

OUTROS CAMINHOS RELACIONADOS COM A FÍSICA QUÂNTICA

Vimos o caminho que de fato levou ao primeiro indício da quantização de energia, na área de radiação térmica (Cap. I), e o caminho que levou à noção de quantização da radiação eletromagnética, na área de óptica fotônica (Cap. II). Exploraremos agora a aplicação das ideias quânticas em outros campos da Física, avaliando se cada um deles, por si só, poderiam ter levado ao nascimento da Física Quântica.

1. Calores Específicos de Sólidos

Em 1819, Pierre Dulong e Alexis Petit propuseram, a partir de medições, a lei empírica de que os átomos de corpos sólidos simples têm exatamente a mesma capacidade térmica (produto do calor específico e do peso atômico), em torno do valor 6 calorias por mol. Em 1832, Franz Neumann estendeu esse resultado para corpos compostos. Medições extensas de Victor Regnault (1841) confirmaram a lei de Dulong & Petit para todos os corpos sólidos estudados.

Com o passar do tempo, porém, ficou claro que alguns materiais violavam a lei de Dulong & Petit, como o diamante, cuja capacidade térmica à temperatura ambiente é 30% do valor dos outros materiais. Em 1872, Heinrich Weber, pesquisador em Zurique e futuro professor de Einstein, investigou a capacidade térmica do diamante de -50°C até 1300°C , mostrando claramente o desvio da lei clássica de Dulong & Petit (ver Fig. III.1). Uma explicação clássica para esse desvio foi sugerida por Boltzmann (1871) e levada adiante por Franz Richarz, em 1893.

Mais para o final do século, o desvio a baixas temperaturas de outras substâncias foi investigado. Em 1896, Karl von Linde conseguiu liquefazer o ar, em sua fábrica de gelo em Munique, usando o efeito Joule-Thomson (resfriamento de gás não-ideal em expansão, devido ao consumo de energia térmica para vencer a atração intermolecular). Com esse avanço técnico, medições mais precisas levaram U. Behn (1898), em Berlim, e os britânicos William A. Tilden (1903) e James Dewar (1905) a concluir que o calor específico dos sólidos tende a zero à medida que se aproxima da temperatura de zero absoluto (-273°C).

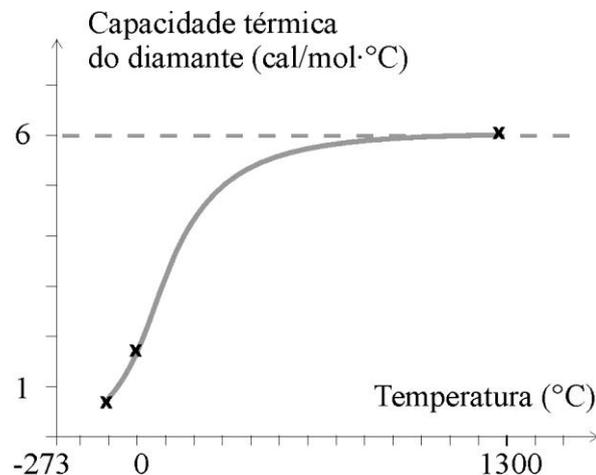


Figura III.1: Dados de Weber (1872) para a capacidade térmica do diamante.

Einstein estava ciente desses resultados quando ele resolveu usar, em 1906, a expressão da energia dos osciladores da lei de radiação de Planck (usada na derivação da eq. 8) para o cálculo do calor específico. Obteve, para a energia molar:

$$E = \frac{3N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (16)$$

o que fornece o calor específico através de dE/dT . Sua nova lei para os calores específicos dos sólidos tendia a zero a baixíssimas temperaturas. A partir de 1910, dados experimentais do grupo de Walter Nernst, em Berlim, confirmariam a lei de Einstein, descartando uma proposta empírica de lei feita por Maximilian Reinganum. Este resultado levou Nernst a ser um dos primeiros a aceitar a quantização de energia, já que o comportamento do calor específico a baixas temperaturas era consequência de sua formulação da 3ª Lei da Termodinâmica, segundo a qual a entropia tende a zero à medida que se aproxima do zero absoluto.

Um ano depois, porém, medições mais precisas do grupo de Nernst mostraram desvios da lei de Einstein, que seriam corrigidas por Peter Debye em 1912. O holandês, que trabalhava em Zurique, corrigiu uma simplificação imposta por Einstein, que considerou que os osciladores do corpo não interagiriam, e levou em conta os modos coletivos de vibração do sólido. Obteve uma lei segundo a qual o calor específico varia com T^3 a baixíssimas temperaturas.

Mas voltando a Einstein, é interessante que sua derivação não fez uso direto da hipótese da quantização! Ele utilizou a expressão dos osciladores da lei de radiação de Planck, mas não precisou da explicação microscópica desta lei. Isso claramente indica que a lei de Einstein dos calores específicos de sólidos poderia ter sido derivada sem a hipótese da quantização.

Será que a lei de Einstein poderia ter sido descoberta de maneira independente da lei de radiação de Planck? Ao menos, a evidência experimental do lado dos calores específicos tinha sido dada anteriormente, claramente em 1898 e mesmo antes, a partir do trabalho de Weber de 1872. Esta possibilidade de derivação independente da lei de Einstein é um problema ainda não resolvido na abordagem das histórias contrafactuais. JAMMER aventava tal possibilidade. “Teria sido possível que outros problemas em questão na época, se trabalhados consistentemente, tivessem levado à mesma reorientação conceitual, como feita pelo problema da radiação do corpo negro? Considere, por exemplo, a conhecida irreconciliabilidade com a física clássica do calor específico de sólidos a baixas temperaturas, um problema cuja solução foi obtida *de facto* em termos de conceitos formados na resolução do problema do corpo negro. Pode-se conjecturar como uma solução independente e consistente desse problema sobre o calor específico poderia ter influenciado o progresso da física teórica.”¹⁸

2. Espectroscopia Óptica e Modelos Atômicos

Um quarto caminho que poderia ter levado à noção de que a energia dos átomos e moléculas é dada de maneira discreta foi a da espectroscopia óptica.

Em 1672, Isaac Newton usou um prisma para examinar o espectro colorido da luz solar. O uso de um prisma para decompor a luz só foi continuado em meados de século XVIII, com o escocês Thomas Melvill, que descobriu que quando diferentes substâncias se tornam incandescentes, elas emitem uma luz de cor característica que, quando passada por um

¹⁸ JAMMER (1966), op. cit. (nota 4), p. 1.

prisma, forma um espectro com linhas discretas. A linha mais forte era uma linha amarela, presente em quase qualquer substância. Em 1802, William Wollaston passou a luz do Sol por uma fenda e um prisma, e examinando o espectro resultante percebeu algumas linhas escuras no espectro de arco-íris da luz solar.¹⁹

Investigando a decomposição espectral de chamas, Josef von Fraunhofer (1814) percebeu que algumas das linhas luminosas observadas (as linhas D que mencionamos na seção I.2) correspondiam exatamente às linhas escuras da luz solar; posteriormente, o escocês William Swan (1857) mostraria que essas linhas correspondiam às do sódio. Após muita discussão e experimentação, Kirchhoff (1859) pôde concluir que um certo gás, como o sódio na atmosfera solar, absorve luz do mesmo comprimento-de-onda que emite. Assim, seria a presença de gases na atmosfera solar que causa as linhas escuras no espectro solar. Juntamente com Robert Bunsen, desenvolveu um aparelho para análise espectral de sais, que eram salpicados em uma chama com pouca cor, do “bico de Bunsen”. A luz emitida era decomposta por um prisma e observada por meio de um telescópio. Com isso, determinaram o espectro característico de diversos elementos, espectro esse que é independente dos compostos dos quais o elemento participa.

Espectros múltiplos em sais e em gases foram sistematicamente investigados, culminando com as tabelas do sueco Anders Ångström (1868), que se tornaram referência para os espectroscopistas. O químico Alexander Mitscherlich, de Kassel, lançou a ideia, em 1864, de que a espectroscopia revelaria traços essenciais da estrutura interna de átomos e moléculas. O problema da origem dos espectros discretos e das faixas de espectro contínuo não tinha solução satisfatória. Já o problema de descrever as relações numéricas dos espectros foi inicialmente abordada buscando-se relações harmônicas nos espectros (Mascart, Lecoq, Stoney, 1869-71). Diversas regularidades entre espectros de elementos químicos análogos foram descobertas. Mesmo assim, Arthur Schuster concluiu, em 1881, que nenhuma lei numérica envolvendo linhas espectrais havia sido descoberta, o que desencorajou vários pesquisadores. Semelhantemente, de Paris, Alfred Cornu afirmou em 1885 que nenhuma lei simples e geral poderia ser encontrada.

No entanto, em 1885 o professor secundarista Johann Balmer, da Basileia, publicou sua famosa lei numérica que daria conta dos comprimentos-de-onda λ de diferentes séries no espectro do gás de hidrogênio:

$$\lambda = ct. m^2 / (m^2 - n^2) , \quad (17)$$

com $m = 2,3,4\dots$, $n = 1,2,3,4\dots$, e $m > n$. A fórmula descrevia bem os dados da série já conhecida na época, correspondendo a $n=2$, e viria a ser confirmada para outros valores de n . A partir daí, leis análogas foram descobertas para alguns outros elementos.

Em 1900, o sueco Johannes Rydberg encontrou um princípio que seria posteriormente redescoberto e divulgado por Walther Ritz (1908), de Tübingen, falecido prematuramente em 1909. Este chamado “princípio de combinação de Ritz” afirma que a frequência ν de qualquer linha espectral pode ser expressa como a diferença entre dois termos, chamados “termos espectrais”, cada qual dependendo de um número inteiro n :

$$\nu = f(n_1\dots) - f(n_2\dots) . \quad (18)$$

Esta lei é importante pois ela antecipou a expressão de Bohr para a frequência de um fóton emitido: $\nu = E_1/h - E_2/h$.

¹⁹ WOOLF, H. (1964), “The beginnings of astronomical spectroscopy”, in Cohen, I.B. & Taton, R. (orgs.), *L’aventure de la science* (Mélanges Alexandre Koyré, vol. 1), Hermann, Paris, pp. 619-34.

A partir de 1910, quando a importância da nascente teoria quântica começou a ser percebida, diferentes tentativas de construir um modelo quântico do átomo foram feitas. Após os modelos insatisfatórios de Arthur Haas (Viena, 1910) e John Nicholson (Cambridge, 1912), foi um aluno de Rutherford em Manchester, o dinamarquês Niels Bohr, que em 1913 resolveu o problema.

Um modelo quântico do átomo, baseado nos resultados da espectroscopia (especialmente a lei de combinação de Ritz), poderia ter precedido historicamente a quantização de energia e o quantum de luz? É possível que sim. Em 1900 já se conhecia o princípio de combinação de Ritz, que, juntamente com a noção de que cada átomo emite apenas uma linha espectral por vez (Conway, 1907), poderia ter levado a um modelo atômico em que as emissões luminosas dependessem da *diferença* entre níveis vibracionais do átomo.

Friedrich Hund, que trabalhou em espectroscopia nos primórdios da mecânica quântica e que posteriormente escreveu sobre a história da física quântica, examinou alguns caminhos contrafactuais que partiriam da velha teoria quântica em direção à nova mecânica quântica, e concluiu que neste período posterior o caminho da espectroscopia seria bastante plausível. “Já que há um caminho lógico da teoria quântica preliminar da regra de correspondência para a forma matricial da mecânica quântica (um caminho que é bem conhecido), podemos dizer: as leis espectrais como a única base empírica poderiam ter levado a uma teoria quântica inteira”.²⁰

3. Outros caminhos possíveis

Alguns outros caminhos possíveis para a física quântica podem ser sugeridos. Neville Mott, por exemplo, considera o campo da *teoria cinética dos gases*. A quantização dos átomos poderia ter sido deduzida da observação de que qualquer energia transferida para uma molécula monoatômica aumenta apenas sua energia cinética, e não a energia dos graus internos de liberdade. A energia ΔE necessária para excitar o estado interno desta molécula é da ordem de 5 elétron-volts, ao passo que as energias transferidas nas colisões são apenas da ordem de $(3/2)k_B T$, em torno de 1/13 de elétron-volt à temperatura ambiente. Era isso que possibilitava considerar as moléculas de gases como esferas duras, na teoria cinética. Evidência direta para a existência de um estado excitado de energia discretizada, em experimentos nos quais elétrons passam por um gás – e ou não perdem nenhuma energia de maneira apreciável ou perdem uma energia correspondente ao primeiro estado excitado da molécula do gás –, foi obtida por Franck & Hertz (1914) e, conforme menciona Mott, Dymond & Watson (1929). No entanto, a interpretação do resultado de tais experimentos não é tão unívoca como sugere Mott, pois os próprios Franck & Hertz interpretaram inicialmente seus resultados como indicando que os 5 elétron-volts (para o gás de mercúrio) eram a energia de *ionização* dos elétrons do mercúrio.²¹

Um caminho mais teórico que os examinados até aqui partiria da *analogia mecânico-óptica* de William Rowan Hamilton (Dublin, 1834), que poderia ter levado diretamente à descoberta da dualidade onda-partícula da matéria (ao contrário dos caminhos anteriores, que chegariam à física quântica através da quantização da energia dos átomos materiais ou da radiação). Segundo essa analogia, a óptica geométrica corresponde à mecânica newtoniana; a questão então seria: qual é a mecânica que corresponde à óptica ondulatória? Em seu segundo artigo sobre a mecânica quântica, Erwin Schrödinger derivou sua equação da mecânica

²⁰ HUND (1966), op. cit. (nota 3), p. 24.

²¹ Ver MEHRA & RECHENBERG (1982), op. cit. (nota 4), p. 199. MOTT, N. (1964), “On teaching quantum phenomena”, *Contemporary Physics* 5: 401-18; ver pp. 403-5.

ondulatória a partir da teoria de Hamilton, o que indica que esse teria sido uma história possível. No entanto, é relevante que, de fato, Schrödinger *não* seguiu este caminho em sua derivação original.²²

Na química já tinha aparecido um fenômeno que, posteriormente, seria visto como tendo origem quântica: o *mesomerismo* dos anéis de benzeno. Em 1865, o alemão August Kekulé, trabalhando em Ghent, na Bélgica, lançou a hipótese de que haveria uma espécie de oscilação envolvendo as ligações simples e duplas entre os átomos de carbono no anel de benzeno, de forma que essas ligações deveriam ser tratadas como idênticas. O alemão Johannes Thiele desenvolveu essa hipótese em 1899, assim como o inglês Christopher Ingold (1922).²³ Com o advento da mecânica quântica, o conceito de “ressonância”, introduzido por Werner Heisenberg (1926) para descrever os estados eletrônicos do átomo de hélio, foi aplicado por Linus Pauling e George Wheland (1933) para o benzeno.²⁴ Apesar de o mesomerismo exprimir, desde cedo, um aspecto qualitativo do princípio quântico de superposição, esse fenômeno por si só, ao que parece, não poderia levar a uma determinação quantitativa de algum parâmetro quântico, de forma que um caminho contrafactual por esta via deve ser descartado.

À medida que novas perspectivas da teoria quântica são desenvolvidas, novas histórias contrafactuais são sugeridas. Em 2001, Lucién Hardy fez o seguinte comentário. “Imagine duas caixas e uma bola; se a bola está em uma caixa ela representa o dígito binário ‘1’, na outra caixa ela representa ‘0’. Na teoria clássica de probabilidade, essas são as únicas opções. Mas na teoria quântica a bola pode estar em ambas as caixas ao mesmo tempo – há um contínuo de estados entre 0 e 1. [...] A teoria quântica poderia ter sido descoberta se algum matemático inteligente [da era vitoriana] tivesse percebido que um salto é necessário para se passar de 0 para 1, e tivesse feito a pergunta crucial: há alguma maneira de chegar lá de maneira contínua?”²⁵

4. Conclusões sobre os caminhos possíveis para a Física Quântica

Examinamos diferentes áreas da física do século XIX, cujos objetos de estudo acabariam sendo tratados pela velha física quântica. Se cem cópias da Terra tivessem sido produzidas em 1800, conforme aventamos na seção I.1, quais áreas teriam levado à física quântica, e com quais probabilidades? O caminho que de fato foi trilhado para a descoberta da quantização de energia na matéria, o campo da radiação térmica, pode ser visto como um caminho bastante provável, pelo menos até a derivação da lei de radiação de Planck. É curioso que este campo não dependeu das descobertas empíricas feitas em 1895-6 (mencionadas na seção II.3) para progredir. A passagem desta lei para a hipótese quântica, porém, dependeu da interpretação probabilista de entropia feita por Boltzmann, e a obtenção desta interpretação não parece ter sido um avanço muito provável.

²² Ver WESSELS, Linda (1979), “Schrödinger’s route to wave mechanics”, *Studies in the History and Philosophy of Science* 10: 311-40.

²³ Ingold cunharia o termo “mesomerismo” em 1933, em oposição ao “tautomerismo”, que envolve a coexistência de moléculas em duas configurações distintas, ao contrário da configuração única do mesomerismo. A distinção é correlata àquela entre estado puro (superposição) e estado misto (mistura estatística), na física quântica.

²⁴ Ver BRUSH, S.G. (1999), “Dynamics of theory change in chemistry: part 1. The benzene problem 1865-1945”, *Studies in the History and Philosophy of Science* 30: 21-79.

²⁵ Citação tirada da p. 5 de CHOWN, M. (2001), “Back to the future: 19th century physicists almost discovered quantum theory”, *New Scientist* 2288: 5. Ver também a p. 27 de HARDY, L. (2001), “Quantum theory from five reasonable axioms”, 34 pp., <http://xxx.lanl.gov/abs/quantum-ph/0101012>.

Já o campo dos efeitos ópticos “fotônicos” não parece apresentar semelhante “gargalo” em direção à física quântica. O trabalho genial de Einstein pode não ser considerado um avanço provável em sua época, apesar de ele só necessitar da lei de radiação de Wien e da teoria cinética dos gases para derivar o quantum de radiação. Mas a maneira como Thomson tateava em direção a uma teoria granular da luz, com base no “paradoxo da quantidade” da fotoionização, parece ser um caminho bastante provável, pelo menos em direção a uma concepção qualitativa do aspecto granular da radiação. Bragg também foi levado a uma concepção dualista do raio X devido ao “paradoxo da qualidade”. E a lei do efeito fotoelétrico poderia ter sido descoberta empiricamente, apesar de Lenard não o ter feito. No entanto, deve-se reconhecer que essas linhas de progresso científico dependeram crucialmente da descoberta do elétron e do raio X, em 1895-96. Em suma, o caminho pelos efeitos ópticos parece que seria tão provável quanto aquele pela radiação térmica, senão mais.

O campo dos calores específicos de sólidos talvez pudesse chegar à lei de Einstein de maneira independente, dada a evidência precoce de que tais calores específicos tendem a zero na temperatura de zero absoluto. Porém, o mesmo gargalo de aplicação da teoria de Boltzmann existiria para se chegar à noção de quantização. Por outro lado, talvez o acoplamento deste campo com a teoria cinética dos gases, conforme sugestão de JAMMER (1966, pp. 1-2, 60), tornasse esse caminho mais provável.

Por fim, o caminho da espectroscopia fornecia evidência direta de quantização nas linhas espectrais discretas. No entanto, a noção clássica de que cada linha corresponde a um oscilador de frequência definida explicava bem os espectros, e só a partir do princípio de combinação de Ritz (Rydberg, 1900) é que surgiu evidência de que os próprios níveis energéticos dos átomos seriam discretos, como descobriria Bohr. Assim, este caminho parece menos provável que os dois primeiros.

De modo geral, é o progresso experimental que marca o passo dos caminhos mais prováveis, e portanto uma investigação mais detalhada do desenvolvimento técnico é importante para melhorar nossas conjecturas. Por outro lado, vimos diversos exemplos de como voos teóricos aparentemente improváveis fazem a ciência avançar mais rapidamente do que se esperaria numa metodologia indutivista. O trabalho de Hamilton pode ser classificado desta maneira, mas é curioso que o passo teórico seguinte em direção à Mecânica Quântica não tenha sido proposto antes de 1926.