A Hipótese dos Quanta de Energia, um "Acto de Desespero"

A. M. AMORIM DA COSTA*

1. O NASCIMENTO E CIRCUNSTÂNCIA DA HIPÓTESE DOS QUANTA

Cumpre-se este ano um século sobre a formulação da hipótese dos quanta de energia da autoria de Max Planck (1858-1947), marco de importância incalculável no desenvolvimento de toda a ciência moderna, com especial relevância no domínio da Física e da Química. O que levou Planck a essa formulação foi a necessidade de contornar várias dificuldades com que deparava, e como ele os demais Físicos do seu tempo, na interpretação satisfatória das leis da radiação do corpo-negro [1]. De facto, a teoria clássica não conseguia explicar cabalmente muitas das observações experimentais relativas à distribuição da energia da radiação emitida por um corpo-negro [2,3].

De acordo com os princípios gerais da Física Clássica e da Termodinâmica, o modo como a energia radiante confinada numa cavidade totalmente formada de paredes pretas, no equilíbrio, está distribuída pelas várias frequências que a compõem, o seu espectro, e depende apenas da temperatura, sendo totalmente independente do modo de construção da cavidade.

Lord Rayleigh (1842-1919) e James Jeans (1877-1946) tentaram calcular o espectro dessa radiação com base nesses princípios. O resultado a que chegaram foi desastroso.

Em vez do esperado equilíbrio de frequências, as vibrações de mais alta frequência apareciam desmesuradamente favorecidas, correspondendo-lhe a quase totalidade da energia presente. O espectro obtido não só estava em total desacordo com os resultados experimentais, como não fazia qualquer sentido. Sublinhando o seu carácter catastrófico, os Físicos de então passaram a designá-lo por *a catástrofe do ultravioleta*: *catástrofe* por se tratar de um resultado que não fazia qualquer sentido; do *ultravioleta*, por saírem privilegiadas as frequências de maior comprimento de onda, isto é, por o esperado equilíbrio aparecer totalmente

deslocado na direcção do ultravioleta.

Os Físicos que assim rotularam o resultado desastroso em que se traduzia o cálculo do espectro radiante de um corpo-negro estritamente fiel aos princípios gerais da Física Clássica e da Termodinâmica sabiam que se não podiam conformar com ele, tanto mais quanto era vasto o domínio abrangido pelas implicações da caracterização satisfatória do fenómeno - toda a distribuição espectral da energia da radiação electromagnética.

Max Planck era um desses Físicos. Grande estudioso e investigador, desde 1878, dos processos irreversíveis, seduzido e estimulado pela teoria de Maxwell e, em particular, pelo desenvolvimento que Hertz dela fizera, passou a interessar-se, a partir de 1891, muito especialmente, pela aplicação da Termodinâmica aos processos electromagnéticos.

Nos seus estudos da distribuição da energia radiante de um corpo-negro, Planck seguiu de perto as teorias propostas por Wilhelm Wien (1864-1928), e aceitou como base de trabalho a função de distribuição que este apresentara em 1896, a saber:

$$\phi_{\lambda} = C\lambda^{-5} \exp(-c/\lambda\vartheta) \quad (1)$$

onde ϕ_{λ} = distribuição da energia radiante em termos de comprimentos de onda; ϑ = Temperatura; λ , comprimento de onda e C , uma constante.

Em 1900, resultados obtidos por Ferdinand Kurlbaum e Heinrich Rubens no estudo do espectro da energia radiante de um corpo negro por decomposição espectral de radiações residuais de fluorite, de cloreto de sódio e de quartzo, claramente mostraram que a validade da equação proposta por Wien não era tão geral quanto se supunha. De imediato, outras funções foram propostas, nomeadamente por Max Thiesen [4], Lummer-Jahnke [5] e Lummer-Pringsheim [6]. Conhecedor dos resultados obtidos por Kurlbaum e Rubens (que os próprios lhe haviam comunicado pessoalmente), Planck propôs, em Outubro desse ano, uma

função de sua autoria para o fenómeno:

$$E_{\lambda} d\lambda = (C \lambda^{-5}) / (e^{c/\lambda\vartheta} - 1) d\lambda \quad (2)$$

Em sua opinião, tratava-se de uma equação que não só explicava satisfatoriamente os dados experimentais então conhecidos, como decorria dum tratamento estatístico aplicado ao cálculo do aumento da entropia num sistema formado por n osciladores num campo estacionário de radiação, e tinha ainda a seu favor o facto de ser "a equação mais simples possível" [7].

De facto, foi no âmbito do tratamento estatístico do cálculo do aumento da entropia num sistema formado por esses n osciladores num campo estacionário de radiação que Max Planck avançou com a sua "hipótese dos quanta", em comunicação apresentada em Dezembro do mesmo ano [8].

Quer Rayleigh, quer Jeans nos seus cálculos da distribuição energética da radiação emitida por um corpo negro, usando embora métodos diferentes, conformando-se com os conceitos básicos da Física Clássica, supunham que a energia emitida ou absorvida por átomos e moléculas podia ocorrer em valores cuja variação entre si fosse perfeitamente contínua. Com a sua "hipótese dos quanta", Planck sugeria que a variação da energia emitida ou absorvida por átomos e moléculas não podia ser contínua; átomos e moléculas só podem absorver e emitir energia em quantidades discretas, ou seja, em pequenas parcelas bem definidas. A mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida ou absorvida na forma de radiação electromagnética por um átomo ou molécula era o que designou por um **quantum de energia**.

Ao tempo em que tornou pública esta sua hipótese, Planck, em conversa com seu filho, ter-se-á referido ao carácter de novidade científica que à mesma atribuía dizendo-lhe que estava convencido que havia feito uma descoberta que se viria a revelar ser tão importante para a Fí-

sica quanto o haviam sido as formulações de Newton. O futuro demonstraria que não se enganava.

Num olhar retrospectivo sobre como fora levado à formulação dessa sua hipótese, confessaria Planck, mais de trinta anos depois, em carta dirigida a seu amigo R. W. Wood que ela fora “um acto de desespero” levado a efeito contra a sua disposição de homem pacífico e não-aventureiro [9]. E pormenoriza: “há mais de seis anos (desde 1894) que vinha lutando com o problema do equilíbrio da matéria e da radiação sem sucesso. Sabia que se tratava de um problema de significado fundamental para a Física; conhecia a fórmula que reproduz a distribuição de energia no espectro normal; impunha-se encontrar, custasse o que custasse, e não importa a que preço, uma interpretação teórica para a mesma. Para tanto estava disposto a sacrificar qualquer das minhas convicções científicas, excepto os dois Princípios Fundamentais da Termodinâmica. Ao ver que a hipótese dos quanta de energia satisfazia a interpretação que buscava dei-lhe o tratamento que precisava, considerando-a, todavia, como uma hipótese puramente formal, sem lhe dar outra importância que não fosse a de ser a chave dessa interpretação”.

Estas declarações do próprio Planck põem em realce, por um lado, o carácter do tratamento termodinâmico que presidiu à formulação da sua hipótese dos quanta e, por outro, a grande consideração que o autor tinha pela ciência termodinâmica, uma ciência que à data se encontrava ainda em efervescente desenvolvimento e à procura de esclarecimento consensual de alguns dos seus conceitos. Não se pode esquecer que sendo ele Professor de Física Teórica na Universidade de Berlim, devotou o mais esforçado do seu interesse ao estudo e desenvolvimento deste ramo das ciências físicas e suas aplicações nos domínios da electroquímica, da termo-electricidade, da radiação calorífica e da cinética molecular, como o atestam as suas *Lições de Termodinâmica* e as

muitas Memórias que sobre o mesmo assunto escreveu e publicou a partir de 1879 [10].

2. A QUINTA-ESSÊNCIA DA HIPÓTESE DOS QUANTA DE ENERGIA

Como referimos acima, a equação proposta por Planck, em Outubro de 1900, como substituta possível da equação de Wien para interpretar o espectro da energia irradiada por um sistema de n osciladores num campo estacionário de radiação decorria dum tratamento estatístico aplicado ao cálculo do aumento infinitesimal da entropia no sistema.

Dois meses depois, ao justificar esse tratamento, Planck deixava bem claro o ponto de partida do seu trabalho: posto que “entropia significa desordem; pensei que se deve procurar a desordem que ela traduz na irregularidade com que, mesmo num campo de radiação totalmente estacionário, as vibrações de um oscilador variam a sua amplitude e fase, quando se consideram intervalos de tempo muito longos relativamente ao período de cada vibração, embora pequenos quando comparados com o tempo em que são medidos. A energia constante do oscilador estacionário deve pois, ser considerada como um valor médio, ou, posto de outro modo, como o valor médio, em cada instante, das energias de um grande número de osciladores idênticos que se encontram no mesmo campo estacionário de radiação, mas suficientemente afastados uns dos outros de tal maneira que seja desprezável a influência directa que possam exercer uns sobre os outros. Dado que a entropia de um oscilador nestas condições é determinada pelo modo como a energia se distribui simultaneamente por um grande número deles, suspeitei que a devia calcular introduzindo considerações probabilísticas na teoria da radiação electromagnética, cuja importância na aplicação do Segundo Princípio da Termodinâmica fora já realçada por L. Boltzmann” [11].

Levado por esta sua suspeição, Planck considerou uma onda electromagnética de frequência ν irradiada da superfície de um sólido por um grupo de átomos oscilando com a mesma frequência, supondo que cada um deles, na sua oscilação, não poderia ter uma qualquer energia arbitrária, mas somente uma energia $\epsilon = nh\nu$, onde n fosse um número inteiro positivo, ν a frequência do oscilador e h uma constante a ser determinada. Esta é a hipótese dos quanta de Planck. Utilizando valores experimentais de estudos do espectro energético de alguns sistemas radiativos da autoria de Kurlbaum [12] e da autoria de Lummer e Pringsheim [13], o próprio Planck calculou o valor da constante h que ficaria na história com o seu nome, a constante de Planck ($h=6,6 \times 10^{-34}\text{J.s}$).

Considerando que os diferentes osciladores num campo estacionário radiativo estão em equilíbrio entre si, as suas energias distribuir-se-ão de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, ou seja, a probabilidade relativa de se ter um oscilador com uma energia $\epsilon = nh\nu$ é dada por $e^{-nh\nu/kT}$. A consideração desta restrição energética na equação que Planck propusera em Outubro de 1900 para interpretação teórica da distribuição espectral da energia radiante, a equação (2) que acima referimos, traduz-se na seguinte reformulação da mesma:

$$U_\nu d\nu = (8\pi h\nu^3 / c^3) (d\nu / e^{h\nu/kT} - 1) \quad (3)$$

Porque a probabilidade de achar um oscilador de alta frequência que tenha energia suficiente para irradiar ($n > 0$) é muito pequena, pois a um aumento de ν corresponde uma diminuição de $e^{-nh\nu/kT}$, no espectro de frequências da radiação emitida por um corpo, existirá muito pouca radiação com altas frequências. Mais: em estado de equilíbrio, raramente os osciladores de alta frequência possuem energia mínima $h\nu$, necessária para irradiar.

A intensidade relativa da radiação de um sólido aquecido em função da frequência é reproduzida de

um modo totalmente satisfatório usando a equação (3), sem lugar para as falhas da previsão da teoria clássica da matéria, verdadeiramente “catastróficas” na região das altas frequências.

Reformulada a equação de cálculo da distribuição energética da radiação emitida por um corpo radiante de modo a contemplar a sua hipótese dos quanta de energia, Planck fez questão de sublinhar novamente que na base do seu procedimento estava a termodinâmica: “toda a minha dedução - diz ele - baseia-se no teorema de que a entropia de um sistema de osciladores com uma dada energia é proporcional ao logaritmo do número total de possíveis complexiões para essa energia. Este teorema pode ser separado em dois outros teoremas: (1) - a entropia do sistema num dado estado é proporcional ao logaritmo da probabilidade desse estado; e (2) - a probabilidade de qualquer estado é proporcional ao número dos correspondentes complexões, ou, por outras palavras, qualquer complexião é tão provável quanto o é qualquer outro complexião considerado. No que respeita aos fenómenos radiativos, o primeiro destes dois teoremas mais não é que a definição da probabilidade do estado, visto não termos, *à priori*, no caso da radiação de energia, outro modo de definir a sua probabilidade que não seja a determinação da sua entropia (...). O segundo teorema, é o coração de toda a teoria que suporta a minha dedução: em última análise, a sua prova só pode ser dada experimentalmente. Pode, todavia, ser entendido como uma definição mais pormenorizada da hipótese que introduzi relativa à radiação natural, a saber, que a energia se distribui de um modo totalmente aleatório por todas as vibrações presentes na radiação” [14].

Em Outubro de 1911, numa Conferência que proferiu, em Berlim, na Sociedade Química Alemã, sob o título “O Teorema de Nernst e a hipótese dos quanta”, Planck discorreria mais longamente sobre esta mesma ideia. Referindo-se às explicações avançadas por Einstein,

por uma lado, e por Nernst e Lindeman, por outro, na explicação da variação da capacidade calorífica de um sólido com a temperatura, Planck fazia notar que se todos os corpos possuírem certas “oscilações moleculares próprias” serão dotados de um “quantum universal de acção” para concluir de imediato: “em todas as leis elementares que regem as forças atômicas existem implicitamente certas descontinuidades que implicam regiões descontínuas de probabilidade. E só se pode falar de quanta de energia em fenómenos periódicos. Neles a descontinuidade é uma característica intrínseca. A entropia é a medida da probabilidade nessas regiões de descontinuidade” [15].

Dois anos mais tarde, na introdução que escreveu para a 2ª edição do seu livro sobre a radiação do calor, Planck dava ainda mais ênfase à sua posição: “quer a hipótese dos quanta, quer o teorema de Nernst sobre o calor podem ambos ser reduzidos à afirmação de que a probabilidade termodinâmica de um estado físico, ou, por outras palavras, a entropia de um estado tem um valor definido, positivo, com um valor mínimo possível igual a zero, em contraste com o previsto pela termodinâmica clássica segundo a qual a entropia pode decrescer indefinidamente até menos infinito. Considero actualmente que esta afirmação é em si mesma a verdadeira quinta-essência da hipótese dos quanta” [16].

Relacionando os dois conceitos que lhe eram mais caros, a entropia e o quantum de acção, esta consideração era, de facto, para Planck particularmente gratificante e tanto que, por mais de vinte anos, numa investigação muito activa, o verdadeiro cerne do seu interesse científico foi tentar estabelecer os critérios necessários para determinar o tamanho e configuração das células elementares necessários para calcular a probabilidade termodinâmica, o mesmo é dizer, a entropia de qualquer conjunto de osciladores com uma qualquer frequência.

3. OS CEM ANOS DA TEORIA DOS QUANTA DE ENERGIA

Elaborada para explicar o espectro da distribuição energética de corpos radiantes, a hipótese dos quanta não poderia ser aceite como princípio geral sem que primeiro fosse testada a sua aplicabilidade no domínio de outros fenómenos. Os testes necessários não tardaram.

Quase de imediato, Albert Einstein (1879-1955) utilizou-a para explicar a variação da capacidade calorífica dos sólidos com a temperatura. No zero absoluto, o calor específico de todas as substâncias é nulo. À medida que aumenta a temperatura, o calor específico aumenta também. Embora este aumento seja diferente de substância para substância, no limite, a temperaturas muito altas, o calor específico para todos os sólidos é o mesmo, a saber, 6.3 calorias por grau, por mole de átomos. Para explicar esta variação, Einstein calculou a variação com a temperatura da energia interna de um sólido constituído por N massas pontuais a oscilar com uma frequência de vibração ν e considerando que cada um desses osciladores só poderia ter uma energia dada por

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad \text{com } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

No equilíbrio térmico, esses N osciladores distribuem-se segundo as várias energias permitidas satisfazendo a uma distribuição de Boltzmann, isto é, uma distribuição em que o número N_n de átomos com energia ε_n está relacionado com o número de átomos N_0 com energia ε_0 pela expressão:

$$N_n = N_0 e^{-nh\nu/kT} \quad (4)$$

A energia total devida à oscilação dos N osciladores seria então, em cada uma das três direcções espaciais dada por $E = N_0 \sum nh\nu e^{-nh\nu/kT}$ em que o somatório se estende de $n=1$ a $n=\infty$. Com este tratamento, obtém-se para energia média do cristal um valor dado por

$$(3 h\nu) / (e^{-h\nu/kT} - 1) \quad (5)$$

Para grandes valores de T , esta equação dá-nos uma energia total de uma mole de osciladores igual a $3RT$, ou seja, uma capacidade calorífica a volume constante igual a 6 calorias por mole de osciladores, por grau, resultado que compara satisfatoriamente com o valor experimental a pressão constante de 6,3 calorias por mole e por grau. Por sua vez, a extrapolação dos valores teóricos obtidos utilizando a mesma equação para diversos valores de T reproduzem o valor nulo da capacidade calorífica de qualquer sólido no zero absoluto.

Depois, foi a reformulação das teorias sobre a natureza da radiação electromagnética e, em particular, da própria luz, em que foi importante ponto de partida e de chegada a explicação do efeito fotoeléctrico proposta por Einstein, em 1905, e, uns anos depois, a sua aplicação na explicação da estrutura atómica, primeiro pela mão de Niels Bohr (1885-1962), depois, por Louis Broglie (1892-1987), Erwin Schrödinger (1887-1961), Dirac (1902-1984) e muitos outros a quem se deve a elaboração duma nova Mecânica, a Mecânica Quântica, toda ela alicerçada na substituição do contínuo pelo discreto. No dizer de Kronecker, Deus fez os "inteiros"; o resto é obra do homem.

Em 1905, Einstein assinalava que o efeito fotoeléctrico poderia ser explicado satisfatoriamente se a luz fosse constituída de diminutas partículas, os fotões, de energia $h\nu$. Esse tipo de partículas ao incidirem numa superfície metálica cederiam a sua energia aos electrões com que choçassem, sendo parte dela utilizada para superar as forças de atracção a que os electrões estão sujeitos na rede cristalina, ficando a restante disponível na forma de energia cinética, para a sua ejeção. Assim sendo, a energia cinética com que os electrões seriam ejectados variaria linearmente com a frequência dos fotões incidentes sobre o metal, correspondendo o coeficiente angular dessa variação linear ao valor da constante de Planck. Os resultados experimentais confirmavam-no por completo.

Na sua aplicação da hipótese quântica à explicação da estrutura ató-

mica, Bohr admitia que dentro de um átomo os electrões encontrar-se-iam em estágios estacionários de movimento, cada um deles com energia bem determinada e fixa. A variação da sua energia só poderia ocorrer em quantidades discretas de valor $h\nu$, em que ν seria a frequência da radiação emitida ou absorvida na transição do electrão de um estágio estacionário de movimento para outro de energia diferente.

Não obstante o carácter gratuito de algumas das premissas do modelo atómico de Bohr, ele permitia explicar muito bem os espectros de emissão de átomos excitados, nomeadamente o espectro de emissão do átomo de hidrogénio, à época, objecto de intenso estudo.

Aceite a dualidade da natureza dos movimentos dos electrões como partículas-onda, defendida por de Broglie, em 1924, estava encontrada uma justificação para a quantificação da energia e para o carácter estacionário dos estágios do electrão dentro do átomo.

O estudo deste movimento na base duma função de onda, levado a efeito por Schrödinger, em 1926, usando uma equação que inclui simultaneamente o comportamento corpuscular, em termos da massa m , e o comportamento ondulatório em termos de uma função de onda, uma função cujo quadrado da amplitude, $|\Psi|^2$, mede a probabilidade de encontrar o electrão numa certa região espacial, seria a consolidação dos Princípios fundamentais da nova Mecânica. Aplicando consistentemente estes Princípios à teoria de Maxwell sobre o campo electromagnético, Dirac, em 1928, construiu a primeira teoria quântica do campo que funcionaria como que uma contra-prova da validade geral da teoria quântica e libertou a ciência contemporânea do pesadelo do aparente paradoxo que a natureza da luz simultaneamente onda e partícula consigo carregava.

Quem com mais pormenor queira percorrer o caminho marcado pelo pleno desenvolvimento da nova Mecânica, encontrará um grande número de outros cientistas que a História da Ciência contemporânea dignamente regista. Os que aqui re-

gistamos são apenas "os grandes marcos", que mais não comporta a extensão da presente nota.

* Departamento de Química, Universidade
3000 Coimbra

REFERÊNCIAS

1. S. Dushman, *J. Chem. Educ.* **8** (1931), 1074-1113.
2. S. Dushman, *J. Chem. Educ.* **12** (1935), 217-224.
3. J. C. Polkinghorne, *The Quantum World*, Longman, Londres, 1984, p.5.
4. M. Thiesen, *Verh. Deutsch Phys.Ges.* **2**, (1900), 67.
5. O. Lummer e E. Jahnke, *Ann.Phys.* **3**, (1900), 288.
6. O. Lummer e E. Pringstein, *Verh. Deutsch Phys.Ges.* **2**, (1900), 174.
7. Max Planck, *Planck's Original Papers in Quantum Physics*, Classic Papers in Physics, Hans Kangro Ed., Taylor & Francis, Londres, 1972, pp. 35-37.
8. *Idem*, pp. 38-45.
9. Carta de Max Planck a R.W.Wood, datada de 7 de outubro de 1931, citada in M.J.Klein, *Phys.Today*, **19**, nº11, (1966), 23-32. **Nota:** esta carta encontra-se, actualmente, nos Arquivos do Centro de História e Filosofia da Física do Instituto Americano de Física, em Nova Iorque.
10. Max Planck, *Leçons de Thermodynamique*, Lib. Sci. A. Hermann &Fils, Paris, 1913, traduzida da 3ª Edição alemã por R. Chevassus. **Nota:** nas páginas 309-310 desta edição encontramos uma lista de 27 "Memórias" sobre assuntos de termodinâmica, publicadas pelo autor entre 1879 e 1910.
11. Max Planck, *Panck's Original Papers in Quantum Physics*, loc. cit. pp.38-39.
12. F. Kurlbaum, *Ann. Phys.* **65** (1898), 759.
13. O. Lummer e E. Pringsheim, loc. cit., p.176.
14. Max Planck, *Panck's Original Papers in Quantum Physics*, loc. cit. p.43.
15. Max Planck, *Le Théorème de Nernst et l'hypothèse des quanta* in *Leçons de Thermodynamique*, loc. cit., p.307.
16. M. Planck, *The Theory of Heat Radiation*, 2nd ed., 1913, p.vii.