

## A VELHA TEORIA QUÂNTICA (1909-16)

### 1. Problemas com a Derivação da Lei de Planck

Em 1906, Einstein mostrou que a derivação original da lei de radiação de Planck era inconsistente, porque a eq.(1) é obtida a partir da teoria eletromagnética clássica, que pressupõe que os osciladores têm energia que varia continuamente, enquanto que a eq.(8) se baseia em um tratamento estatístico que supõe energias discretas. Esses dois tratamentos só seriam consistentes se  $\epsilon = hv$  fosse pequeno em relação a  $U(v,T)$ , ao longo de todo o espectro, o que não é o caso. Isso, para Einstein, era evidência de que a teoria clássica da radiação, baseada nas equações de Maxwell, teria que ser revisada (JAMMER, 1966, p. 26-27).<sup>25</sup>

Na conferência da Associação Alemã de Cientistas de 1909, Einstein apresentou esse problema, e Planck defendeu que ele poderia ser sanado sem se rejeitarem as equações de Maxwell, mas reformulando a teoria dos processos de emissão e absorção. Em 1911, Planck reformulou sua abordagem, considerando que a absorção da radiação seria contínua. Este trabalho foi logo rejeitado por Planck, mas ele é interessante por introduzir pela primeira vez a energia de ponto zero do oscilador harmônico, por tecer considerações probabilísticas com respeito à emissão de radiação, e por fazer uso do princípio da correspondência para calcular essas probabilidades. Esse problema também foi abordado por Peter Debye em 1910.

Outro resultado importante de Planck foi apresentado no 1º Congresso de Solvay, em 1911, onde ele considerou o espaço de fase do oscilador harmônico, que é o diagrama de todos os estados possíveis do sistema em termos da posição  $q$  e do momento  $p$  (sem representação explícita do tempo), e onde se mapeia o movimento de uma mola (por exemplo). Planck interpretou  $h$  como uma área elementar no espaço de fase. O conceito de quanta de energia seria consequência de uma condição mais básica (JAMMER, 1966, pp. 52-54):

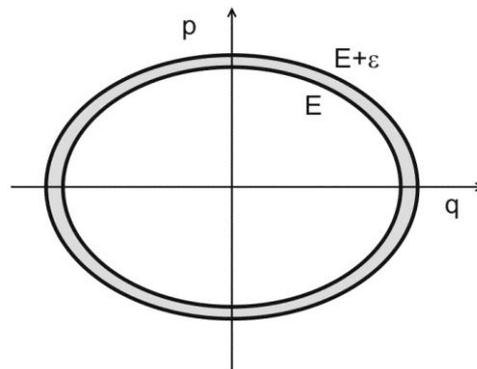


Figura IV.1. Estados de um sistema quântico no espaço de fase são definidos com uma indeterminação.

(19)

$$\iint_E^{E+\epsilon} dq dp = h$$

Em 1916, Einstein conseguiria suplantiar os problemas da derivação da lei de radiação de Planck, supondo (seguindo Bohr) que uma molécula só pode assumir valores discretos de energia. Obteve um “princípio de balanceamento detalhado” envolvendo os coeficientes de absorção  $B_n^m$  e emissão  $B_m^n$  induzidas, e o de emissão espontânea  $A_m^n$ , supondo que a radiação

<sup>25</sup> Neste capítulo seguimos principalmente JAMMER (1966), op. cit. (nota 4).

em equilíbrio obedece a função de distribuição de Boltzmann, e que a lei de deslocamento de Wien é válida.<sup>26</sup>

Toda pesquisa subsequente relativa à absorção, emissão e dispersão de radiação (ver cap. V) se basearia neste importante trabalho. Nele, Einstein mencionou que uma transição espontânea poderia ocorrer “sem excitação por parte de uma causa externa”, o que levaria Bohr a interpretar tais transições como sendo “acausais”. (Modernamente, pode-se considerar que a causa sejam as flutuações do vácuo quântico.) Einstein também enfatizou que não existiria radiação emitida na forma de ondas esféricas, e atribuiu um momento  $hv/c$  para um feixe de radiação dirigida com energia  $hv$ , que seria emitido em uma certa direção ao acaso.

## 2. O Modelo Atômico de Bohr

Em 1910, Ernest Rutherford e Hans Geiger, em Manchester, demonstraram através de experimentos de espalhamento que o átomo tem um núcleo duro. Isso era consistente com as hipóteses sugeridas por Jean Perrin (1901) e pelo “modelo saturniano” do japonês Hantaro Nagaoka (1904), segundo o qual elétrons girariam em torno de um núcleo positivo. Mas ia contra o modelo atômico mais aceito na época, o “bolo de ameixas” de J.J. Thomson, em Cambridge. Segundo este modelo, para o átomo de hidrogênio, haveria uma esfera de carga positiva, de raio de aproximadamente  $10^{-8}$  cm, com um elétron oscilando em torno do centro da esfera.

Apesar de estar trabalhando em Cambridge, o dinamarquês Niels Bohr teve uma discordância em relação ao modelo de Thomson, e em março de 1912 passou a trabalhar em Manchester com Rutherford, recebendo bastante apoio em seu projeto de aplicar a teoria quântica de Planck para explicar a origem das linhas espectrais dos átomos. Este projeto de aplicar a quantização para um modelo saturniano estava sendo investigado independentemente pelo astrônomo inglês John W. Nicholson, mas este não teve o mesmo sucesso que Bohr (JAMMER, pp. 69-88).

O grande problema com o modelo atômico de Rutherford era explicar a sua estabilidade, já que, de acordo com o eletromagnetismo clássico, um sistema de cargas em movimento deveria perder energia através da emissão de radiação, e se contrair indefinidamente. A ideia de Bohr, então, era aplicar a constante de Planck  $h$  para dar conta da estabilidade do átomo. Como fazer isso? Um primeiro passo foi perceber que poderia formar uma constante com dimensão de espaço,  $h^2/me^2$ , o que não era possível só com a massa  $m$  e a carga  $e$  do elétron. Em fevereiro de 1913 ele conseguiu resolver o problema da estabilidade a partir de duas pistas: um experimento realizado em 1911 por Richard Whiddington, que lhe sugerira a ideia de níveis de energia, e a informação de que as linhas espectrais do hidrogênio exibiam regularidades, como a série de Balmer descoberta em 1885.

A seguinte síntese de seu modelo foi publicada em 1918 (Bohr, in VAN DER WAERDEN, 1967, pp. 5, 97):

- I) Um sistema atômico só pode existir permanentemente em uma série descontínua de “estados estacionários”, nas quais ele não perde energia por radiação.
- II) A radiação absorvida ou emitida durante a transição entre dois estados estacionários possui uma frequência  $\nu$  dada por  $E' - E'' = h\nu$ .

A equação obtida para as frequências da luz emitida pelo átomo de hidrogênio foi a seguinte:

<sup>26</sup> Ver JAMMER (1966), pp. 112-4, e também VAN DER WAERDEN, B.L. (org.) (1967), *Sources of Quantum Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, no prefácio nas pp. 3-4. Este volume inclui o artigo de Einstein (1916) nas pp. 63-77.

(20)

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left( \frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right)$$

Esta equação dava conta não só das raias espectrais da série de Balmer ( $\tau_2=2$ ), mas também de outras séries conhecidas na época (a série de Paschen,  $\tau_2=3$ , havia sido observada em 1908) ou não (a série de Lyman, por exemplo,  $\tau_2=1$ , seria observada no ultravioleta em 1914). O modelo de Bohr (Fig. IV. 2) permitiu também a correta interpretação da série de raias observada em uma estrela pelo astrônomo estadunidense Edward Pickering, em 1896. Este a interpretara como sendo uma série do hidrogênio, mas Bohr logo viu que ela correspondia a raias do íon de hélio, um átomo com um elétron e massa quatro vezes maior que o hidrogênio. E em 1914, o experimento realizado por Franck & Hertz (ver seção seguinte) veio a confirmar mais ainda as previsões da teoria de Bohr. Porém, seu modelo só era aplicável para átomos com um elétron.

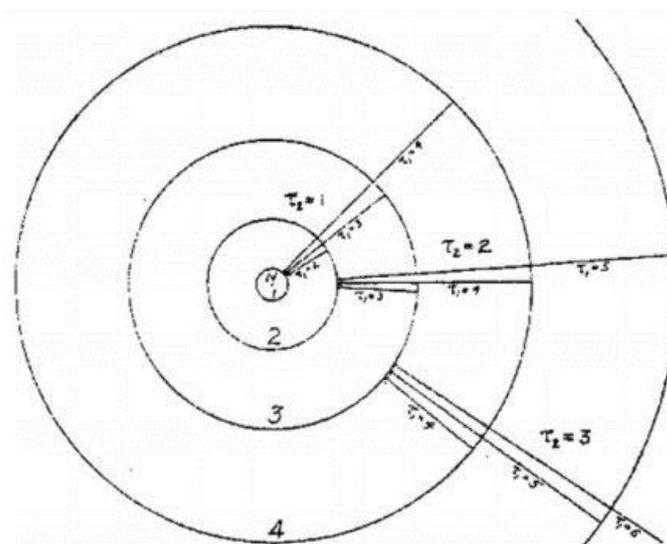


Figura IV.2. Desenho do modelo atômico de Bohr para o átomo de hidrogênio, em artigo de 1915 por Harkins & Wilson.<sup>27</sup>

Resumindo a abordagem de Bohr, podemos citar JAMMER (1966, p. 88): “Vemos assim que, ao contrário de Planck e Einstein, Bohr não tentou eliminar o abismo que existia entre a física clássica e quântica, mas desde o início de seu trabalho buscou um esquema de concepções quânticas que formaria um sistema tão coerente, de um lado do abismo, quanto aquele das noções clássicas no outro lado do abismo.”

### 3. O Experimento de Franck-Hertz

A primeira nova confirmação do modelo atômico de Bohr consistiu de um experimento realizado por James Franck & Gustav Hertz (sobrinho de Heinrich Hertz, o descobridor das ondas de rádio), na Universidade de Berlim. Os dois iniciaram sua colaboração em 1911, já informados sobre a nascente teoria quântica. Começaram estudando os “potenciais de ionização” de moléculas gasosas, ou seja, a energia necessária para retirar um elétron de um

<sup>27</sup> HARKINS, W.D. & WILSON, E.D. (1915), “Recent Work on the Structure of the Atom”, *Journal of the American Chemical Society* 37: 1396-1421, figura na p. 1409. Figura retirada de KRAGH H. (2011), “Resisting the Bohr Atom: The Early British Opposition”, *Physics in Perspective* 13: 4-35, ver p. 9.

átomo. Inspiraram-se nos trabalhos experimentais anteriores (1900-10) do irlandês John Townsend, a quem procuraram refutar.<sup>28</sup>

Após um primeiro trabalho teórico, realizaram uma série de experimentos, em tubos de vidro evacuados e preenchidos com um gás. A fonte de energia para ejetar os elétrons das moléculas eram outros elétrons (podemos chamá-los “elétrons sonda”) gerados em um fio incandescente coberto com um óxido (e não pelo efeito fotoelétrico, como era comum também na época). Os dois foram extremamente cuidadosos em eliminar contaminantes, o que contribuiu para o sucesso de seus experimentos. Montavam seus tubos em um recipiente com vácuo muito bom ( $10^{-4}$  mm de Hg), permitido pela bomba inventada por Wolfgang Gaede em 1905. Com isso limpavam seu tubo, para posteriormente introduzirem o gás a ser estudado, a pressões mais próximas da atmosférica. Os experimentos com vapor de mercúrio, em 1914, foram realizados a  $110^{\circ}\text{C}$ , e o caminho livre médio dos elétrons sonda era menor do que 1 mm, significando que os elétrons sofriam diversos choques elásticos com os átomos de mercúrio.

Os elétrons emitidos eram acelerados por uma grade carregada positivamente, antes de incidirem no ânodo coletor de platina, gerando uma corrente elétrica, medida externamente (Fig. IV.3). Variando o potencial elétrico da grade, podia-se acelerar os elétrons sonda para diferentes energias cinéticas. À medida que a voltagem aumenta, a corrente medida aumenta, pois os elétrons emitidos em diferentes direções são direcionados para o ânodo. Quando o potencial elétrico atingiu o valor de 4,9 volts, a corrente diminuiu abruptamente! Isso indicava choques inelásticos, ou seja, os elétrons sonda perdiam energia para os átomos, e isso foi interpretado como devido a uma *ionização* dos átomos de mercúrio, o que parecia ser confirmado pela medição de uma corrente positiva no ânodo devido à absorção destes íons positivos. Continuando a variar a voltagem, a corrente medida aumentava novamente, pois os elétrons sonda que tinham perdido energia voltam a acelerar na direção ao ânodo, até sofrer outra queda em 9,8 V. A Fig. IV.4 mostra o resultado obtido por Franck & Hertz para a corrente medida, em função da variação da voltagem (energia dos elétrons sonda), em trabalho finalizado em abril de 1914.

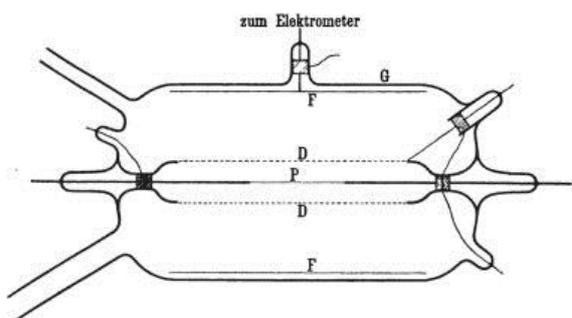


Figura IV.3: Tubo usado por Franck & Hertz em um experimento de 1913. O filamento P emite elétrons acelerados pela grade concêntrica D, e são coletados nos cátodos F. Na montagem de 1914, a distância entre P e D foi de 4 cm, e entre D e F apenas 2 mm.

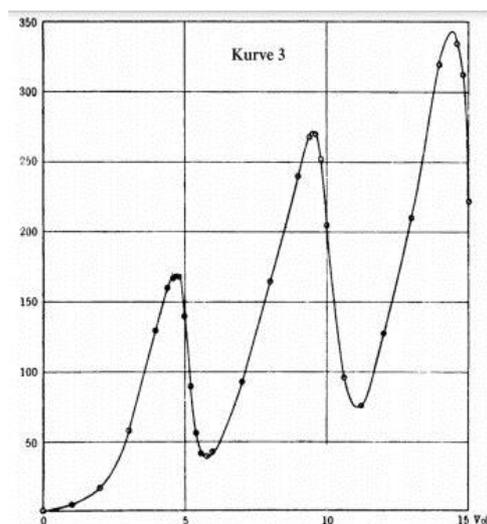


Figura IV.4: Curva experimental obtida por Franck & Hertz (1914).

<sup>28</sup> GEARHART, C.A. (2014), “The Franck-Hertz Experiments, 1911–1914: Experimentalists in Search of a Theory”, *Physics in Perspective* 16: 293-343. As Figs. IV.3 e 4 aparecem nas pp. 304 e 313.

Com este resultado, a dupla notou que a energia de 4,9 eV correspondia exatamente à energia de uma linha espectral do mercúrio, com comprimento-de-onda de 253 nanômetros, supondo-se a relação quântica  $\varepsilon = h\nu$ . No entanto, eles não tinham observado nenhuma emissão luminosa, então refizeram o experimento em maio com um tubo de quartzo, que não absorve no ultravioleta, e detectaram a linha luminosa para elétrons com mais de 5 eV. A teoria de Bohr tinha sido publicada no ano anterior, mas Franck & Hertz não a conheciam e buscavam uma explicação quântica para a ionização com base no modelo atômico de Thomson. Em agosto de 1914 começou a Grande Guerra, e ambos foram trabalhar no esforço militar para produzir armas químicas, sob a liderança de Fritz Haber.

Quem explicou o experimento de Franck-Hertz com base na teoria atômica de Bohr foi o próprio Bohr, em 1915, e van der Bijl, em 1917. A medição de uma corrente de carga positiva no ânodo, que Franck & Hertz tinham explicado pela incidência de íons positivos, passa a ser explicada como o resultado do efeito fotoelétrico provocado pela emissão ultravioleta do átomo, incidente no ânodo, que libera elétrons e portanto têm um efeito equivalente à absorção de íons positivos. Os dois só aceitaram a explicação do modelo atômico de Bohr em torno de 1918, o que fica claro no último artigo da colaboração entre os dois físicos, uma resenha da área em 1919.

#### 4. O Princípio da Correspondência

Vimos que a lei de radiação de Planck, no limite de baixas frequências de radiação (infravermelho), tendia para a equação clássica de Rayleigh-Jeans. Isso indicava que no limite de “vibrações lentas”, as previsões da física quântica corresponderiam às da física clássica. Este é o princípio da correspondência, que Bohr utilizou não só no limite de baixas frequências,  $\nu \rightarrow 0$ , mas também no limite de números quânticos grandes,  $n \rightarrow \infty$ . O termo “correspondência” foi introduzido por Bohr em 1920 (JAMMER, 1966, pp. 109-18).

“O trabalho de pesquisa realizado durante os anos 1919-1925, que finalmente levou à mecânica quântica, pode ser descrito como *adivinhação sistemática, guiada pelo Princípio da Correspondência*” (VAN DER WAERDEN, 1967, p. 8). O princípio da correspondência viria a permitir eliminar soluções obtidas pelas regras de quantização (aplicadas a modelos clássicos) que não se enquadravam em resultados experimentais (JAMMER, pp. 196-97).

#### 5. O Princípio Adiabático

Sabia-se, da mecânica clássica, que certos sistemas periódicos que sofressem lentas transformações adiabáticas (sem troca de calor) mantinham a razão  $E/\nu$  entre energia e frequência constante ( $E/\nu$  seria um “invariante adiabático”). Um exemplo disso é um pêndulo simples cujo fio é lentamente encurtado (ver JAMMER, pp. 96-101). A generalização disso para a teoria quântica foi empreendida por Paul Ehrenfest (1913), de Leyden na Holanda, a quem citamos diretamente:

“Uma lei fundamental permanece em meio à teoria dos quanta: a *lei de deslocamento* de W. Wien (eq.1) sobre a alteração da distribuição de energia ao longo do espectro que ocorre com uma compressão adiabática reversível da radiação. Este fato merece nossa atenção. É possível também que em casos mais gerais, quando não nos restringimos a movimentos harmônicos, as transformações adiabáticas reversíveis devam ser tratadas de maneira clássica, enquanto que no cálculo de outros processos (por exemplo, uma adição isotérmica de calor) os quanta passem a atuar.

“Parti desse ponto de vista em alguns artigos nos quais, por um lado, estudei a hipótese de Planck de elementos de energia, e por outro, tentei estender esta hipótese para movimentos mais gerais. Nestas pesquisas fiz uso, em especial, da seguinte hipótese, à qual Einstein deu o nome de ‘hipótese adiabática’. *Se um sistema for afetado de uma maneira adiabática, movimentos permitidos são transformados em movimentos permitidos*” (Ehrenfest, reproduzido em VAN DER WAERDEN, 1967, p. 79).

## 6. As Condições Quânticas

Em torno de 1914, o maior problema da física era como estender a teoria quântica para sistemas com mais de um grau de liberdade. Planck havia introduzido a “condição quântica” (eq.8) para o oscilador harmônico, e buscava-se uma generalização para isso. Em 1915, o próprio Planck e Arnold Sommerfeld, de Munique, resolveram o problema de maneiras diferentes, sendo que as condições deste último foram também obtidas independentemente por William Wilson e por Jun Ishiwara, no Japão (JAMMER, 1966, pp. 89-97).

As chamadas “condições de Sommerfeld” afirmam que estados estacionários de um sistema periódico com  $f$  graus de liberdade são determinados pelas condições de que “a integral de fase para cada coordenada seja um múltiplo inteiro do quantum de ação”, ou seja, para  $k=1,2,\dots,f$ :

$$\int p_k dq_k = n_k h \quad (21)$$

onde  $p_k$  é o momento correspondendo à coordenada  $q_k$ ,  $n_k$  é um inteiro não-negativo e a integração é feita sobre um período de  $q_k$ .

O tratamento de Bohr equivalia à condição quântica para 1 dimensão, relativa à quantização do momento angular. Sommerfeld utilizou três destas condições para tratar o átomo de hidrogênio em 3 dimensões, mas não conseguiu nada de novo com isso. Desde 1891, devido a observações de Albert Michelson, sabia-se que o espectro do hidrogênio tinha uma estrutura fina, inexplicável pelo modelo de Bohr. Quando, porém, Sommerfeld considerou um hamiltoniano relativístico, conseguiu derivar as linhas da estrutura fina!

Dois outros sucessos da teoria foram os seguintes. Em 1916, o efeito Stark foi explicado por Karl Schwarzschild & Paul S. Epstein. Este efeito descoberto em 1913 consistia na divisão das linhas do espectro de hidrogênio na presença de um campo elétrico. Schwarzschild & Epstein escolheram as condições apropriadas para poder usar as condições quânticas, e mostraram de maneira clara a ligação com a teoria de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica. Esta ligação seria retomada por Niels Bohr (1924) e Max Born (1925), e “quase parecia que o método de Hamilton tinha sido expressamente criado para tratar de problemas quânticos” (JAMMER, p. 103).

No mesmo ano, Sommerfeld & Debye explicaram o efeito Zeeman normal. Este efeito, descoberto em 1897, consistia na divisão das linhas de hidrogênio por um campo magnético. O efeito “normal” já havia sido explicado classicamente em 1897, por Hendrik Lorentz.

Por fim, é importante frisar que em 1916 Ehrenfest mostrou que as condições quânticas para o átomo de hidrogênio eram um caso especial do princípio adiabático.