelho) e o elétron pode escapar do átomo sem precisar de energia adicional**

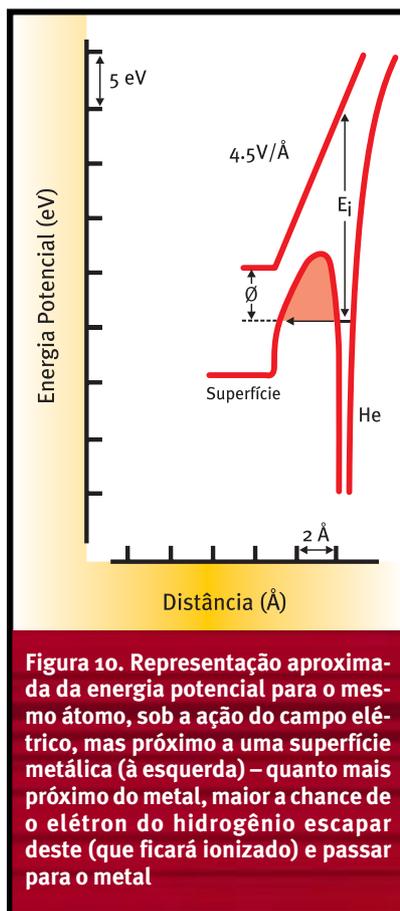
Descobriu-se depois que a segunda hipótese é a correta.

A ionização pela ação do campo elétrico pode ser explicada com o exemplo de um átomo de hidrogênio livre no espaço, sem outras influências. Se esse átomo tiver uma energia potencial igual a  $E_i$  (figura 8), ele poderia sair do átomo, que assim se tornaria ionizado, se recebesse um adicional de energia no mínimo igual a  $E_i$ . Se esse mesmo átomo fosse submetido à ação de um campo elétrico externo (figura 9), sem outras influências, a 'barreira de potencial' diminuiria e a probabilidade de o elétron 'escapar', sem energia extra, deixaria de ser nula. A transição eletrônica (tunelamento) só será significativa se o campo elétrico for intenso o suficiente para reduzir a barreira de potencial a um nível que implique uma probabilidade, não muito pequena, do fenômeno ocorrer. Isso exige um campo elétrico de algumas dezenas de V/nm.

Se o átomo de hidrogênio, sob a ação do campo elétrico externo, estiver perto de uma superfície condutora (um metal, por exemplo), a situação altera-se ainda mais (figura 10). A barreira de potencial, nesse caso, se estreitará à medida que o átomo se aproximar da superfície do metal, aumentando a probabilidade do elétron 'saltar' do primeiro para o segundo. Ao perder o elétron, o átomo é ionizado.

O microscópio iônico de campo (FIM) usa o fenômeno da ionização por campo para produzir imagens de superfícies. Nesse equipamento (figura 11), é aplicada uma tensão (diferença de potencial) entre 3 e 30 kilovolts entre a amostra a ser observada e a tela (distantes entre si cerca de 10 cm), o que gera, junto à amostra, campos da ordem de algumas dezenas de V/nm. Com isso, os átomos de um gás inserido na câmara (pressão de  $2 \times 10^{-3}$  Pa –  $10^{-5}$  Torr) ficam fortemente polarizados e são atraídos na direção da amostra (no FIM, a polaridade é invertida em relação ao FEM).

Os átomos polarizados do gás têm maior probabilidade de ionização por ação do campo elétrico nos locais em que este é mais intenso, o que ocorre logo acima dos átomos mais protuberantes da amostra. Os íons gerados são acelerados em direção à tela, onde surge uma imagem que revela o contraste entre

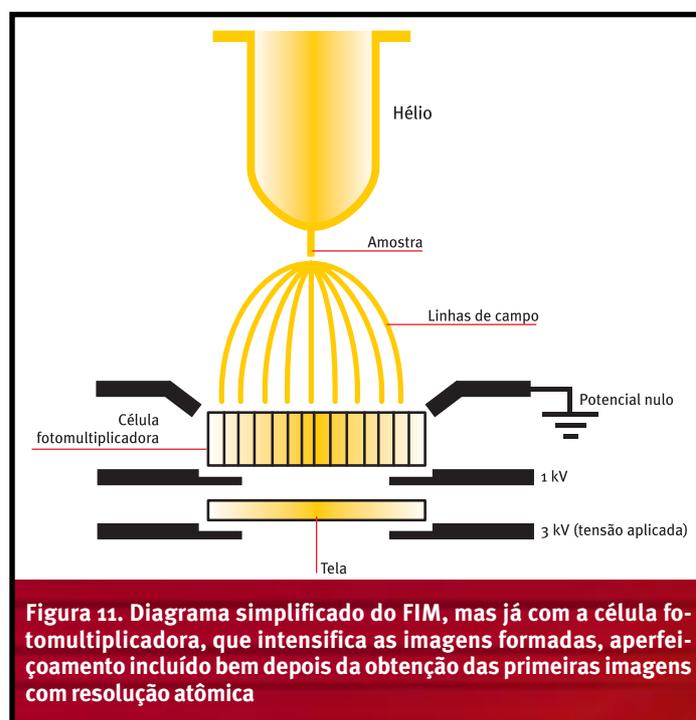


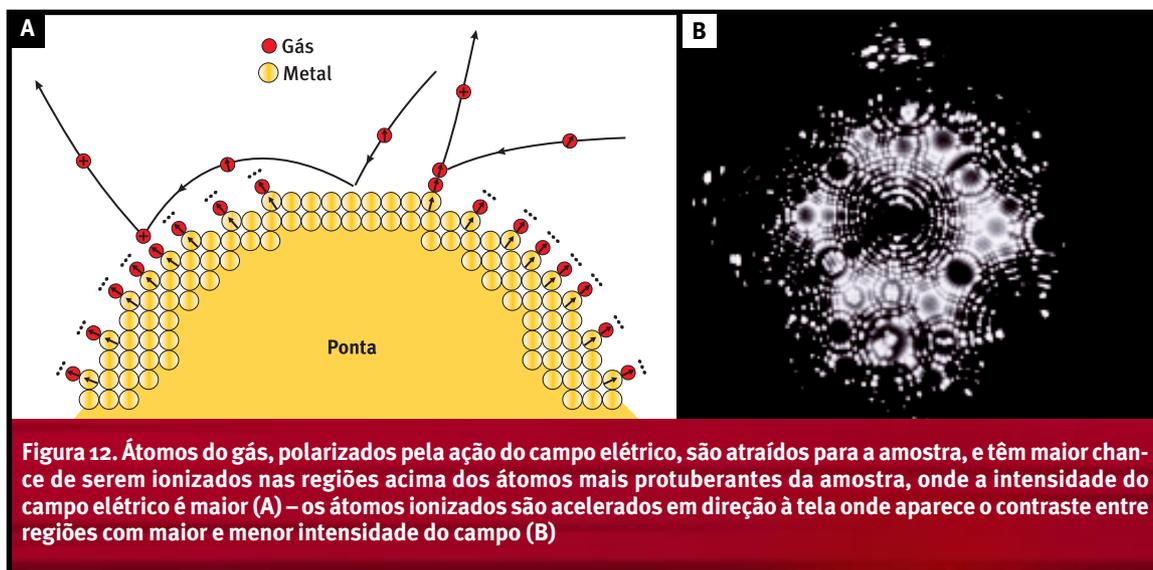
os locais onde há maior ou menor produção de íons – um 'retrato' das posições dos átomos mais protuberantes (figura 12). A elevada curvatura da amostra, em relação à curvatura da tela, faz com que as linhas de força do campo elétrico sejam altamente divergentes (implicando maior ampliação do 'retrato').

## Busca longa e complexa

A obtenção de imagens em que átomos individuais podiam ser identificados não foi um processo simples. No artigo de 1951, Müller já descrevia a estrutura básica do FIM e falava da adição do hidrogênio e do resfriamento do equipamento, além de se referir a experimentos que teriam usado hélio, em vez de hidrogênio,

visando melhorar a resolução. Assim, quase todos os ingredientes para a resolução em escala atômica já estavam presentes. Naquele mesmo ano Müller transferiu-se de Berlim para o Pennsylvania State College (Universidade Estadual da Pennsylvania, hoje).





**Figura 12.** Átomos do gás, polarizados pela ação do campo elétrico, são atraídos para a amostra, e têm maior chance de serem ionizados nas regiões acima dos átomos mais protuberantes da amostra, onde a intensidade do campo elétrico é maior (A) – os átomos ionizados são acelerados em direção à tela onde aparece o contraste entre regiões com maior e menor intensidade do campo (B)

FOTO: CEDIDA POR G. W. SMITH ET AL., UNIVERSITY OF OXFORD.

Por volta de 1954, quase todos os integrantes do grupo de Müller trabalhavam com FEMs, e apenas ele e um estudante, Kanwar Bahadur, estavam envolvidos com o FIM. Allan Melmed, outro estudante do laboratório na época, lembrou em artigo mais recente (de 1996) a atmosfera da pesquisa. Segundo ele, a idéia de um expressivo resfriamento de todo o sistema, para melhorar a resolução (pois mesmo pequenos aumentos de temperatura reduziam a qualidade das imagens), foi sugerida por vários estudantes a Müller, mas este sempre alegava que eles estavam errados.

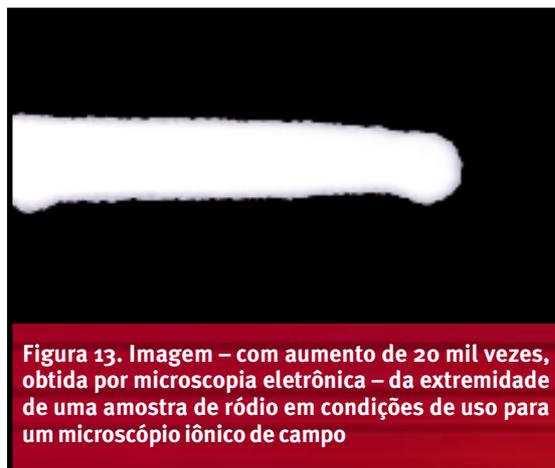
Para entender a resistência de Müller, é preciso lembrar que, nos primeiros anos do FIM, duas concepções principais dominavam a pesquisa. A primeira era a de que a formação da imagem resultaria da dessorção/evaporação de átomos. Estes, depois de adsorvidos (fixados) na superfície, seriam emitidos como íons positivos, e o gás da câmara atuaria apenas como fonte de novos átomos para as ‘vagas’ dos emitidos. A segunda concepção dizia que a presença de qualquer contaminação ou rugosidade na superfície da amostra impediria a formação da imagem, o que exigia sua remoção antecipada através do aquecimento da amostra (*thermal annealing*).

Tudo leva a crer que, pelo menos até 1954, Müller concebia o funcionamento do FIM como baseado na dessorção/evaporação de átomos e por isso, para Melmed, ele resistia ao resfriamento. O próprio Müller, em artigo de 1953, diz que Michael Dreschler e Gerrit Pankow, não observaram melhorias na imagem ao mergulhar um FIM em nitrogênio líquido, na Alemanha. Os experimentos com hélio, que Müller mencionara em 1951, na verdade só foram feitos mais tarde, também por Dreschler e Pankow, que publicaram os resultados em 1954.

O uso de hélio como gás formador da imagem seria um passo importante no desenvolvimento do FIM.

A idéia de que a formação da imagem resultava de um processo de dessorção só recebeu um golpe definitivo em 1954, quando Mark Ingrahm e Robert Gomer constataram que os íons formadores da imagem vinham de uma estreita região poucos angströms acima da amostra, como na figura 13. Nesse mesmo ano, Müller e Bahadur também mergulharam o FIM em nitrogênio líquido, mas a resolução não melhorou. Apesar disso, Bahadur imaginou que resfriar a ponta (amostra) poderia dar resultado, e Müller – de acordo com o relato de Melmed – permitiu a experiência.

Em 11 de outubro de 1955, Bahadur chamou Müller à sala onde instalara a mais recente montagem. Após a acomodação à escuridão, necessária porque as imagens eram muito tênues (só bem depois surgiram técnicas para intensificá-las), Müller as



**Figura 13.** Imagem – com aumento de 20 mil vezes, obtida por microscopia eletrônica – da extremidade de uma amostra de ródio em condições de uso para um microscópio iônico de campo

FOTO: CEDIDA POR T. VISART, UNIVERSITÉ LIVRE DE BRUXELLES