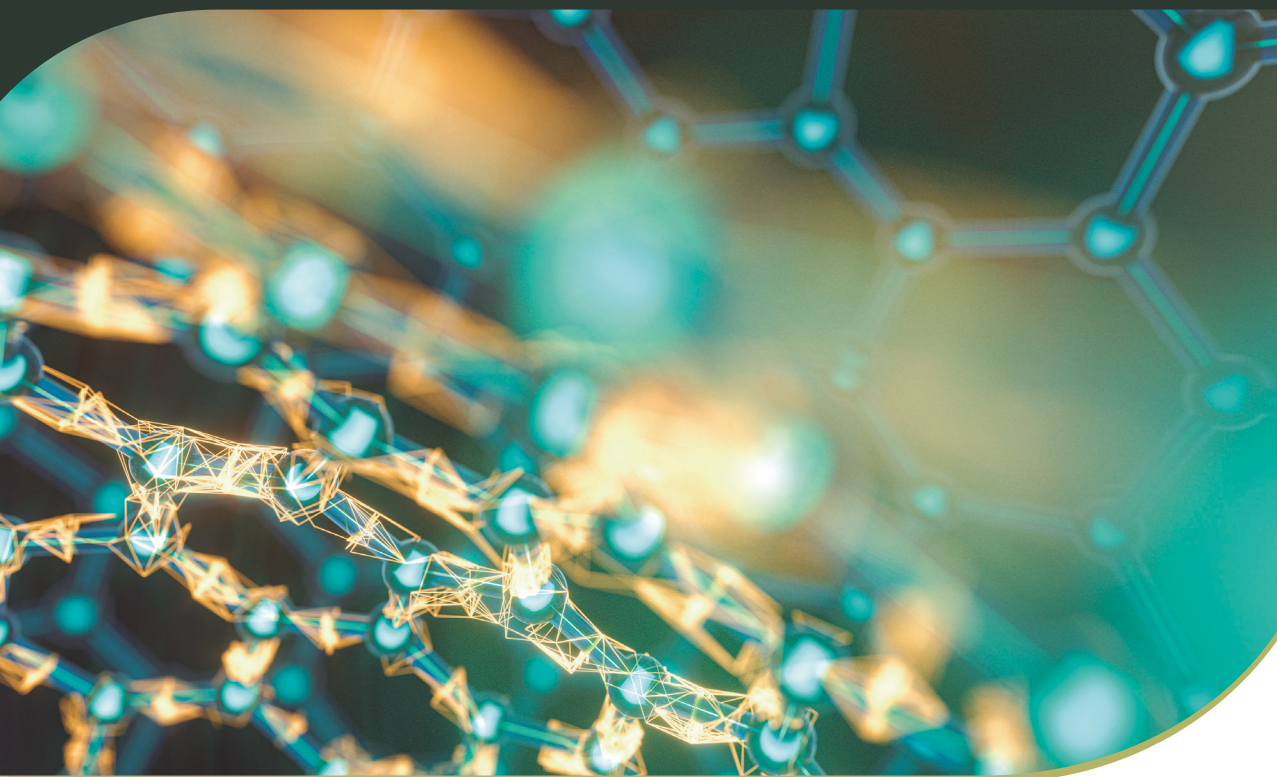


SÉRGIO DE SOUZA CAMARGO JR.

# PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS

Uma introdução às bases físicas da ciência  
dos materiais para estudantes das  
engenharias e ciências básicas



**Blucher**

Sergio de Souza Camargo Jr.

# PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS

Uma introdução às bases físicas da ciência  
dos materiais para estudantes das engenharias  
e ciências básicas

*Propriedades físicas dos materiais: uma introdução às bases físicas da ciência dos materiais para estudantes das engenharias e ciências básicas.*

© 2024 Sergio de Souza Camargo Junior  
Editora Edgard Blücher Ltda.

*Publisher* Edgard Blücher  
*Editor* Eduardo Blücher  
*Coordenador editorial* Rafael Fulanetti  
*Coordenação de produção* Andressa Lira  
*Produção editorial* Thais Costa  
*Preparação de texto* Beatriz Francisco  
*Diagramação* Alessandra de Proença  
*Revisão de texto* Regiane Myashiro  
*Capa* Laércio Flenic  
*Imagem da capa* iStockphoto

(\*) As imagens utilizadas neste livro não caracterizam preferência por marca ou fabricante. Foram utilizadas devido à sua clareza e disponibilidade somente para ilustrar didaticamente os conceitos mencionados.

(\*\*) As imagens de equipamentos da marca Zaccaria estão sendo usadas com o consentimento da empresa aos autores.

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar  
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil  
Tel.: 55 11 3078-5366  
[contato@blucher.com.br](mailto:contato@blucher.com.br)  
[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 6. ed.  
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,  
Academia Brasileira de Letras, julho de 2021.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer  
meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora  
Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Angélica Ilacqua CRB-8/7057

Camargo Junior, Sérgio de Souza  
Propriedades físicas dos materiais: uma introdução  
às bases físicas da ciência dos materiais para  
estudantes das engenharias e ciências básicas/  
Sérgio de Souza Camargo Junior. – 1. ed. – São Paulo:  
Blucher, 2024.  
713 p.

Bibliografia  
ISBN 978-85-212-2034-3

1. Ciência dos materiais – Física I. Título

24-0112

CDD 620.11

Índices para catálogo sistemático:  
1. Ciência dos materiais – Física

# CONTEÚDO

<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>15</b>
---------------------------	-----------

<b>1. INTRODUÇÃO: ELEMENTOS DE FÍSICA QUÂNTICA E FÍSICA ESTATÍSTICA .....</b>	<b>21</b>
---	-----------

1.1 Introdução .....	21
1.2 Antecedentes históricos .....	22
1.3 Elementos de física quântica .....	40
Nota 1.1: densidade de probabilidade .....	60
1.4 Elementos de física estatística .....	78
Leituras complementares.....	94
Referências.....	94
Exercícios.....	95

<b>2. ENERGIA DE COESÃO E PROPRIEDADES ELÁSTICAS .....</b>	<b>105</b>
--	------------

2.1 Introdução .....	105
2.2 As constantes elásticas.....	106
2.3 Um análogo mecânico para os sólidos .....	117
2.4 O potencial interatômico .....	123
2.5 Módulo de compressibilidade e energia de coesão .....	128
Nota 2.1: cálculo da constante de Madelung.....	136
2.6 Relação entre as deformações elástica e plástica .....	148
2.7 Propagação de ondas mecânicas em sólidos homogêneos e isotrópicos	156
Leituras complementares.....	161
Referências.....	161

Exercícios.....	162.
-----------------	------

### **3. FÔNONS E PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS**

#### **ISOLANTES..... 167**

3.1 Introdução.....	167
3.2 Capacidade térmica e calor específico.....	168
3.3 O modelo clássico para o calor específico.....	175
3.4 Modos de vibração da rede cristalina.....	177
3.5 Modelos quânticos para o calor específico.....	190
3.6 Desvios da harmonicidade.....	207
3.7 Espalhamento inelástico da luz por fônons.....	232
Leituras complementares.....	235
Referências.....	235
Exercícios.....	237

### **4. ELÉTRONS LIVRES E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS**

#### **CONDUTORES..... 243**

4.1 Introdução.....	243
4.2 Condutividade e resistividade.....	245
4.3 O modelo de Drude.....	247
4.4 O gás de Fermi.....	255
4.5 Condutividade AC.....	294
4.6 Efeito Hall.....	296
4.7 Ressonância de cíclotron.....	302
4.8 Polímeros condutores.....	303
Leituras complementares.....	306
Referências.....	307
Exercícios.....	308

### **5. BANDAS DE ENERGIA E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS**

#### **SEMICONDUCTORES ..... 315**

5.1 Introdução.....	315
5.2 Bandas de energia.....	316

5.3 Condutores, semicondutores e isolantes .....	321
5.4 Elétrons em um potencial periódico .....	330
Nota 5.1: Determinação da massa efetiva .....	344
5.5 Densidades de portadores .....	348
5.6 Semicondutores intrínsecos .....	357
5.7 Semicondutores extrínsecos .....	361
5.8 Mobilidade dos portadores.....	388
Leituras complementares.....	394
Referências.....	394
Exercícios.....	396
<b>6. DIPOLOS ELÉTRICOS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS DIELÉTRICOS .....</b>	<b>403</b>
6.1 Introdução.....	403
6.2 Momento de dipolo elétrico e polarização .....	404
Nota 6.1: Momento de dipolo de moléculas diatômicas .....	407
6.3 Polarizabilidade e permissividade .....	414
6.4 Polarização por campos elétricos alternados.....	448
6.5 A equação de Onsager .....	459
6.6 Ferroeletricidade.....	465
6.7 Piezoeletricidade .....	469
6.8 Condução em materiais dielétricos.....	472
Leituras complementares.....	474
Referências.....	475
Exercícios.....	476
<b>7. MOMENTOS MAGNÉTICOS E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....</b>	<b>481</b>
7.1 Introdução .....	481
7.2 Magnetismo em materiais.....	482
Nota 7.1: unidades magnéticas .....	487
7.3 Momentos magnéticos atômicos .....	490
Nota 7.2: momento angular atômico .....	492
7.4 Diamagnetismo.....	494

7.5 Paramagnetismo.....	501
7.6 Ferromagnetismo .....	516
7.7 Antiferromagnetismo .....	553
7.8 Ferrimagnetismo .....	558
Leituras complementares.....	562
Referências.....	562
Exercícios.....	564

## **8. OSCILADORES CLÁSSICOS, ESTADOS QUÂNTICOS E PROPRIEDADES ÓPTICAS ..... 569**

8.1 Introdução.....	569
8.2 Transmissão, reflexão, absorção e espalhamento de luz .....	571
Nota 8.1: a cor inexistente .....	580
8.3 Refletância e transmitância.....	582
8.4 O modelo do oscilador de Lorentz .....	590
8.5 Absorção .....	620
8.6 Emissão de luz .....	632
8.7 Espalhamento.....	639
Leituras complementares.....	643
Referências.....	643
Exercícios.....	644

## **9. PARES DE COOPER E SUPERCONDUTIVIDADE ..... 649**

9.1 Introdução.....	649
9.2 O fenômeno da supercondutividade.....	650
9.3 Teorias da supercondutividade .....	688
9.4 Materiais supercondutores .....	711
Leituras complementares.....	717
Referências.....	718
Exercícios.....	719

## **10. NANOMATERIAIS ..... 723**

10.1 Introdução .....	723
-----------------------	-----

---

10.2 Nanociência e nanotecnologia .....	724
10.3 Breve histórico da nanotecnologia.....	734
10.4 Nanomateriais .....	753
Leituras complementares.....	792
Referências.....	792
Exercícios.....	795
<b>UNIDADES E CONSTANTES FÍSICAS .....</b>	<b>797</b>
Unidades do Sistema Internacional.....	797
Outras unidades .....	798
Prefixos.....	798
Constantes Físicas .....	798



## CAPÍTULO 1

# Introdução: elementos de física quântica e física estatística

*A experiência é a única fonte da verdade:  
só ela pode ensinar-nos algo novo, só ela pode dar-nos a certeza.  
Esses são dois pontos que ninguém pode contestar.*  
(Henri Poincaré, *La Science et l'Hypothèse*, 1902)

### 1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais têm acompanhado a evolução humana desde a pré-história. A despeito do seu papel fundamental no desenvolvimento da civilização e sua presença crescente no dia a dia dos seres humanos, a ciência dos materiais evoluiu durante muitos séculos com base no método da “tentativa e erro”, ou seja, de forma essencialmente empírica. A moderna ciência dos materiais somente se desenvolveu com maior impulso a partir de meados do século XIX, quando as primeiras teorias científicas sobre a estrutura da matéria começaram a ser estabelecidas.

O conceito mais importante sobre o qual se estrutura a ciência dos materiais é o da quantização da matéria, que se constitui no principal fundamento da teoria atômica. Com base nas ideias clássicas de quantização, pode-se descrever de forma satisfatória, por exemplo, as estruturas cristalinas, os defeitos cristalinos, além de diversos outros aspectos dos sólidos, embora não de forma completa. No entanto, somente a partir do primeiro quarto do século XX, com o advento da mecânica quântica, que traz consigo conceitos revolucionários, por exemplo o comportamento ondulatório da matéria e a quantização da energia, questões mais fundamentais, como a estrutura atômica, as liga-

ções químicas e modelos físicos detalhados para as propriedades dos sólidos, puderam ser formuladas e compreendidas.

Assim, este capítulo está dividido em três partes relativamente independentes. Na primeira parte, pretende-se apresentar um breve relato da longa trajetória histórica que levou à elaboração da teoria atômica e da mecânica quântica. Na segunda parte, será apresentada uma revisão breve de alguns aspectos básicos e problemas simples da física quântica. Finalmente, na terceira parte, apresentam-se alguns elementos da física estatística, em particular as funções de distribuição estatística, uma vez que estas nos serão úteis ao longo deste livro.

Os leitores que ainda não estão familiarizados com esses assuntos devem consultar textos especializados, mais aprofundados e abrangentes. Para uma apresentação mais completa em nível introdutório, recomenda-se consultar os livros de física básica, da preferência do leitor. Para uma introdução mais detalhada, sugere-se utilizar textos mais específicos.<sup>1</sup> Outras sugestões de leitura estão listadas ao final deste capítulo.

## 1.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

### 1.2.1 A TEORIA ATÔMICA DA MATÉRIA

O desenvolvimento da teoria atômica é, com certeza, uma das maiores realizações do intelecto humano em todos os tempos. São mais de 25 séculos do desenrolar de uma história ainda inacabada, desempenhada por muitos dos maiores cientistas e pensadores da humanidade. Embora alguns dos conceitos hoje bem estabelecidos possam, à primeira vista, parecer simples, naturais, ou mesmo intuitivos, exigiram longo tempo e intenso debate para seu desenvolvimento. A seguir, apresentamos um brevíssimo resumo da evolução dessa teoria, desde a antiguidade até o início do século XX.

O chamado *atomismo* foi concebido inicialmente como uma corrente em diversas das escolas filosóficas da antiguidade. Suas origens se perdem na história. Alguns cientistas antigos e pensadores clássicos atribuem sua origem ao fenício Mochus, que viveu em Sídon à época da Guerra de Troia (século XIII a.C.). Na antiga Índia, por outro lado, o atomismo surgiu por volta do século VI a.C., tendo sido o filósofo hindu Kanad um dos primeiros a considerar esse conceito. Segundo Kanad, existiriam quatro tipos de átomos primordiais, cada um relacionado a um dos quatro elementos – terra, água, fogo e ar –, de maneira muito semelhante às filosofias ocidentais da Grécia antiga, conforme veremos mais adiante. Para os hindus, os átomos seriam eternos, indestrutíveis, indivisíveis e

---

1 Ver, por exemplo: Tipler, 2014; Eisberg, 1979; Griffiths, 2011, dentre inúmeros outros. Para uma visão histórica da física moderna, consultar o excelente trabalho de Caruso, 2016.

inumeráveis. De forma a caracterizarem os quatro tipos de átomos, os hindus admitiam a existência de 24 qualidades diferentes, como cor, odor, sabor etc., cada uma podendo apresentar diversas variedades. Assim, por exemplo, existiriam sete cores possíveis, seis sabores, e assim por diante.

Teorias detalhadas sobre como os átomos podiam se combinar, reagir, vibrar, mover e realizar outras ações foram formuladas na antiga Índia. Até mesmo a possibilidade da divisão atômica foi considerada por alguns dos pensadores daquela época. As substâncias seriam formadas por combinações complexas dos quatro tipos de átomos primordiais, que se combinavam em pares. Os pares, por sua vez, combinariam-se em trincas com um total de seis átomos, e assim por diante, formando átomos binários, ternários, quaternários etc. Os átomos ternários, ou tríades, seriam as menores unidades de matéria que poderiam ser percebidos por nossos sentidos, ao contrário dos átomos binários ou primordiais, que seriam imperceptíveis. Segundo um filósofo da época, “o átomo é a sexta parte de uma partícula visível em um raio de sol”. Atualmente, faz-se a analogia dessas antigas ideias com a moderna teoria dos quarks, segundo a qual se acredita que pares ou trincas dessas partículas se combinam para formar a matéria.

Na antiga Índia, uma diversidade de escolas filosóficas e variações de diferentes filosofias atômicas se desenvolveram em grande número e complexidade, em grau comparável ao que ocorreu na Grécia. Embora seja provável que tenha havido uma comunicação entre essas culturas e, a despeito das óbvias semelhanças que podem ser encontradas, até o presente não existem evidências concretas suficientes para se concluir que essas escolas filosóficas tenham se influenciado mutuamente. Assim, vigora um certo consenso de que tais ideias tiveram origens e desenvolvimento relativamente independentes.

No Ocidente, a filosofia atômica se originou por volta do século V a.C., embora seja muito difícil precisar as datas em que viveram os principais protagonistas de seu desenvolvimento. São eles: Leucipo de Mileto e Demócrito de Abdera, que viveram por volta do século V a.C.; e Epicuro de Samos, que viveu no século IV a.C., todos os três na Grécia; e o poeta e filósofo Lucrecio, que viveu muito mais tarde (século I a.C.) em Roma.

Um ponto fundamental comum às ideias dos antigos filósofos gregos é que a matéria se encontra na essência de todas as coisas e que, em última análise, esta é constituída por um ou alguns elementos ou substâncias primordiais, a partir dos quais tudo mais é constituído. Foi com Empédocles de Agrigento, no século V a.C., que a *teoria das substâncias primordiais* atingiu seu ápice, formulada de tal maneira que muitas de suas ideias vieram a perdurar mais de 20 séculos, até o advento da química moderna. A originalidade de suas ideias consiste em propor a existência de quatro substâncias primordiais de igual importância – terra, água, fogo e ar –, que, combinadas, formam todas as substâncias do Universo. Cada uma das substâncias primordiais seria constituída por pequenas partículas homogêneas, indivisíveis, imutáveis e eternas, separadas por vazios ou poros. Empédocles é considerado um precursor da filosofia atômica, mas não um

verdadeiro atomista, uma vez que muitas de suas ideias contrastam com as do atomismo. Os primeiros atomistas de fato foram Leucipo, que formulou os conceitos fundamentais da filosofia, e seu discípulo Demócrito, ambos contemporâneos de Empédocles, bem como de Anaxágoras.

Demócrito propôs suas ideias como uma tentativa de conciliar duas visões opostas e conflitantes, argumentando que a matéria seria formada por partículas indivisíveis e imutáveis, que, ao reorganizarem-se, criariam a ilusão de mudança. Embora o senso comum associe a filosofia atômica a apenas um conceito fundamental (o átomo), essa doutrina na realidade se estabelece sobre dois conceitos básicos indissociáveis, formulados numa mesma proposição: o corpúsculo ou átomo, e o vazio ou vácuo, de forma que um não pode existir sem o outro. É importante observar que o papel primordial desempenhado pelo vácuo na teoria atômica se constituiu, durante os séculos, em uma das principais objeções à sua validade.

A palavra átomo é derivada do adjetivo *atomos*, que, no grego antigo, significa “algo que não pode ser cortado ou dividido”. Os átomos concebidos pelos antigos filósofos gregos, como o nome implica, seriam indivisíveis, homogêneos, compactos, incompressíveis, indeformáveis e não possuiriam partes. No entanto, podem diferir uns dos outros por suas características, como tamanho, forma, ordem, arranjo e posição. Além disto, os átomos estão em constante e eterno movimento, podendo colidir uns com os outros. É a partir da colisão e da associação de diferentes átomos em agregados que tudo se constitui, produzindo um número infinito de substâncias e objetos. Nesse processo de formação de agregados, entretanto, os átomos não perdem sua individualidade, permanecendo em contato, embora separados por um vazio absoluto (o vácuo).

É com a contribuição de Epicuro, cerca de um século após Demócrito, que a filosofia atômica atinge o mais alto grau de elaboração, a tal ponto de se manter praticamente inalterada pelos cerca de dois mil anos seguintes. Epicuro foi um filósofo essencialmente materialista que adotou a teoria atômica como base de suas ideias, incluindo as implicações dessa doutrina na religião, na vida humana, na existência da alma e morte. Suas ideias foram reunidas cerca de dois séculos mais tarde no famoso poema do romano Lucrécio, “*De Rerum Natura*” (“Sobre a natureza das coisas”), escrito por volta de 90 a.C. Em sua obra, Epicuro baseou-se totalmente nos conceitos de Leucipo e Demócrito, embora tenha, ao mesmo tempo, proposto algumas importantes inovações que levaram essas filosofias além daquela formulada por seus predecessores.

A primeira grande contribuição de Epicuro foi atribuir peso aos átomos, embora alguns sustentem que essa ideia foi, na verdade, introduzida por Demócrito. Outra importante contribuição foi afirmar que, no vácuo (o qual permite o movimento), os átomos se movem com a mesma velocidade, independentemente de seu tamanho ou peso. Indo mais além, para Epicuro, todas as nossas sensações, que seriam a base de nossa percepção do Universo, podem ser relacionadas às características dos átomos. Até mesmo a alma seria

constituída por átomos. Em consequência, a alma seria perecível, sendo seus átomos dispersos pelo Universo após a morte. Esses conceitos, que contradizem frontalmente preceitos fundamentais da religião católica, mais tarde levaram a teoria atômica a ser frontalmente combatida pela Igreja, contribuindo para relegá-la a um virtual esquecimento durante cerca de quinze séculos, até o final da Idade Média, na Europa.

Em paralelo com o desenvolvimento da filosofia atômica, filosofias alternativas foram desenvolvidas por diversos outros pensadores. Anaxágoras, por exemplo, defendia a existência de um número infinito de substâncias primordiais formadas por partículas infinitamente pequenas, chamadas homeomerias. Para ele, essas partículas elementares seriam infinitamente divisíveis e, embora separadas por poros, o vácuo não poderia existir. Platão, por outro lado, que também discordava da concepção formulada por Leucipo, Demócrito e Epicuro, propôs uma teoria alternativa baseada essencialmente na geometria.

Um dos mais importantes filósofos da Grécia antiga, Aristóteles, foi um dos mais ferrenhos adversários do atomismo. Grande parte do que se sabe acerca das ideias dos filósofos gregos mais antigos se deve à sua volumosa obra, que contém alguns dos preceitos básicos utilizados por uma extensa linhagem de combativos antiatomistas, que se estende até o início do século XX. Aristóteles não podia conceber corpos distintos caindo igualmente rápido através do vazio e, assim, rejeitava a ideia do vácuo e, consequentemente, a própria existência do átomo.

Durante a Idade de Ouro do mundo árabe (que coincide em parte com a Idade Média europeia), filósofos islâmicos, que herdaram a cultura do mundo antigo, contribuíram para a preservação e o desenvolvimento da filosofia atômica. Com a influência do mundo islâmico, primeiramente na Península Ibérica, e, posteriormente, espalhando-se para o restante da Europa, o atomismo se propaga por esse continente por volta do fim da Idade Média, quando as primeiras ideias da ciência moderna começaram a surgir. Dessa maneira, o que até então era uma simples corrente filosófica, começou a tomar a forma de uma teoria científica.

A principal força motriz responsável pelo ressurgimento da filosofia atômica no Ocidente foi o trabalho do padre francês Pierre Gassendi, contemporâneo de Galileu Galilei, Descartes e Pascal, no século XVII. Gassendi contribuiu para difundir as ideias contidas no famoso poema de Lucrecio, e, apesar de ser um homem religioso, aceitou os mesmos fundamentos dos atomistas gregos, admitindo que os átomos e o vácuo são os dois princípios básicos sobre os quais o Universo material se estrutura. A grande evolução em relação ao atomismo grego, entretanto, é que suas ideias tiveram o suporte dos experimentos de Boyle, Mariotte, Torricelli e Pascal sobre o comportamento do ar atmosférico, realizados após Galileu ter reconhecido a existência do vácuo, em 1638.

Gassendi propôs também a possibilidade da associação de átomos para formar aquilo que ele explicitamente denominou de moléculas. Esse é um feito notável, uma vez que

uma clara diferenciação entre os conceitos de átomo e de molécula somente foi estabelecida cerca de 200 anos depois. No entanto, de um ponto de vista filosófico, a mais importante contribuição de Gassendi foi ter realizado a aproximação entre conceitos da filosofia atômica e a religião católica, abrindo caminho para sua aceitação pelo mundo ocidental. Para tal, incorporou ideias como a da criação divina (dos átomos, inclusive) e de uma alma humana imaterial e, portanto, eterna.

Isaac Newton, que nasceu no mesmo ano da morte de Galileu, não só foi um defensor como também autor de importantes contribuições para o desenvolvimento da teoria atômica. Às propriedades associadas aos átomos pelos antigos gregos, Newton acrescentou a inércia, no sentido atribuído pelas suas leis do movimento. Embora tenha sido o formulador da lei da gravitação universal, que é responsável pela interação entre os corpos macroscópicos, Newton não incluiu a gravidade dentre as propriedades intrínsecas da matéria, mas especulou que forças de atração e repulsão, como forças elétricas e magnéticas, deveriam vigorar no curto alcance da escala atômica. O atomismo de Newton, como de seus contemporâneos, entretanto, não era nem poderia ser baseado na observação e no experimento.

Poderoso adversário de Newton, Leibniz desenvolveu uma filosofia alternativa, segundo a qual a matéria seria composta por infinitas substâncias, chamadas mônadas, ideia semelhante à sustentada por Anaxágoras, na antiga Grécia. Segundo Leibniz, as mônadas seriam as verdadeiras unidades fundamentais da natureza, isto é, elementos simples que compõem todas as coisas, mas que não devem ser confundidos com os diminutos corpúsculos de matéria indivisível dos antigos gregos. As mônadas seriam imateriais, não possuiriam extensão ou partes, sendo, portanto, indivisíveis e sem começo nem fim. Igualmente, Leibniz advogava a impossibilidade da existência do vácuo.

Em 1758, Boscovich, aluno de Newton, publicou uma teoria que considerava a matéria como formada por átomos pontuais, sem dimensão, que interagem entre si por meio de forças de atração e repulsão, regidos pelas leis da mecânica newtoniana. Supondo que as forças atrativas seriam dominantes quando a distância entre átomos é grande, e que as forças repulsivas se tornam cada vez maiores quando essa distância diminui (veja Seção 2.4), Boscovich concluiu que seria impossível que os átomos tocassem uns aos outros. Dessa forma, a existência de forças repulsivas impediria que a matéria fosse contínua e tornaria os átomos impenetráveis.

Por cerca de 23 séculos, o desenvolvimento da teoria atômica se constituiu essencialmente em um embate filosófico, sem ao menos uma única evidência empírica concreta em favor ou contra a estrutura corpuscular da matéria. Embora os experimentos conduzidos no século XVII sobre a rarefação dos gases tenham sido extremamente importantes para o desenvolvimento do método científico e contribuído para afirmar o conceito de vácuo, constituíam-se em evidências muito tênues da existência dos átomos.

Somente no século XVIII, o trabalho de Lavoisier e outros começou a estabelecer as bases da química moderna. Uma das principais contribuições desse trabalho para o surgimento do que se chama de atomismo científico, foi a demonstração da estrutura composta da água, que teve como consequência a derrocada da antiga teoria dos quatro elementos primordiais. Além desta, uma segunda grande contribuição de Lavoisier, a chamada lei da conservação das massas, segundo a qual não há alteração detectável de massa numa reação química, estabeleceu a grande importância dos estudos gravimétricos e constituiu-se na base de grandes avanços subsequentes em favor da teoria atômica da matéria.

No entanto, é no início do século XIX que finalmente ocorrem os grandes avanços no sentido do estabelecimento de uma teoria atômica verdadeiramente científica. Esses avanços se referem principalmente aos trabalhos de Dalton e Proust, que, a partir de estudos gravimétricos, levaram à obtenção da chamada lei das proporções definidas, que estabelece relações numéricas simples entre as massas dos elementos envolvidos nas reações químicas e constitui-se em forte evidência em favor de uma teoria corpuscular da matéria.

Em 1808, Dalton publicou seu famoso trabalho *Um novo sistema de filosofia química* no qual lança as bases da primeira teoria atômica moderna, estruturada a partir dos conceitos do atomismo grego de Leucipo e Demócrito, reafirmando que os átomos são os constituintes básicos da matéria. Na teoria de Dalton, os átomos são diminutas esferas maciças, indivisíveis, impenetráveis, indestrutíveis e sem carga, representando o que se convencionou chamar de modelo atômico de bolas de bilhar. Indo além, entretanto, Dalton enunciou quatro pressupostos básicos de sua teoria: i) todos os átomos de um determinado elemento químico são idênticos e têm a mesma massa; ii) átomos de elementos distintos têm propriedades distintas, em particular massas distintas; iii) as partículas fundamentais (as moléculas) dos compostos são formadas por combinações de números bem definidos de átomos constituintes; e iv) a massa dessas partículas é igual à soma das massas dos átomos que as formam. Dessa maneira, em uma reação química os átomos de um elemento não podem ser criados, destruídos ou transformados em átomos de outro elemento.

É importante ressaltar o imenso avanço que se constituiu em caracterizar os átomos por uma única propriedade específica, ou seja, sua massa. Esse fato abriu caminho para a sistematização da química e permitiu, cerca de 60 anos mais tarde, a organização dos elementos químicos na Tabela Periódica. Embora Dalton tenha explicitamente denominado sua teoria de moderna, teve o cuidado de reter a denominação “átomo”, em reconhecimento aos antigos atomistas gregos. Nessa época, ainda não havia clareza com relação à diferenciação entre os conceitos de átomo e de molécula, uma vez que é muito difícil se estabelecer uma completa distinção a partir de simples reações químicas. Dessa forma, para Dalton, o hidrogênio e o oxigênio seriam gases monoatômicos,

e não constituídos por moléculas diatômicas, como atualmente se sabe. Essa distinção se tornou mais clara a partir dos trabalhos de Gay-Lussac e Avogadro.

A lei de Gay-Lussac diz que “os volumes de substâncias gasosas que reagem e são produzidas em uma reação química realizada a temperatura e pressão constantes obedecem a uma relação de números inteiros entre si”. A aplicação dessa lei a reações químicas simples trouxe à discussão a distinção entre átomos e moléculas, e, mais do que isto, a determinação do número de átomos ou moléculas que existem em um determinado volume de gás.

Por volta de 1811, Avogadro considerou que os átomos de gases elementares podem existir como átomos isolados ou também se apresentarem ligados, formando moléculas, e formulou pela primeira vez a hipótese, mais tarde conhecida por lei de Avogadro, segundo a qual “volumes iguais de quaisquer gases, às mesmas temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas”. Essa hipótese, entretanto, veio a ser aceita somente cerca de 50 anos mais tarde, durante a realização do primeiro congresso de química da história em 1860, em grande parte como resultado do trabalho de Cannizzaro, que diferenciou os conceitos de peso atômico e peso molecular.

A despeito desses grandes avanços, ainda seriam necessários cerca de 100 anos até que a teoria atômica fosse universalmente aceita. Durante esse período, inúmeros outros avanços importantes ocorreram. Em 1819, Dulong e Petit enunciaram a lei empírica segundo a qual o produto do calor específico de um elemento químico pelo seu peso atômico é uma constante (ou, em outras palavras, que a capacidade térmica depende apenas do número de átomos), estabelecendo a primeira relação quantitativa entre uma propriedade macroscópica da matéria e uma característica atômica. Essa regra, no entanto, apresenta inúmeras exceções e não foi completamente compreendida até o início do século XX (veja Seção 3.3).

O desenvolvimento da eletroquímica, com os trabalhos de Volta, Davy e, posteriormente, Faraday, também foi de importância fundamental para a teoria atômica, embora nem sempre esses próprios cientistas fossem defensores dessa doutrina. As observações experimentais da eletroquímica permitiram a Berzelius propor os conceitos de elementos eletropositivos e eletronegativos em 1819, elaborando uma escala em que os elementos foram dispostos de acordo com sua eletronegatividade. Em 1832, Faraday descobriu que a quantidade dos elementos separados pela passagem de corrente por um eletrólito é proporcional à carga total que passa pelo circuito, o que veio a ser a base da primeira lei da eletrólise. Dessa maneira, Faraday pôde obter a razão entre as massas dos átomos e as cargas de seus íons de forma precisa. Essas descobertas sugeriam que deveria haver uma íntima relação entre átomos e cargas elétricas e reafirmavam o papel das forças elétricas nas reações químicas, em contraste com a visão puramente mecânica de alguns atomistas mais antigos.



Um grande avanço, que pode ser considerado como a pedra fundamental do estabelecimento de uma teoria da estrutura atômica, ocorreu em 1869, com a proposição por Mendeleiev da organização dos elementos químicos em uma Tabela Periódica, constituída inicialmente pelos 63 elementos conhecidos à época. Nessa tabela, os elementos organizados por ordem de seus pesos atômicos, determinados a partir das densidades dos gases correspondentes e da lei de Avogadro, apresentam uma evidente periodicidade de suas propriedades. Embora a razão para essa periodicidade fosse desconhecida à época, ela estabelecia uma relação clara entre as propriedades químicas e uma propriedade mensurável dos elementos, o peso atômico. Assim, os elementos exibem propriedades semelhantes sempre que possuem pesos atômicos semelhantes ou pesos que aumentam de maneira periódica. Desse modo, Mendeleiev foi capaz de prever que um novo elemento deveria existir sempre que havia uma lacuna nos pesos atômicos entre elementos adjacentes na tabela. Por outro lado, a Tabela Periódica também levantou uma pergunta fundamental: qual é a origem do padrão de pesos atômicos?

O desenvolvimento da teoria cinética dos gases, cujas bases foram lançadas por Bernoulli em 1738, também desempenhou importante papel na consolidação da teoria atômica, uma vez que permite expressar as propriedades macroscópicas de um gás, como pressão, volume e temperatura, como resultantes do movimento e colisões de um número muito grande de partículas constituintes (átomos ou moléculas). Além de Bernoulli, outros dois cientistas, Herapath, em 1820, e Waterston, em 1845, posteriormente desenvolveram a teoria de forma independente. Essa teoria, rejeitada por mais de um século, foi, mais tarde, aprofundada por Clausius, em 1857, para logo em seguida Maxwell e, depois, Boltzmann estabelecerem a famosa distribuição estatística para as velocidades das moléculas do gás, embora ainda sem comprovação experimental.

Em 1865, o químico alemão Loschmidt utilizou os resultados da teoria cinética dos gases para fazer estimativas para o número de átomos em um determinado volume de gás e para o diâmetro atômico. O tamanho atômico e a distância entre átomos podem ser obtidos a partir da contração do gás na liquefação e do livre caminho médio percorrido por suas moléculas. Para determinar o livre caminho médio, Loschmidt realizou medidas de condutividade térmica e de taxas de difusão no gás. Dessa maneira, para a constante de Avogadro, Loschmidt obteve um valor muito próximo do valor atualmente aceito e, para o diâmetro do átomo, um valor na ordem de grandeza correta,  $10^{-10}$  m.

Finalmente no início do século XX, a prova experimental definitiva da teoria atômica veio de um fenômeno simples, conhecido desde 1827, quando o botânico R. Brown observou pela primeira vez o movimento errático de grãos de pólen flutuando na água, com um simples microscópio ótico. O modelo elaborado por Einstein para o movimento browniano, atribuindo-o às colisões pelas moléculas da água, constituiu-se numa confirmação da teoria cinética e uma das mais fortes evidências de que a teoria atômica está

correta. A demonstração experimental de J. Perrin, com a consequente determinação da constante de Avogadro, contribuiu para seu Prêmio Nobel concedido em 1926.

Na segunda metade do século XIX, um movimento que incluía Mach, Ostwald, Duhem e Pearson se opôs à teoria atômica com base em argumentos filosóficos, e perdurou até a primeira década do século XX. No entanto, por volta do início do século XX, a teoria atômica da matéria já parecia estar quase que universalmente aceita. Evidências experimentais de diversos campos contribuíam para essa certeza, como a determinação da constante de Avogadro, por Perrin, de treze maneiras diferentes (e, mais tarde, por mais outras três), demonstrando acima de qualquer dúvida que os átomos podem ser efetivamente contados.

A importância fundamental da teoria atômica da matéria levou o físico Richard Feynman (2018) a afirmar:

Se, em algum cataclisma, todo o conhecimento científico for destruído e só uma frase for passada para a próxima geração, qual seria a afirmação que conteria a maior quantidade de informação na menor quantidade de palavras? Eu acredito que seria a hipótese atômica (ou o fato atômico ou como quiser chamá-lo) que todas as coisas são feitas de átomos – pequenas partículas que se movem em constante movimento, atraindo-se umas às outras quando separadas por pequenas distâncias, mas repelindo-se ao serem comprimidas umas sobre as outras. Nessa única frase, você verá, existe uma enorme quantidade de informação sobre o mundo, se aplicarmos apenas uma pequena quantidade de imaginação e raciocínio.

Entretanto, novas descobertas, realizadas quase que simultaneamente à comprovação da teoria atômica, mostraram que esses constituintes fundamentais da matéria, na realidade, são formados por componentes ainda menores, fazendo com que os átomos perdessem sua tradicional característica de indivisibilidade e o posto de partícula mais fundamental da matéria. Esses novos acontecimentos deram início a um novo capítulo desta longa história, caracterizado pelo surgimento de novas ideias, conceitos revolucionários e por uma intensa atividade científica, que perdura até os dias de hoje.

### 1.2.2 A NATUREZA DA LUZ

Por volta do século V ou VI a.C., na antiga Índia, a escola filosófica Samkhya considerava a luz como um dos cinco elementos fundamentais (junto com terra, água, fogo e ar) a partir dos quais todos os outros elementos se formam. Aproximadamente nessa mesma época, outra escola, a Vaisheshika, acreditava que a luz seria formada por feixes muito velozes de átomos do elemento fogo. Diferentes arranjos desses átomos se movendo a diferentes velocidades explicariam as diferentes características da luz. Muitos séculos mais tarde, para os budistas indianos, como Dignaga no século V e Dharmakirti no século

VII, a matéria seria composta de átomos que são simplesmente *flashes* de luz ou energia. Esses filósofos consideravam a luz como composta por partículas ou corpúsculos de luz ou energia, de forma muito semelhante ao moderno conceito dos fótons, embora, para eles, a matéria também fosse composta por essas mesmas partículas.

Inúmeras civilizações da antiguidade produziram e utilizaram instrumentos ópticos simples, como espelhos planos, espelhos curvos e lentes convexas. Entretanto, como ocorre com a teoria atômica, os filósofos gregos e hindus foram os primeiros a desenvolver teorias elaboradas a respeito da natureza e do comportamento da luz. Essas teorias foram objeto da especulação de muitos dos grandes filósofos gregos, embora de forma menos intensa e detalhada que a dedicada à teoria atômica da matéria. Em certa medida, o grande empecilho para o desenvolvimento dessas antigas teorias residiu na dificuldade em distinguir-se claramente as noções relativas à verdadeira natureza da luz das questões relativas à percepção da luz pelo olho humano, ou seja, à visão.

Os filósofos gregos mais antigos concentraram suas elaborações acerca do mecanismo da visão. Por volta de 500 a.C., Pitágoras propôs que a emissão de raios pelo olho humano em direção aos objetos resultaria na visão. Por outro lado, de forma a explicar por que não é possível enxergar no escuro, Empédocles sugeriu que a visão seria resultado da emissão de luz tanto pelo olho quanto pelo objeto observado. De forma mais acertada, Epicuro acreditava que a visão ocorre quando a luz, após ser emitida por uma fonte externa, é refletida por um objeto e atinge o olho humano.

Já por volta de 300 a.C., Euclides estudou as propriedades da luz e escreveu o primeiro tratado de óptica, no qual postulou que luz se propagava em linha reta e descreveu matematicamente as leis da reflexão. Em 55 a.C., Lucrecio descreveu a luz e o calor do sol como compostos por partículas que se propagariam de forma instantânea. Mais tarde, Ptolomeu (século II) realizou um dos primeiros estudos quantitativos da refração da luz quando esta é transmitida de um meio a outro, tendo medido e registrado valores de ângulos de incidência e transmissão para diferentes combinações de meios transparentes, determinando uma relação empírica.

Com o declínio da civilização greco-romana, grande parte do conhecimento técnico e científico se transferiu para o mundo islâmico. Por volta do ano 1000, o cientista persa al-Haytham, conhecido no Ocidente por Alhazen, foi responsável por desenvolver as bases da teoria que hoje é conhecida por óptica geométrica e, por este motivo, é considerado o precursor da óptica moderna. Ele atribuiu corretamente a visão à recepção passiva pelo olho dos raios luminosos refletidos pelos objetos e descreveu matematicamente as leis da reflexão por espelhos esféricos e parabólicos. Aprofundando as teorias de Ptolomeu, investigou as leis da refração da luz e chegou perto de formular a relação entre os senos dos ângulos, obtida somente 600 anos mais tarde. Alhazen, que considerava os raios de luz como formados por feixes de pequenas partículas que viajam a uma velocidade finita, realizou ainda os primeiros experimentos de dispersão da luz branca em suas cores

constituintes. Seu trabalho foi traduzido para o latim no século XIII e constituiu-se na principal motivação para os estudos realizados pelo filósofo Roger Bacon, que foi um dos pioneiros a utilizar lentes corretivas para a visão, por volta de 1270.

A partir do século XVII teve início a revolução científica no Ocidente. Em 1611, o astrônomo holandês W. Snell fundamentou a lei da refração em uma relação matemática entre os ângulos de incidência e refração, quando a luz atravessa a interface entre dois meios. Em 1637, R. Descartes publicou uma teoria que considerava, em analogia com a propagação do som, a luz como uma vibração que se propaga a velocidade infinita em um meio ou substância presente em todo o Universo, chamada *plenum*, chegando erradamente à conclusão de que a luz se move mais rápido num meio mais denso. Apesar disso, a teoria de Descartes é considerada como a precursora da moderna teoria ondulatória da luz. Em 1665, foram publicados os estudos do matemático jesuíta F. Grimaldi a respeito da difração da luz, explicando o pequeno desvio observado na trajetória da luz ao passar por obstáculos.

O debate quanto à natureza da luz se intensificou muito a partir do século XVII, paralelamente às diversas observações empíricas da época. A controvérsia se estabeleceu entre o modelo ondulatório proposto por Descartes, mais tarde corroborado por Hooke e Huygens, e o modelo corpuscular, cujo principal defensor era Newton.

Após a teoria corpuscular da luz de Gassendi ter sido publicada postumamente em 1660, Newton adotou esta teoria em detrimento à visão ondulatória de Descartes. Em 1675, Newton publicou sua “Hypotesis of Light”, em que afirma que a luz é composta de corpúsculos (partículas de matéria) que são emitidos em todas as direções pela fonte luminosa. Um dos argumentos mais fortes de Newton contra teoria ondulatória da luz era de que as ondas são capazes de contornar os obstáculos, enquanto a luz somente se propaga em linha reta. A teoria de Newton, porém, era capaz de explicar os fenômenos da reflexão e difração da luz, mas a refração somente pôde ser explicada com a suposição incorreta (mas de acordo com Descartes) de que a luz aumentaria de velocidade ao passar para um meio mais denso. A teoria completa de Newton foi publicada em 1704, em seu tratado *Óptica*. Sua grande reputação fez com que a teoria corpuscular da luz prevalecesse durante todo o século XVIII.

Em 1665, Hooke concluiu que a luz era um tipo de vibração que se propaga muito rapidamente através de um meio. Pouco mais tarde, em 1678, Huygens elaborou a primeira teoria ondulatória detalhada da luz e publicou seu *Tratado sobre a luz*, em 1690, intensificando a disputa com Newton. A teoria de Huygens propõe que a luz é emitida como uma série de ondas que se propagariam em um meio chamado éter. Na teoria ondulatória, ao contrário da teoria de Newton, a luz não é afetada pela gravidade e, portanto, prevê acertadamente que a luz diminui de velocidade ao passar para um meio mais denso. Nessa teoria, a luz, da mesma forma que as ondas sonoras, pode so-

frer interferência e ser polarizada. Além disso, a teoria de Huygens também explicava a reflexão e a refração.

Outros adeptos de peso da teoria ondulatória da luz foram Euler, que, em 1746, elaborou uma teoria para a difração; Young, que, em 1801, logrou realizar experimentos de interferência da luz e o famoso experimento de difração por fenda dupla, em 1805; mais tarde, Fresnell, que realizou importantes experimentos de interferência da luz e publicou uma teoria sobre difração em 1818; Malus, que demonstrou a possibilidade de se obter luz polarizada; e, finalmente, Poisson, que contribuiu para aprofundar a teoria ondulatória.

Conforme já mencionado anteriormente, a teoria corpuscular de Newton implicava em uma propagação mais rápida da luz em um meio mais denso, enquanto a teoria ondulatória de Huygens e outros sugeria justamente o contrário. Dessa maneira, uma medida precisa da velocidade da luz seria de enorme importância no sentido de decidir qual das teorias era válida.

Uma das primeiras tentativas de medida da velocidade da luz é creditada a Galileu, que já em 1638 teria tentado mensurar o tempo necessário para a luz percorrer a distância de ida e volta de menos de uma milha entre duas colinas, onde ele e seu assistente estariam posicionados com lanternas. Como o tempo que a luz leva para percorrer tal distância (da ordem de alguns microssegundos) é muito pequeno para ser mensurado com os recursos disponíveis na época, o experimento fracassou, levando Galileu a concluir que a propagação da luz, se não é instantânea, é extraordinariamente rápida.

A primeira tentativa consistente de determinação da velocidade da luz de que se tem registro foi realizada em 1676, a partir das observações de Ole Rømer dos eclipses do satélite Io pelo planeta Júpiter. Seus resultados mostravam valores menores para o período da órbita de Io em torno de Júpiter quando a Terra se aproximava daquele planeta, e valores maiores quando se afastava, discrepâncias que foram atribuídas ao tempo que a luz demora para percorrer a distância entre Júpiter e a Terra. A partir dessas observações, foi possível concluir que a luz demora 22 minutos para cruzar a órbita da Terra ao redor do Sol. Caso conhecesse o diâmetro dessa órbita, teria sido possível determinar o valor de 212.000 km/s para a velocidade da luz (no entanto, Rømer não fez isso), ou seja, um valor cerca de 29% menor que o atualmente aceito. Independentemente disso, a observação de Rømer se constituiu na primeira confirmação experimental de que a luz se propaga com velocidade finita.

A primeira medida terrestre da velocidade da luz foi realizada muito mais tarde por Fizeau, em 1849, que utilizou uma roda dentada que girava a uma velocidade conhecida e um espelho a vários quilômetros de distância. Ajustando-se a velocidade da roda para que o feixe de luz passasse por uma fresta no caminho de ida e pela fresta seguinte no seu caminho de volta, foi possível obter o valor de 313.000 km/s. Somente em 1862, J. B. Foucault, utilizando espelhos girantes, foi capaz de determinar a velocidade da luz com

precisão suficiente para decidir qual das teorias é a correta. Ele determinou 298.000 km/s, ou seja, um erro da ordem de 0,5% em relação ao valor aceito atualmente, permitindo mostrar que a luz se propaga mais lentamente na água que no ar. Seus resultados confirmaram a teoria ondulatória da luz, e a teoria corpuscular de Newton foi desacreditada.

No entanto, a teoria ondulatória da luz possuía um ponto fraco. De acordo com o conhecimento científico da época, qualquer onda necessita de um meio para se propagar. Dessa maneira, como seria possível entender a propagação da luz no vácuo? De forma a sustentar a teoria, foi proposta a existência de uma substância hipotética, o chamado éter, que seria um meio imaterial que preencheria todo o Universo (inclusive o vácuo). A existência do éter, no entanto, nunca pôde ser demonstrada. Mais tarde, em 1887, Michelson e Morley realizaram o famoso experimento de interferência, cujo resultado nulo foi a primeira evidência concreta da inexistência do éter.

Em 1845, Faraday descobriu que a polarização da luz podia ser alterada por um campo magnético. Esse foi o primeiro resultado a favor de uma relação entre a luz e o eletromagnetismo. Dois anos mais tarde, Faraday propôs que a luz seria, na verdade, uma onda eletromagnética de alta frequência. O trabalho de Faraday inspirou Maxwell a estudar as ondas eletromagnéticas, levando à descoberta de que estas se propagam no espaço com velocidade igual à da luz. Finalmente, em 1873, Maxwell publicou seu *Tra-tado sobre eletricidade e magnetismo*, uma descrição matemática completa dos campos elétricos e magnéticos, contendo o famoso conjunto das quatro equações básicas do eletromagnetismo. Essa teoria, mais tarde confirmada experimentalmente, estabeleceu em bases muito sólidas a ideia de que a luz é um fenômeno ondulatório.

### 1.2.3 A FÍSICA NO FINAL DO SÉCULO XIX

A ciência atingiu um grande desenvolvimento durante os séculos XVIII e XIX. Em particular, o conjunto de teorias atualmente conhecido por física clássica, que inclui a mecânica newtoniana, a termodinâmica, a óptica e o eletromagnetismo, formava um impressionante patrimônio de conhecimento científico que trouxe transformações fundamentais para o mundo e a vida humana da época.

A mecânica, por exemplo, atingiu grande desenvolvimento, permitindo a descrição acurada dos movimentos dos planetas, a construção de máquinas; possibilitando a Revolução Industrial e novos meios de transporte, mais eficientes e rápidos. É essencialmente a mesma teoria que ainda hoje nos permite prever a trajetória de um foguete e direcionar uma nave aos limites do sistema solar. A termodinâmica e suas aplicações, por outro lado, levaram ao desenvolvimento das máquinas térmicas movidas a vapor, que se constituíram na principal força motriz da civilização moderna, fazendo funcionar as indústrias e levando os seres humanos e a civilização até regiões distantes do globo terrestre.

A teoria eletromagnética, por sua vez, embora muito mais recente, permitia a realização de grandes descobertas e invenções revolucionárias. São dessa época o telégrafo sem fio e o telefone, para citar apenas duas grandes inovações no campo das comunicações. São também dessa época as invenções da fotografia e do cinema. Talvez o avanço mais importante nesse campo, que maior influência teve na construção do mundo moderno, foi o controle sobre a geração e utilização da eletricidade, com o desenvolvimento dos primeiros dínamos capazes de gerar correntes elétricas, motores elétricos para o acionamento de máquinas e as lâmpadas elétricas, que substituíram com imensa vantagem os lampiões a gás na iluminação das cidades.

Ao final do século XIX, os cientistas podiam se orgulhar dos grandes avanços teóricos e experimentais atingidos e suas importantes aplicações tecnológicas, que se constituíram numa contribuição substancial para a profunda transformação da sociedade. No entanto, ao mesmo tempo que o desenvolvimento científico e tecnológico gerava um sentimento de realização que permeava a comunidade científica, todo o potencial desenvolvido também permitia o estabelecimento de novos desafios e questionamentos, a realização de novos experimentos em campos até então pouco explorados e a obtenção de novas descobertas, que não podiam ser compreendidas à luz do conhecimento científico estabelecido.

Por exemplo, o estudo das descargas elétricas em gases rarefeitos avançava intensamente e permitiu a W. Crookes a descoberta dos raios catódicos. Os experimentos nesse campo levaram, mais tarde, a inúmeras descobertas e invenções, que vão desde os raios X até as válvulas a vácuo, que permitiram o desenvolvimento da eletrônica e resultaram nos primeiros cinescópios, que, depois, deram origem aos aparelhos de televisão. Em 1897, Thomson conseguiu comprovar que, na realidade, os raios catódicos são constituídos por diminutas partículas de carga elétrica negativa, independentemente do tipo de gás no interior da ampola. Hoje se sabe que essas partículas são os elétrons. Os experimentos de J. J. Thomson permitiram determinar a razão entre a carga e a massa dos elétrons, comprovando experimentalmente pela primeira vez a existência de partículas menores que o átomo.

Em fins do século XIX, Hertz e outros cientistas observaram que a luz ultravioleta podia descarregar eletrodos carregados negativamente, produzindo raios análogos aos chamados raios catódicos. De acordo com as teorias clássicas existentes à época, esse fenômeno, denominado de efeito fotoelétrico, deveria depender da intensidade da luz, mas não de seu comprimento de onda (ou da frequência). Não era isso, entretanto, que mostravam os experimentos. Caso uma placa de vidro (que absorvesse a luz ultravioleta) fosse introduzida no percurso da luz, o fenômeno cessava completamente. Caso a luz visível incidisse sobre o eletrodo, o efeito não ocorreria, mesmo que o feixe de luz fosse muito intenso. Posteriormente, compreendeu-se que a incidência de radiação com comprimento de onda menor que determinado valor é condição necessária para

promover a emissão de elétrons dos metais. O modelo elaborado por Einstein no início do século XX para explicar esse fenômeno se constituiu em um dos grandes passos para o surgimento da mecânica quântica (veja Seção 1.3.1. adiante).

Nessa época, embora a teoria cinética dos gases já estivesse estabelecida, muito pouco ou nada se sabia sobre a estrutura da matéria no estado sólido ou líquido. Embora a estrutura atômica ainda fosse um mistério a ser desvendado, já havia fortes indícios da presença de cargas elétricas no interior dos átomos. O eletromagnetismo, entretanto, mostra que não é possível se obter um sistema estável de partículas carregadas, e, assim, não era possível compreender a estrutura dos materiais sólidos. Além dos mencionados acima, outros fenômenos físicos observados, como as raias espectrais de emissão dos gases, a radiação de corpo negro, dentre outros, mostravam à comunidade científica que, a despeito do imenso avanço científico, nem tudo podia ser explicado pela ciência. E, assim, ao despertar do século XX, uma revolução científica sem precedentes teve início.

### 1.3 ELEMENTOS DE FÍSICA QUÂNTICA

Vamos iniciar agora uma breve revisão de alguns conceitos básicos da física quântica. Antes disso, porém, vale relembrar de forma muito rápida alguns conceitos clássicos fundamentais que nos serão úteis adiante.

O primeiro conceito é o de partícula (ou corpúsculo). Esse termo denota um objeto que possui massa, mas não possui dimensão e, portanto, ocupa um simples ponto no espaço de coordenadas  $(x, y \text{ e } z)$ . Fazendo as derivadas temporais de sua posição, pode-se obter sua velocidade  $v$  e aceleração  $a$  e, logo, calcular seu momento linear  $p$  e energia cinética  $E_c$ , que são, portanto, quantidades diretamente associadas ao conceito de partícula. Partículas podem sofrer a ação de forças e descrever trajetórias bem definidas. Conhecendo-se a posição da partícula num dado instante de tempo e as forças que atuam sobre ela, pode-se, a partir das leis da mecânica newtoniana, calcular a posição da partícula em um instante de tempo qualquer, ou seja, obter sua trajetória. Essas leis podem ser generalizadas para conjuntos de partículas e também para corpos rígidos, permitindo, assim, a resolução de problemas como descrever o movimento de uma bola de tênis ou de um satélite lançado por um foguete.

O segundo conceito é o de onda, que é definido como a propagação de uma perturbação de forma regular, em geral periódica, de um ponto a outro do espaço. As ondas podem ser caracterizadas pelo comprimento de onda  $\lambda$  e frequência de oscilação  $\nu$ , e, de uma forma geral, estendem-se em uma região do espaço, podendo se propagar com velocidade  $v$  em diferentes direções através do vácuo ou de meios materiais, governadas por uma equação de onda. A relação entre comprimento de onda e frequência de oscilação (por exemplo, nos casos mais simples  $v = \lambda\nu$ ) é chamada *relação de dispersão*. As ondas



apresentam fenômenos característicos próprios, como refração, difração e interferência, que, segundo a física clássica, as partículas não podem apresentar.

No final do século XIX, esses dois conceitos, onda e partícula, estavam muito bem definidos, claros e distintos, com comportamentos descritos por teorias distintas. Os exemplos mais claros desse fato são a mecânica clássica ou newtoniana, que consiste em uma teoria constituída a partir do conceito de partícula, e o eletromagnetismo de Maxwell, que é uma teoria ondulatória clássica. No entanto, conforme mencionado, a partir do fim do século XIX e do início do século XX, experimentos cujos resultados não podiam ser explicados sem entrar em conflito com esses conceitos básicos colocaram à prova a distinção entre os comportamentos clássicos de onda e de partícula. Desses diversos experimentos, descreveremos brevemente a seguir apenas alguns que nos parecem ser os mais ilustrativos.

### 1.3.1 O NASCIMENTO DA FÍSICA QUÂNTICA

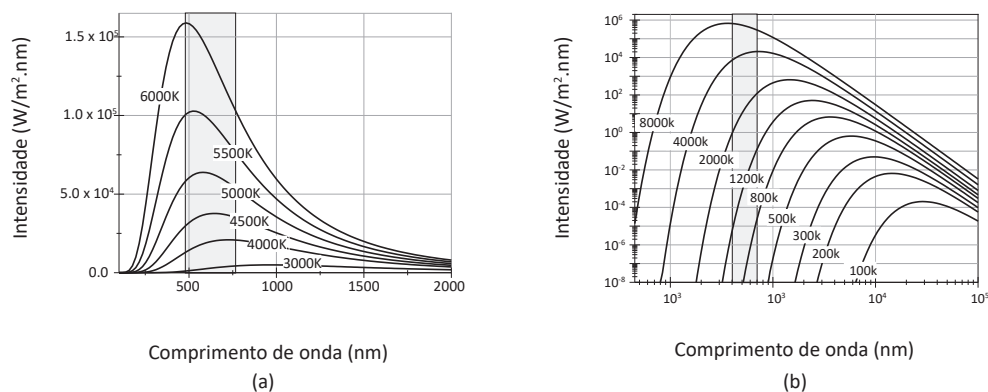
A lâmpada elétrica, desenvolvida ao longo do século XIX, constituiu-se em um avanço tecnológico espetacular que muito contribuiu para transformar o mundo daquela época. Do ponto de vista teórico, por outro lado, o problema da radiação de corpo negro desafiava os cientistas desde o trabalho de G. R. Kirchhoff, de 1859. Buscava-se expressar a intensidade de radiação emitida como função do comprimento de onda por um corpo considerado absorvedor perfeito e, portanto, negro, em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ . Apesar de inúmeras tentativas, nenhuma teoria elaborada até então era capaz de explicar corretamente as observações experimentais. A partir de 1897, Max Planck, da Universidade de Berlim, dedicou-se a estudar o problema da radiação emitida pelo corpo aquecido.

A Figura 1.1 mostra o comportamento da intensidade de radiação eletromagnética emitida por um corpo negro em função do comprimento de onda para diversas temperaturas entre 100 K e 8.000 K. Observa-se que a intensidade total de radiação emitida aumenta ordens de grandeza com o aumento da temperatura. A uma dada temperatura do corpo negro, à medida que o comprimento de onda decresce, a intensidade de radiação aumenta exponencialmente; em seguida, passa por um máximo (situado em comprimentos de onda progressivamente menores, à medida que aumenta a temperatura do corpo) e, depois, cai rapidamente. Ou seja, a intensidade luminosa emitida em comprimentos de onda curtos é muito pequena. Esse é o comportamento observado experimentalmente. Por outro lado, os modelos teóricos clássicos elaborados no final do século XIX previam um comportamento distinto e fisicamente inaceitável de uma intensidade de radiação que crescia indefinidamente com o decréscimo do comprimento de onda, tendendo ao infinito no limite de comprimentos de onda muito curtos. Essa inconsistência ficou conhecida como *catástrofe do ultravioleta*.

No final do ano de 1900, após diversas tentativas frustradas, Planck finalmente conseguiu formular uma teoria capaz de reproduzir o comportamento dos dados experimentais, fazendo uma suposição ousada, que mais tarde ficou conhecida como postulado de Planck. Ele impôs que o corpo negro emite energia eletromagnética de frequência  $\nu$  de forma quantizada, ou seja, na forma de “pacotes” ou quantidades múltiplas de uma unidade elementar (ou *quantum*) de energia expressa por:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

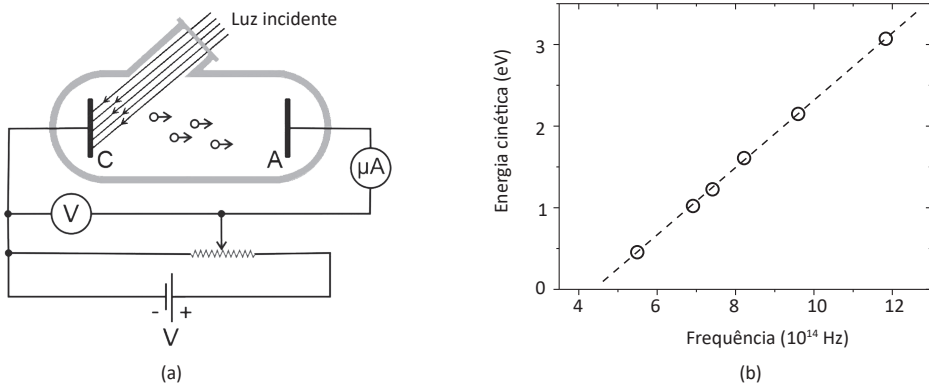
Esta é a famosa relação de Planck. Nessa equação, a constante  $h$  é conhecida como *constante de Planck* e vale  $h = 6,64 \times 10^{-34}$  J.s. O estabelecimento da teoria para a radiação de corpo negro é considerado o marco que representa o nascimento da mecânica quântica.



**Figura 1.1** – (a) intensidade (densidade) de radiação emitida por um corpo negro em função do comprimento de onda da radiação, para diferentes temperaturas em escala linear; e (b) em escala log-log. A região do espectro correspondente à luz visível se encontra assinalada.

Outra descoberta de fundamental importância para o nascimento da teoria quântica foi o efeito fotoelétrico, observado por H. Hertz, em 1887. Esse é um dos experimentos mais simples para demonstrar a natureza corpuscular da luz e pode ser facilmente realizado em um laboratório didático. Sua montagem experimental está ilustrada de forma esquemática na Figura 1.2a. Nesse experimento, ao incidir luz monocromática sobre um eletrodo metálico em vácuo (cátodo, C) polarizado negativamente em relação ao ânodo A, pode-se observar a passagem de corrente elétrica no circuito proporcional à intensidade de luz incidente, como resultado da emissão de elétrons pelo metal. Isso ocorre sempre que o comprimento de onda da luz incidente é curto o suficiente (por exemplo, luz azul, violeta ou ultravioleta). Entretanto, o fato surpreendente é que, ao incidir luz

de comprimento de onda longo (por exemplo, luz vermelha ou infravermelha), não há emissão de elétrons e, logo, a corrente no circuito é nula, mesmo que a luz incidente seja muito intensa. Do ponto de vista da física clássica, não há explicação para esse fenômeno, pois, de acordo com os conceitos clássicos, deveria sempre ser possível aos elétrons acumular energia suficiente para escapar do metal qualquer que seja o comprimento de onda da luz incidente. No entanto, a experiência mostra que não é isso o que ocorre.



**Figura 1.2** – (a) diagrama esquemático ilustrando o experimento do efeito fotoelétrico. Elétrons são emitidos do cátodo (C) em direção ao ânodo (A) somente quando o comprimento de onda (a frequência) da luz monocromática incidente no metal for menor (maior) que um determinado valor; (b) energia cinética máxima dos elétrons fotoemitidos por um cátodo de metal alcalino (sódio) sob incidência de luz monocromática *versus* a frequência da luz incidente. A reta tracejada representa o ajuste obtido com a Equação 1.2 e permite a determinação experimental da constante de Planck  $h$ .

Fonte: Millikan, 1916.

Quando o cátodo é iluminado por luz de comprimento de onda curto, a corrente de fotoemissão pode ser anulada polarizando o ânodo negativamente em relação ao cátodo. Variando-se a voltagem aplicada, pode-se determinar o valor exato da voltagem  $-V_0$  necessária para isso. Esse valor de voltagem é simplesmente igual em módulo à energia cinética máxima dos elétrons emitidos, em unidades de elétrons-volt (eV). Dessa forma, estudando-se o comportamento de  $V_0$  para diferentes valores da frequência da luz incidente, obtém-se uma dependência linear, conforme ilustrado na Figura 1.2b.

Em 1905, A. Einstein elaborou um modelo para explicar esse fenômeno, postulando que a energia eletromagnética é transportada em pacotes discretos de energia, com um *quantum* de energia expresso da mesma forma que a relação de Planck apresentada anteriormente (Equação 1.1). Mais tarde, o *quantum* de energia eletromagnética foi denominado de *fóton*. Assim, de acordo com Einstein, uma onda eletromagnética de

frequência  $\nu$  é constituída por partículas chamadas fótons, que possuem um *quantum* de energia  $E$  indivisível, proporcional à frequência da luz.

Dessa maneira, a energia cinética máxima dos elétrons fotoemitidos pode ser facilmente obtida como igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a quantidade de energia necessária para escapar do metal, ou seja:

$$E_C = h\nu - \phi \quad (h\nu \geq \phi) \quad (1.2)$$

Em que  $\phi$ , a energia mínima necessária para extrair elétrons do metal, chamada de *função trabalho*, é uma característica do material metálico utilizado como cátodo. O gráfico correspondente à Equação 1.2 permite a determinação experimental da constante de Planck, conforme realizado por Millikan, em 1916 (veja Figura 1.2b e Exercício 11).

Assim, se por um lado diversos experimentos conhecidos demonstram de forma inequívoca a natureza ondulatória da luz, como a difração por fenda dupla<sup>2</sup> ou a interferência entre dois feixes de luz coerentes, o efeito fotoelétrico foi o primeiro experimento a demonstrar claramente a natureza corpuscular da luz, trazendo de volta ao debate a antiga teoria corpuscular da luz, advogada por Newton e outros.

**Exemplo 1.1:** utilizando a relação de Planck, calcule a energia (em eV) dos fótons de uma onda eletromagnética com comprimento de onda de 500 nm (luz verde).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,0 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 6,0 \times 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow E = h\nu = 6,63 \times 10^{-34} \times 6,0 \times 10^{14} = 3,98 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Logo: } E = \frac{3,98 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} = 2,49 \text{ eV}$$

### 1.3.2 O MODELO ATÔMICO DE BOHR

No início do século XX, a estrutura atômica era uma das questões científicas mais fundamentais a serem resolvidas. Dentre os modelos atômicos desenvolvidos na época, os mais importantes foram os de J. J. Thomson e de E. Rutherford. O modelo de Thomson, formulado ainda em fins do século XIX, chamado modelo do pudim de passas (ou ameixas), considerava o átomo como constituído por uma esfera com carga positiva uniformemente distribuída. De forma que o átomo fosse eletricamente neutro, a esfera

2 O experimento de difração de fenda dupla ou difração de Young será discutido mais adiante.

deveria conter partículas de carga negativa (os elétrons), que Thomson sabia serem de dimensões muito menores que o átomo. Mais tarde, experimentos de espalhamento de partículas alfa realizados por Rutherford em folhas finas de ouro mostraram que esse modelo não era correto, pois a carga positiva do átomo deveria estar concentrada em uma região de dimensões muito menores (cerca de  $10^4 - 10^5$  vezes) que o próprio átomo.

Dessa maneira, no modelo atômico clássico de Rutherford, proposto em 1911, os elétrons se movem em órbitas circulares ao redor do núcleo (que concentra quase toda a massa do átomo), sujeitos a uma força central de atração coulombiana, de forma análoga ao movimento dos planetas ao redor do Sol no sistema solar. No entanto, esse modelo apresenta um problema intransponível: segundo a própria física clássica, cargas aceleradas devem irradiar energia na forma de ondas eletromagnéticas e, assim, os elétrons em suas órbitas circulares devem perder energia cinética progressivamente, diminuindo os raios de suas órbitas e chocando-se com o núcleo após um intervalo de tempo muito pequeno.

A impossibilidade de se elaborar um modelo clássico consistente para o átomo somente pôde ser superada com a proposição do modelo atômico de Bohr, que incorpora ideias da física quântica. Nesse modelo, N. Bohr postulou, em oposição ao caso clássico em que quaisquer órbitas são permitidas, que os elétrons somente podem ocupar órbitas estáveis ou estados estacionários no átomo, quando o momento angular é um múltiplo inteiro da constante de Planck  $h$  dividida por  $2\pi$  (ou  $\hbar$ ). Em outras palavras, Bohr impôs que o momento angular das órbitas eletrônicas no átomo deve ser quantizado. Com essa imposição e considerando-se a força centrípeta como igual à força de interação coulombiana entre o elétron e o núcleo, pode-se mostrar facilmente que os raios das órbitas estacionárias e as energias dos estados eletrônicos correspondentes são quantizados e dados respectivamente por:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \infty. \quad (1.3)$$

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \infty. \quad (1.4)$$

Em que  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo;  $m_e$  é a massa do elétron;  $e$  é a carga elementar; e  $n$  é um número inteiro, positivo e não nulo, denominado *número quântico*. Nas expressões dadas, admitiu-se que o átomo possui uma carga nuclear igual a  $+Ze$ . No caso do estado fundamental ( $n = 1$ ) do átomo de hidrogênio ( $Z = 1$ ), o raio da órbita do elétron, o chamado *raio de Bohr*, vale  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ , e sua energia é  $E_0 = -13,6 \text{ eV}$ .

Deve-se notar que o modelo de Bohr é um modelo semiclássico extremamente simples, elaborado a partir de ideias da física clássica e um conceito quântico. Por isso, é de certa

forma surpreendente que a equação para as energias dos estados eletrônicos (Equação 1.4) seja idêntica à obtida pelo modelo quântico mais elaborado para esse problema e esteja em bom acordo com os resultados experimentais obtidos para as raiais espectrais de emissão do átomo de hidrogênio e do átomo de hélio ionizado.

No átomo de Bohr, o elétron ocupa estados estacionários com valores discretos e bem definidos de energia, e, portanto, por hipótese, não irradia energia. Todavia, no caso de uma transição de um estado de energia para outro de energia menor, o elétron deve emitir instantaneamente um pacote de energia correspondente a:

$$\Delta E = E_i - E_f \quad (1.5)$$

Em que  $E_i$  e  $E_f$  são as energias dos estados inicial e final, respectivamente. De forma inversa, caso a transição seja de um nível menos energético para outro de maior energia, o átomo deverá absorver esse pacote de energia. Dessa maneira, no caso de transições eletrônicas que envolvem a emissão ou a absorção de luz (veja Capítulo 8), esse pacote de energia poderá ser emitido ou absorvido na forma de um fóton. Assim, de posse da equação para as energias dos estados eletrônicos, é possível determinar as energias (ou as frequências ou comprimentos de onda) das raiais espectrais de emissão de gases como o hidrogênio (veja Exercício 14).

### 1.3.3 ONDAS DE MATÉRIA

Uma pequena revolução no mundo científico se deu em 1924, quando o jovem físico francês De Broglie, em sua tese de doutorado, propôs o comportamento ondulatório da matéria. Sua hipótese considerou que, como a luz (radiação) pode apresentar tanto o comportamento ondulatório como corpuscular, na escala atômica, a matéria também poderia se comportar como onda. Para o comprimento de onda  $\lambda$  da matéria, De Broglie propôs uma relação inversamente proporcional ao momento linear  $p$ :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.6)$$

Em que  $h$  é a conhecida constante de Planck. Essa é a chamada relação de De Broglie. Para a frequência das ondas, De Broglie simplesmente lançou mão da mesma equação já utilizada por Planck e Einstein (Equação 1.1), porém escrita na forma inversa, ou seja,  $\nu = E / h$ .

A partir da Equação 1.6, De Broglie foi capaz de fornecer uma elegante interpretação física para a quantização do momento angular das órbitas eletrônicas postulada por Bohr, mostrando que aquele postulado equivale a considerar que, nas órbitas estáveis, os elétrons formam ondas estacionárias (veja o Exercício 16).

A proposição de De Broglie foi comprovada experimentalmente três anos mais tarde por C. Davisson e L. Germer (veja o Exercício 19), que observaram o fenômeno de difração incidindo um feixe de elétrons sobre a superfície de um cristal de níquel, o que levou De Broglie receber o Prêmio Nobel em 1929.

**Exemplo 1.2:** calcular o comprimento de onda de um elétron acelerado por uma diferença de potencial de 10 V.

A energia do elétron será 10 eV, ou seja:  $E = qV = 1,60 \times 10^{-19} \times 10 = 1,60 \times 10^{-18} \text{ J}$

$$\text{Assim: } p = (2mE)^{1/2} = (2 \times 9,11 \times 10^{-31} \times 1,60 \times 10^{-18})^{1/2} = 1,71 \times 10^{-24} \text{ kg.m/s}$$

$$\text{Logo: } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{1,71 \times 10^{-24}} = 3,88 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,388 \text{ nm}$$

Esse valor é da ordem de grandeza do espaçamento interatômico dos sólidos.

A difração de elétrons, hoje rotineiramente realizada em microscópios eletrônicos de transmissão, é uma técnica largamente empregada para a caracterização de materiais em universidades e centros de pesquisa. A Figura 1.3 mostra o resultado da difração de elétrons por cristais de  $\text{NiNb}_3$  em uma matriz de superliga de níquel (Inconel 718), obtida por microscopia eletrônica de transmissão. Nessa figura, observa-se a presença de máximos de difração muito nítidos, na forma de pontos claros, de maneira muito semelhante aos resultados obtidos em experimentos de difração de luz ou raios X. Experimentos de difração podem ser realizados não apenas com elétrons, mas também com uma grande diversidade de outras partículas, átomos e moléculas, como prótons, nêutrons, átomos de hélio, lítio, hidrogênio molecular etc. Até mesmo a difração de moléculas grandes e pesadas, como os fulerenos (moléculas com 60 átomos de carbono,  $\text{C}_{60}$ ), já foi observada em 1999 (Arndt, 1999).



**Figura 1.3** – Difração de elétrons por cristais de carbeto de cromo (CrC) em uma matriz de aço inox, obtida em um microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: figura gentilmente cedida por L. H. Almeida – Coppe/UFRJ.

Inúmeras evidências confirmam o comportamento corpuscular das partículas fundamentais,<sup>3</sup> mas os experimentos descritos demonstram de forma inequívoca a natureza ondulatória da matéria. Essa situação aparentemente contraditória levou Bragg, na época, a afirmar: “Os elétrons se comportam como partículas às segundas, quartas e sextas, e como ondas às terças, quintas e aos sábados”.

Conforme já mencionado, a proposição de De Broglie estende também para a matéria o comportamento dual da radiação, anteriormente estabelecido por Einstein, por meio das mesmas duas relações simples entre as características corpusculares (energia  $E$  e momento linear  $p$ ) e ondulatórias (frequência  $\nu$  e comprimento de onda  $\lambda$ ). Essas relações (Equações 1.1 e 1.6) também são frequentemente escritas de forma alternativa:

$$p = \hbar k \quad (1.7)$$

$$E = \hbar \omega \quad (1.8)$$

---

3 Como por exemplo, o experimento de J. J. Thomson com o tubo de raios catódicos que resultou na descoberta do elétron e na determinação da razão  $e/m_e$ .



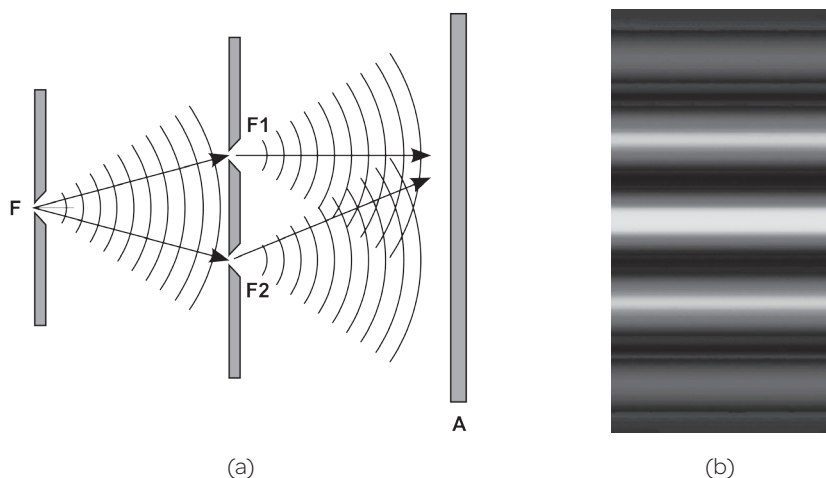
Em que  $k = 2\pi/\lambda$  é o número de onda, e  $w = 2\pi\nu$  é a frequência angular, e a constante:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

é a chamada constante de Planck reduzida, também conhecida como “h-cortado” (em inglês, *h-bar*).

Vamos discutir um pouco mais a fundo o experimento de difração de elétrons, considerando a difração de fenda dupla. Primeiramente, porém, vamos descrever o famoso experimento clássico de difração de fenda dupla, conhecido como experimento de Young, realizado com luz visível por T. Young, em 1805. Imaginemos uma onda proveniente de uma fonte pontual F incidindo sobre um anteparo em que há duas fendas estreitas F1 e F2 (veja Figura 1.4a). Caso a largura das fendas seja suficientemente pequena, de acordo com o princípio de Huygens, cada uma das fendas se comportará como uma nova fonte de um novo movimento ondulatório. Assim, as duas novas frentes de onda se propagam e incidem sobre outro anteparo (A), interferindo entre si. O fenômeno de interferência reflete o fato de as ondas provenientes de cada uma das fendas serem coerentes, e suas amplitudes serão somadas ou subtraídas uma da outra, a depender da diferença de fase entre elas. Dessa forma, a intensidade da onda resultante sobre o anteparo apresenta máximos e mínimos da intensidade. Essa é a chamada figura de interferência, que pode ser observada na Figura 1.4b.

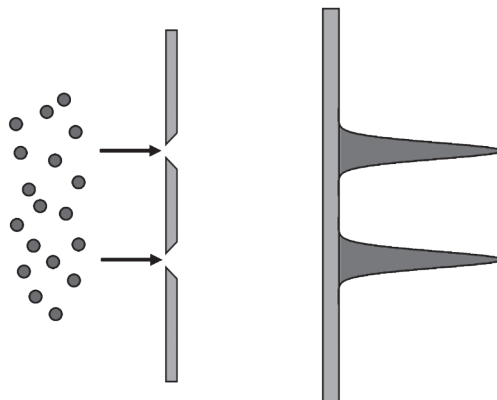
É importante observar que, nesse experimento clássico, ocorre a difração da onda ao passar pelas fendas, e em seguida a interferência entre as ondas difratadas. A figura de interferência somente pode ser observada caso a largura das fendas seja suficientemente pequena para que a difração ocorra; caso contrário, os máximos e mínimos de intensidade não se formarão sobre o anteparo. Isso equivale a dizer que essa largura deve ser da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz empregada no experimento. Por exemplo, se estamos realizando o experimento com luz visível, a largura das fendas deve ser da ordem do micrômetro. Caso se utilize fendas muito mais largas, não será possível observar a figura de difração.



**Figura 1.4** – Experimento de difração de fenda dupla (experimento de Young): (a) arranjo experimental, no qual estão assinaladas as posições da fonte luminosa F, duas fendas estreitas F1 e F2 e do anteparo A, e (b) intensidade luminosa observada no anteparo.

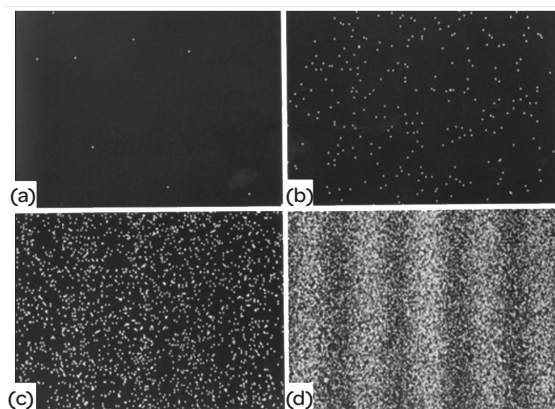
Vamos, agora, repetir a mesma experiência, utilizando partículas em vez de ondas. Nessa situação, segundo a física clássica, as partículas provenientes de uma ou outra fenda simplesmente atingem o anteparo formando dois máximos distintos, conforme ilustra esquematicamente a Figura 1.5. Entretanto, quando essa experiência é realizada com partículas microscópicas, como elétrons, ocorre um fenômeno inesperado: a quantidade de partículas que atinge o segundo anteparo forma uma figura de interferência, de maneira semelhante ao experimento de Young realizado com ondas, apresentado na Figura 1.4b.

Entretanto, deve-se notar que, da mesma forma que ocorre com o experimento realizado com ondas, para que a figura de interferência com partículas seja obtida, é necessário que estas sofram difração ao passar pelas fendas, ou seja, é necessário que a largura destas seja comparável ao comprimento de onda das partículas incidentes. Embora não tenhamos conhecimento suficiente para avaliar esta questão em detalhe, pode-se adiantar que esse fato, aliado a outras questões, torna bastante complexa a realização prática deste tipo de experimento.



**Figura 1.5** – Desenho esquemático, segundo a física clássica, do experimento de difração de fenda dupla efetuado com partículas.

Embora o resultado do último experimento descrito pareça surpreendente ao leitor não familiarizado com esse assunto, ainda mais espetacular é o resultado que se obtém com a realização dessa mesma experiência com apenas uma partícula. Nesse caso, o senso comum sugere que uma partícula pode passar por apenas uma das fendas e atingir o anteparo em apenas um ponto. De fato, o resultado que se observa após a passagem de uma partícula é exatamente esse. O mesmo ocorre com outras partículas, caso o experimento seja repetido outras vezes, e assim sucessivamente. No entanto, se repetirmos essa mesma experiência com uma partícula de cada vez, um número muito grande de vezes, cada vez que o experimento é realizado a partícula atinge o segundo anteparo em um ponto distinto dos anteriores. Surpreendentemente, após um número muito grande de experimentos, ao se sobreporem todos os resultados obtidos nos sucessivos experimentos, obtém-se uma figura de interferência análoga àquela observada no experimento de difração de Young.



**Figura 1.6** – Resultado do experimento de difração de fenda dupla com elétrons (experimento Hitachi), realizado com: (a) 8 elétrons; (b) 270 elétrons; (c) 2.000 elétrons; (d) 160.000 elétrons. Observe a semelhança da Figura (d) com a figura de interferência do experimento de Young (Figura 1.4b).

Fonte: Tonomura, 1989.

A Figura 1.6 mostra o resultado de um experimento como o descrito. Esse é o famoso experimento Hitachi, realizado em 1989. O experimento Hitachi foi realizado em condições tais que é altamente improvável a existência de mais de um elétron no interior da câmara do equipamento em cada instante. Note que as figuras apresentadas são formadas por uma infinidade de pontos, cada um deles resultante da colisão de um único elétron com o detector. Enquanto um único elétron colide com o detector num ponto bem determinado, o conjunto de muitos elétrons forma uma figura de interferência análoga ao experimento de Young (Figura 1.4b), evidenciando a natureza ondulatória dessas partículas. Portanto, mesmo considerando apenas uma partícula, devemos admitir a ocorrência da difração e considerar seu comportamento ondulatório para compreender o resultado deste experimento.<sup>4</sup>

### 1.3.4 A DUALIDADE ONDA-PARTÍCULA

Conforme visto, tanto a radiação quanto a matéria podem apresentar os comportamentos ondulatório ou corpuscular. Essa situação é sintetizada pelo princípio de complementariedade formulado por Bohr: se um experimento demonstra o caráter ondulatório da matéria ou da radiação, não é possível demonstrar seu caráter corpuscular no mesmo experimento, e vice-versa. É o experimento realizado que determina

4 Um experimento análogo a esse pode ser realizado com fótons, difratando-se um único fóton de cada vez e obtendo figuras de difração muito semelhantes às apresentadas na Figura 1.6 (ver: Dimitrova, 2008).

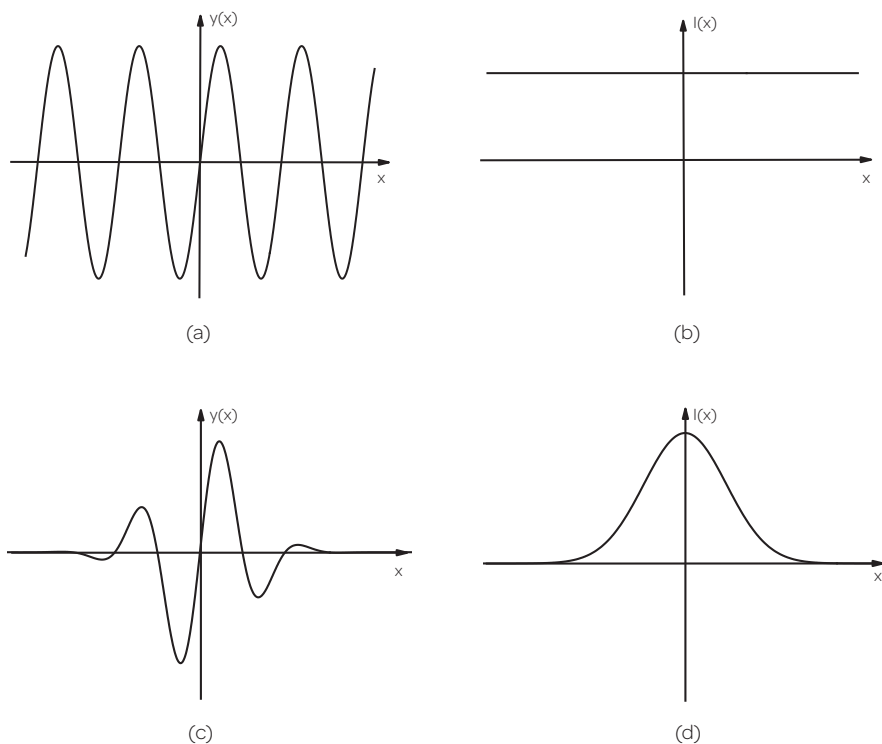
qual maneira, ondulatória ou corpuscular, vai se manifestar. Mais do que isso, o nosso entendimento da matéria ou da radiação será sempre incompleto, a menos que ambos os aspectos, ondulatórios e corpusculares, sejam considerados. Assim, esses entes microscópicos não podem ser considerados simplesmente nem como partículas clássicas nem como ondas clássicas, mas, sim, como dotados de uma natureza dual, podendo apresentar tanto comportamento ondulatório quanto corpuscular. Para se obter uma compreensão mais abrangente desse comportamento, é necessário dispor de uma nova teoria mais geral.

A conexão entre os modelos ondulatório e corpuscular é realizada pela interpretação probabilística da dualidade onda-partícula. Vamos discutir esse conceito a partir de um exemplo simples. Consideremos, como exemplo, uma onda eletromagnética se propagando ao longo do eixo  $x$ , como um feixe de laser ligado continuamente. Essa onda poderia ser descrita por uma função simples do tipo  $y(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$ , que, por exemplo, descreveria a variação do módulo do campo elétrico,  $E(x, t)$ . Essa equação, ilustrada no gráfico da Figura 1.7a, corresponde a uma onda de número de onda  $k$  (ou comprimento de onda  $\lambda$ ) e uma frequência angular  $\omega$  (ou frequência  $\nu$ ) bem determinados, propagando-se ao longo do eixo  $x$ , desde  $x = -\infty$  até  $x = +\infty$ , de  $t = -\infty$  até  $t = +\infty$ . Uma vez que a onda se estende em todo o espaço com amplitude constante, a intensidade  $I(x)$  da onda eletromagnética, que é proporcional ao valor médio quadrático do módulo do campo elétrico  $\langle |E|^2 \rangle$ , é independente da posição, ou seja, é uniforme ao longo de todo eixo  $x$  (Figura 1.7b).

Sob o ponto de vista corpuscular, essa mesma onda pode ser descrita por fótons, de modo que a energia dos fótons seja igual à intensidade da onda, ou seja,  $I(x) = N h \nu$ , em que  $N$  o número médio de fótons por unidade de tempo que cruza uma unidade de área perpendicular à direção de propagação. Assim, como a intensidade da onda é uniforme ao longo do eixo  $x$ , o número de fótons também será homogeneamente distribuído ao longo desse eixo. Desse modo  $N$  nada mais é que a densidade de fótons, constante ao longo do eixo  $x$ . Em outras palavras, o gráfico da Figura 1.7b também representa a probabilidade (ou é proporcional a ela) de se encontrar fótons em cada ponto ao longo do eixo  $x$  em um certo instante de tempo.

Vamos agora considerar uma onda de matéria e ampliar esse conceito, associando à partícula não apenas um comprimento de onda e uma frequência, como já fizemos, mas representando-a por uma função,  $\psi(x, t)$ . Suponhamos que essa função de onda seja dada pela mesma equação anterior, representada na Figura 1.7a, ou seja, uma onda de número de onda  $k$  e frequência angular  $\omega$  bem determinados e amplitude constante. Nesse caso, o valor médio quadrático da função  $\langle |\psi|^2 \rangle$  tem papel análogo ao caso anterior, ou seja, representa a “intensidade” da onda ou a sua “densidade”; em outras palavras, a probabilidade de encontrar a partícula num certo ponto do espaço em determinado instante de tempo, que, nesse caso, é uma constante independente de  $x$  (Figura 1.7b). Assim, no

caso de a função  $\psi(x, t)$  representar uma partícula, não é possível saber a localização da partícula em determinado instante de tempo, mas apenas obter a probabilidade de encontrá-la em determinado ponto do espaço num certo instante de tempo. A função  $\psi(x, t)$  será denominada *função de onda*.



**Figura 1.7** – Gráficos da função  $y = y(x, t)$  para uma onda se propagando ao longo do eixo  $x$  e da intensidade  $I(x)$  correspondente para (a, b) uma onda senoidal, e (c, d), um pulso.

Entretanto, embora seja bastante óbvio, deve-se ressaltar que, a despeito da analogia entre as duas situações descritas, enquanto a propagação de uma onda eletromagnética é governada pela conhecida equação de onda, que decorre das equações de Maxwell, a função de onda  $\psi(x, t)$  deverá obedecer a outra equação de onda, distinta daquela, que será a responsável por governar o comportamento ondulatório da matéria. Esta é a equação de Schrödinger, que será apresentada um pouco mais adiante.

### 1.3.5 O PRINCÍPIO DA INCERTEZA

Nas Figuras 1.7a e 1.7b, vimos o exemplo de uma onda que se propaga ao longo do eixo  $x$  com intensidade uniforme em todo o espaço, desde  $x = -\infty$  até  $x = +\infty$ , constante e independente do tempo de  $t = -\infty$  até  $t = +\infty$ . Essa onda é expressa por uma função

senoidal com comprimento de onda e frequência bem definidos. Consideremos agora uma onda na forma de um pulso. Um pulso seria produzido caso a fonte (um laser, por exemplo) fosse ligada e desligada pouco tempo depois. A Figura 1.7c mostra um pulso no instante em que passa por  $x = 0$ . Nesse caso, a onda é localizada em uma região determinada do espaço, com uma largura finita, ou, de forma equivalente, é limitada a certo intervalo de tempo. Conseqüentemente, a intensidade da onda apresenta uma distribuição que apresenta um máximo em  $x = 0$ , que decresce em seu entorno, com uma largura que é dada pela extensão ou duração do pulso (Figura 1.7d). Embora seja possível fazer estimativas de valores para o comprimento de onda e a frequência do pulso, esses valores não estão bem definidos, pois essa onda não pode ser bem representada como uma função senoidal, como fizemos no caso anterior.

Entretanto, um pulso pode ser expresso como uma soma de ondas senoidais de diferentes comprimentos de onda e frequências. Ondas com comprimentos de onda próximos ao estimado inicialmente vão se somar construtivamente em torno do pico do pulso, enquanto ondas com comprimentos de onda muito diferentes desse valor não contribuirão para a soma, pois se anularão mutuamente. Dessa forma, é possível mostrar que um pulso, como aquele ilustrado na Figura 1.7c, pode ser escrito como uma soma de funções senoidais, cujos comprimentos de onda (ou números de onda) e frequências (ou frequências angulares) formam uma distribuição contínua de valores com uma certa largura em torno de um valor máximo.<sup>5</sup>

Quando a extensão (ou duração) do pulso é extremamente grande, tendendo a infinito, se aproxima do caso da onda senoidal apresentada anteriormente, constituída por um único número de onda e uma única frequência angular, bem definidos. Logo, conclui-se que a extensão (ou duração) do pulso deve variar inversamente à largura da distribuição de valores de números de onda (ou de frequências angulares) que constituem a onda.

Uma análise mais aprofundada dessa questão mostra que, quanto mais localizada no espaço, ou seja, quanto menor a largura do pulso  $\Delta x$ , maior o intervalo de números de onda  $\Delta k$  que formam o pulso. Por outro lado, quanto maior for a largura do pulso, ou seja, quanto maior  $\Delta x$  mais estreita é a distribuição de números de onda, ou seja, menor será  $\Delta k$ . No limite, um pulso de largura nula ou um pulso instantâneo seria constituído por uma distribuição de números de onda infinitamente larga. De maneira inversa, um pulso de duração infinita, que nada mais é que a onda senoidal, é constituído por uma distribuição de números de onda de largura nula, isto é, por um único número de onda  $k$ , conforme já dito. Assim, conclui-se que  $\Delta x$  varia inversamente a  $\Delta k$ , ou seja, o produto  $\Delta x \Delta k$  deve ser igual a um valor constante.

---

5 Uma descrição quantitativa aprofundada desse aspecto pode ser feita utilizando-se a análise de Fourier. Uma análise qualitativa mais detalhada pode ser encontrada em Eisberg, 1979.

Pode-se desenvolver raciocínio análogo para a duração do pulso  $\Delta t$  e a faixa de frequências angulares  $\Delta \omega$ . Assim, quanto menor a duração do pulso  $\Delta t$ , maior o intervalo de frequências angulares  $\Delta \omega$  que o pulso deve conter. Por outro lado, quanto maior for a duração do pulso  $\Delta t$ , mais estreita a faixa de frequências  $\Delta \omega$ . No limite, um pulso instantâneo seria constituído por uma distribuição de frequências infinitamente larga. De maneira inversa, um pulso de duração infinita, que é uma onda senoidal, é constituído por uma distribuição de frequências de largura nula, ou seja, por uma única frequência angular  $\omega$ . Portanto, conclui-se que  $\Delta t$  varia inversamente a  $\Delta \omega$ , ou seja, o produto  $\Delta \omega \Delta t$  também deve ser igual a uma constante.

Essa discussão ilustra uma propriedade geral dos fenômenos ondulatórios: se conhecemos a localização de uma onda, não podemos saber seu número de onda ou comprimento de onda com precisão. Por outro lado, se conhecemos o número de onda com exatidão, a onda se estende no espaço, e não podemos saber sua localização. Uma conclusão análoga também vale com relação à frequência (ou frequência angular) e ao intervalo de tempo em que a onda se propaga. Uma análise matemática rigorosa dessa questão é capaz de mostrar que:  $\Delta x \Delta k \geq 1 / 4\pi$  e  $\Delta t \Delta \omega \geq 1 / 4\pi$ .<sup>6</sup> Essas relações, verificadas para os sistemas clássicos, são inerentes a qualquer fenômeno ondulatório.

Em 1927, W. Heisenberg formulou o chamado princípio da incerteza da mecânica quântica, que estabelece que não é possível conhecer simultaneamente os valores exatos da posição e do momento linear de uma partícula ou de um sistema de partículas. Assim, se  $\Delta x$  é a incerteza na determinação da posição e  $\Delta p$  é a incerteza no momento, então:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar / 2 \quad (1.9)$$

De maneira equivalente, o princípio da incerteza também estabelece uma segunda relação:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar / 2 \quad (1.10)$$

Em que  $\Delta E$  é a incerteza na determinação da energia e a incerteza no tempo  $\Delta t$  é o intervalo de tempo característico do sistema considerado.

O princípio da incerteza estende para a (onda de) matéria a limitação fundamental observada nos sistemas ondulatórios já discutida. É importante deixar claro, entretanto, que o princípio da incerteza não tem relação alguma com limitações experimentais, instrumentais ou quaisquer outras de ordem prática que possam existir (e que sempre existem). Da mesma forma, o princípio da incerteza também não se constitui na expressão

---

6 Os produtos podem ser maiores que  $1 / 4 \pi$ , uma vez que não há limite superior para as imprecisões.



de uma possível perturbação do sistema físico causada pelo processo de medida. Antes disso, o princípio da incerteza é uma propriedade inerente a qualquer sistema quântico, independentemente de qualquer medição, uma limitação fundamental da natureza, que não pode ser ultrapassada e está diretamente relacionada à natureza ondulatória da matéria. O princípio da incerteza, um dos fundamentos básicos sobre os quais se estabelece a mecânica quântica, impõe um limite mínimo fundamental para o nosso conhecimento sobre os sistemas físicos, em nítido contraste com a física clássica, segundo a qual as grandezas poderiam, em princípio, ser conhecidas com precisão ilimitada.

### 1.3.6 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação que governa o comportamento ondulatório da matéria foi proposta originalmente por E. Schrödinger, em 1925:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.11)$$

Em que  $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$  é a chamada função de onda da partícula, que é uma função da posição  $\vec{r} = (x, y, z)$  e do tempo  $t$ ;  $m$  é a massa da partícula; e  $V = V(\vec{r}, t)$  é o potencial que atua sobre a partícula, que, no caso mais geral, pode depender da posição e do tempo. Ao longo deste texto, consideraremos exclusivamente as situações mais simples, nas quais o potencial depende apenas da posição, mas é independente do tempo, ou seja,  $V = V(\vec{r})$ . Nesse caso, pode-se utilizar o método da separação de variáveis para desmembrar as partes espacial e temporal da função de onda, escrevendo:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-i\omega t) \quad (1.12)$$

Ou seja, supõe-se que  $\Psi$  pode ser expressa como o produto de duas funções independentes, uma função  $\psi$ , que depende somente da posição  $\vec{r}$ , e outra função apenas do tempo  $t$ , que oscila harmonicamente com frequência angular  $\omega$ .

Substituindo-se a função de onda 1.12 na Equação 1.11 e utilizando-se a relação de Planck (Equação 1.1), obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (1.13)$$

Assim, nas situações em que o potencial é independente do tempo, nosso problema resumir-se-á em encontrar a parte espacial da função de onda  $\psi = \psi(\vec{r})$ , uma vez que sua dependência temporal já está explicitada na Equação 1.12, que depende da energia da partícula por meio da relação de Planck (Equação 1.8).

A interpretação física da função de onda, no entanto, não é óbvia e foi objeto de intenso debate entre os cientistas na época em que a equação de Schroedinger foi proposta. Conforme já esboçado na Seção 1.3.4, o valor médio quadrático da função de onda está relacionado à probabilidade de se encontrar a partícula em determinado ponto de espaço.

### NOTA 1.1: DENSIDADE DE PROBABILIDADE

Uma função de densidade de probabilidade  $f(x)$  é definida tal que:

$$f(x) = \frac{dp(x)}{dx} \quad (1.14)$$

em que  $p(x)$  é a probabilidade do valor da variável se situar entre  $x$  e  $x + dx$ . De outra forma:

$$p(x) = \int_x^{x+dx} f(x') dx' \quad (1.15)$$

A função definida pela Equação 1.14 não pode ser considerada como uma densidade de probabilidade, a menos que satisfaça a condição de normalização, ou seja, a condição de que a probabilidade de uma variável assumir um valor qualquer deva ser igual à unidade, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (1.16)$$

De posse da função de densidade de probabilidade, pode-se determinar o valor médio da variável  $x$  seguinte forma:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xf(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx} \quad (1.17)$$

A mecânica quântica postula que o módulo ao quadrado da função de onda é proporcional à função densidade de probabilidade associada à partícula. O módulo ao quadrado da função de onda é dado por:

$$|\psi|^2 = \psi\psi^* \quad (1.18)$$

em que  $\psi^*$  é o complexo conjugado de  $\psi$ . Dessa maneira, para se obter a probabilidade de encontrar a partícula em uma certa região do espaço, basta integrar a função densidade de probabilidade no interior do volume correspondente. A condição de normalização da função de onda é obtida integrando seu módulo ao quadrado em todo espaço e igualando à unidade:

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.19)$$

A seguir, resolveremos a equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 1.13) para obtermos a parte espacial da função de onda  $\psi(\vec{r})$  em alguns casos simples, a começar com o caso da partícula livre.

### 1.3.6.1 A partícula livre

Uma partícula livre está isenta de qualquer interação, e, dessa maneira, a equação de Schrödinger que descreve esse caso pode ser facilmente obtida fazendo-se  $V=0$  na Equação 1.13. Ou seja, em uma dimensão:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1.20)$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \quad (1.21)$$

Essa equação admite como soluções funções oscilantes, como seno, cosseno ou a exponencial complexa. Interessa-nos obter simplesmente uma das soluções possíveis. Nesse caso, escolhemos soluções do tipo:<sup>7</sup>

$$\psi(x) = A \exp(ikx) \text{ ou } \psi(x) = A \exp(-ikx) \quad (1.22)$$

Essas expressões, acrescidas da parte temporal da função de onda (Equação 1.12), representam ondas que se propagam ao longo do eixo  $x$ , sendo a exponencial positiva no sentido de  $x$  positivo, enquanto a exponencial negativa representa a onda que se propaga no sentido de  $x$  negativo. Essas funções de onda correspondem a situações idealizadas de um feixe partículas livres, ou seja, que não interagem, em movimento ao longo do eixo  $x$ , de maneira tal que sua coordenada é completamente desconhecida, pois a amplitude da função de onda é constante e independente de  $x$ . Assim, a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto do espaço é a mesma, e, logo, a incerteza em sua posição é infinita. Consequentemente, de acordo com o princípio da incerteza, nessa situação, o valor do momento  $p$  da partícula pode ser determinado com total precisão ou incerteza nula, o que pode ser facilmente verificado, já que  $p = \hbar k$  e as funções de onda (Equação 1.22) possuem um valor do número de onda  $k$  bem determinado.

Substituindo-se a Equação 1.22 na Equação 1.20, obtém-se a relação entre energia da partícula e o número de onda, que é a condição para que a função de onda proposta seja solução da equação de Schrödinger:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (1.23)$$

Essa é a *relação de dispersão* da partícula livre, que se caracteriza pelo fato de a energia da partícula ser uma função quadrática do número de onda  $k$ . Tendo em vista a proporcionalidade entre o número de onda e o momento linear  $p$  da partícula (Equação 1.7), verifica-se que a relação dada é análoga à equação clássica para a energia cinética, uma vez que, para a partícula livre, o potencial é nulo.

---

<sup>7</sup> Estas soluções, entretanto, não podem ser normalizadas. Para o leitor interessado nesta questão, ver: Griffiths, 2011. O problema da partícula livre suscita outras questões físicas interessantes que também são discutidas na mesma referência.

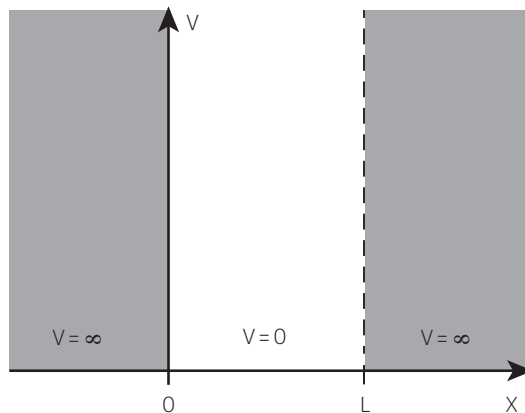
### 1.3.6.2 O poço de potencial infinito

O poço de potencial infinito unidimensional é um dos casos mais simples da mecânica quântica. Consideremos o poço situado, por exemplo, entre  $x = 0$  e  $x = L$ . No seu interior, o potencial é constante; logo, pode ser convenientemente tomado como nulo. Fora do poço, o potencial é infinitamente repulsivo e, portanto, é uma região onde a partícula não pode estar presente. A Figura 1.8 ilustra esta situação.

No interior do poço ( $0 < x < L$ ), a equação de Schrödinger é análoga ao caso anterior (Equação 1.20). Assim, de forma similar, a função de onda pode ser escrita como uma exponencial complexa ou como funções seno ou cosseno (ou uma combinação linear dessas funções). Aqui, consideramos mais conveniente escolher como solução a seguinte combinação linear:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (1.24)$$

Fora do poço ( $x < 0$  e  $x > L$ ), o potencial é infinito, e, nessas regiões,  $\psi(x) = 0$  (solução trivial) é a única solução possível para a equação de Schrödinger. Portanto, conforme comentado, a probabilidade de se encontrar a partícula é nula. Assim, aplicando-se as condições de contorno à função de onda, resulta que  $\psi(x)$  deve se anular em  $x = 0$  e  $x = L$ .



**Figura 1.8** – Representação do poço de potencial infinito unidimensional.

A primeira dessas condições resulta em  $B = 0$ , e, portanto, a função de onda no interior do poço (Equação 1.24) fica reduzida apenas à função seno (para mais detalhes da solução desse problema, veja Exercício 24). A aplicação da segunda condição de contorno obriga o número de onda  $k$  a admitir, necessariamente, apenas aqueles valores que anulam a função seno em  $x = L$ , ou seja:

$$k = \frac{\pi}{L}n \quad (n = 1, 2, 3, \dots, \infty) \quad (1.25)$$

Essa relação expressa a quantização do número de onda  $k$ , ou, de forma equivalente, do momento linear  $p$ . Tendo em vista que dentro do poço de potencial vale a mesma relação de dispersão obtida para a partícula livre, podemos substituir a Equação 1.25 na Equação 1.23, obtendo como resultado estados quantizados de energia:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots, \infty) \quad (1.26)$$

em que  $n$  é o número quântico que designa os estados de energia. Dessa forma, no interior do poço de potencial, a partícula só pode ocupar estados com valores discretos de energia, dados pela Equação 1.26, designados por um número quântico, em que a diferença de energia entre níveis adjacentes aumenta à medida que aumenta a energia. No interior do poço, cada função de onda correspondente ao número quântico  $n$  possui  $(n-1)$  zeros ou nós, que correspondem às posições em que a probabilidade de se encontrar a partícula se anula, e  $n$  extremos (máximos ou mínimos), em que a probabilidade de a partícula estar localizada é máxima.

É interessante observar que o estado de energia  $E = 0$  não é permitido, pois esse estado corresponderia a  $n = 0$ , e, logo, implicaria a solução trivial, ou seja, em  $\psi = 0$ . Assim, a menor energia (cinética) possível para uma partícula no interior do poço é um valor finito maior que zero (o que equivale a dizer que o momento linear e a velocidade não podem ser nulos). Esse fenômeno, denominado *energia de ponto zero*, é uma consequência direta do fato de a partícula estar confinada a uma região finita do espaço. Observe que essa mesma conclusão pode ser obtida a partir da aplicação do princípio da incerteza (veja Exercício 27).

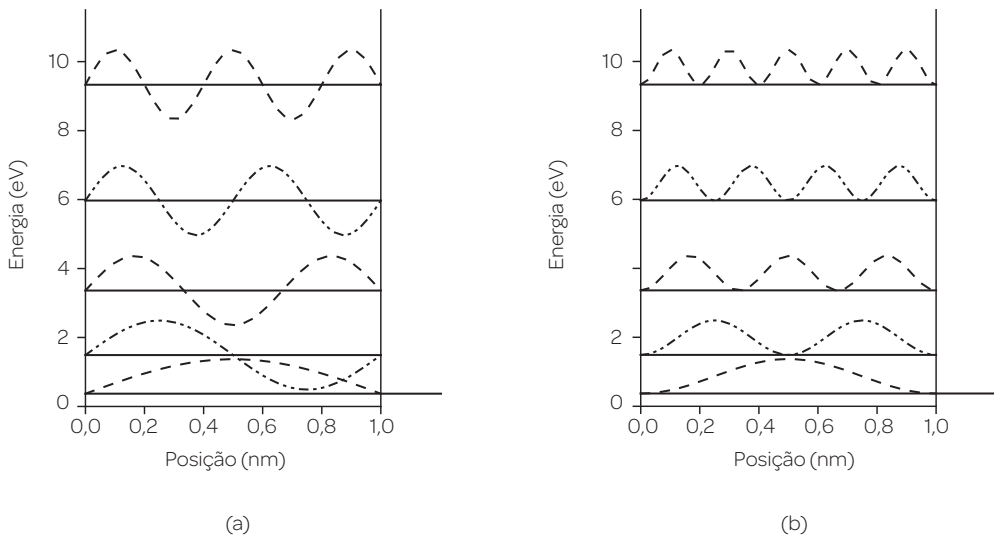
Os fenômenos descritos (quantização da energia, energia de ponto zero) resultam do chamado confinamento quântico e somente se manifestam de forma clara quando a largura do poço  $L$  é suficientemente pequena. À medida que  $L$  aumenta, a separação entre os níveis de energia decresce, e a energia do estado fundamental diminui, de forma que para um valor de  $L$  muito grande, os valores de energia se distribuem continuamente a partir de  $E = 0$ , conforme previsto pela mecânica clássica.

**Exemplo 1.3:** calcular as energias (em eV) do estado fundamental e dos primeiros estados excitados de um elétron ( $m = m_e = 9,11 \times 10^{-31}$  kg) situado no interior de um poço unidimensional de largura  $L = 1,0$  nm.

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{(1,05 \times 10^{-34})^2 \pi^2}{2 \times 9,11 \times 10^{-31} \times (1,0 \times 10^{-9})^2 \times 1,60 \times 10^{-19}} n^2 = 0,373 n^2 \text{ (eV)}$$

Resultando em  $E_1 = 0,37 \text{ eV}$ ;  $E_2 = 1,49 \text{ eV}$ ;  $E_3 = 3,36 \text{ eV}$ ;  $E_4 = 5,97 \text{ eV}$ ;  $E_5 = 9,33 \text{ eV}$ .

A Figura 1.9 mostra uma representação dos níveis de energia, funções de onda e as funções densidade de probabilidade para os cinco estados de energia mais baixa deste poço de potencial.



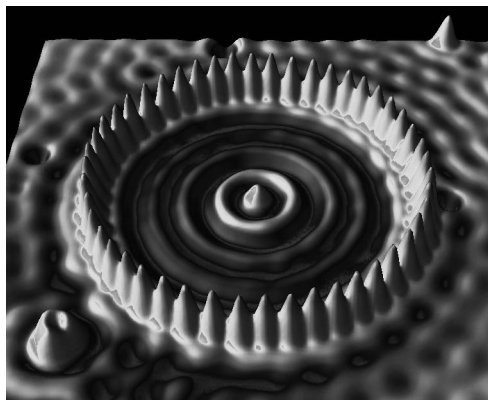
**Figura 1.9** – Estado fundamental ( $n = 1$ ) e os quatro primeiros estados excitados ( $n = 2, 3, 4$  e  $5$ ) de um elétron situado no interior de um poço de potencial infinito unidimensional de largura  $L = 1,0 \text{ nm}$ . Além dos níveis de energia, também estão representados os gráficos (a) das funções de onda  $\psi(x)$  e (b) das funções densidade de probabilidade  $|\psi(x)|^2$ . Os gráficos de todas as funções estão deslocados verticalmente de um valor igual à energia do estado correspondente.

## NA PONTA DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

### Currais de elétrons e outros bichos quânticos

Uma demonstração sensacional dos efeitos do comportamento ondulatório das partículas no mundo microscópico foi realizada em 1993 no centro de pesquisas da IBM de Almaden, Califórnia. Átomos de ferro foram dispostos em círculo sobre uma superfície de cobre, formando o que se chamou de “curral quântico” de elétrons. Em decorrência do confinamento quântico proporcionado pelos átomos de ferro, os elétrons da superfície do cobre formaram ondas estacionárias no interior do círculo, de maneira semelhante

ao resultado obtido no problema do poço de potencial. A imagem apresentada na Figura 1.10 mostra o “curral quântico” formado pelos átomos de ferro. As ondulações que podem ser observadas no interior do círculo, apresentando máximos e mínimos, são a visualização da densidade de carga associada às funções de onda eletrônicas (análogas às apresentadas na Figura 1.9b, para o poço infinito unidimensional) e confirmam a existência de estados quânticos no interior do curral.<sup>8</sup>



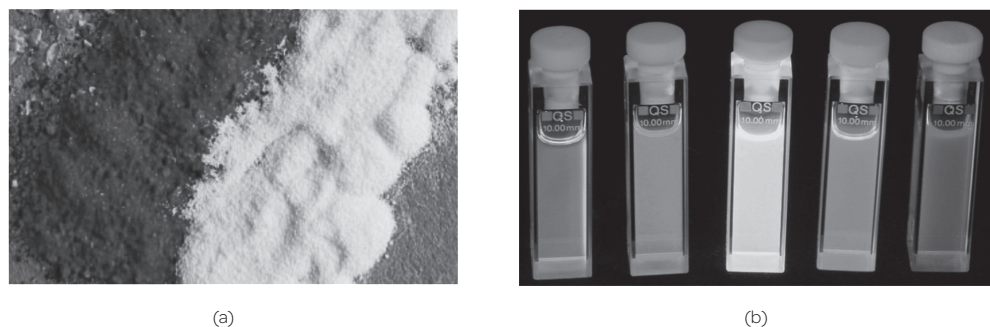
**Figura 1.10** – Imagem de uma superfície de cobre contendo 48 átomos de ferro dispostos em círculo, formando o que se chama de “curral quântico” de elétrons. As ondulações que se observam no interior do círculo de átomos de ferro, apresentando máximos e mínimos, são uma confirmação da existência de estados eletrônicos quantizados no interior do “curral”. Esta estrutura e a posterior captura das imagens foram obtidas pela técnica de microscopia de tunelamento e varredura – STM.

*Fonte: Crommie, 1993.*

O experimento mostrado na Figura 1.10 foi elaborado movendo-se os átomos de ferro, um a um, sobre a superfície do cobre e dispondo-os cuidadosamente na forma de um círculo. Durante todo o processo, a amostra é mantida a temperatura de 4 K para evitar que os átomos de ferro se desloquem sobre a superfície do cobre por difusão térmica, o que poderia desfazer o arranjo. Esse processo e a posterior obtenção da imagem foram realizados pela técnica de microscopia de tunelamento e varredura (STM), descrita mais adiante.

8 Neste caso, as funções de onda dos elétrons podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger em duas dimensões em coordenadas polares para um poço de potencial de formato circular. Esse problema, entretanto, não será tratado aqui.





**Figura 1.11** – (a) amostras de seleneto de cádmio (CdSe) em pó com diferentes granulometrias. A amostra com maior tamanho de partícula reflete luz com menor energia (vermelho) em relação à amostra de menor tamanho de partícula que reflete fótons de energia mais alta (amarelo) e (b) luminescência de nanopartículas de CdS/CdSe em suspensão líquida com diâmetros entre 1,7 nm (azul) e 6,0 nm (vermelho).

Fonte: Reed, 1993; Gaponik, 2010.

Dois exemplos dos efeitos de confinamento quântico sobre as propriedades ópticas dos sólidos podem ser observados na Figura 1.11. A Figura 1.11a mostra duas amostras de seleneto de cádmio (CdSe) em pó, com tamanhos de partículas (ou granulometrias) diferentes, ambas de dimensões nanométricas, apresentando colorações distintas. O CdSe é um material semicondutor, e suas partículas nanométricas agem como poços de potencial que aprisionam elétrons. Assim, as energias dos estados eletrônicos no interior das partículas variam de forma inversamente proporcional às suas dimensões (veja Seção 1.3.6.3 adiante). A amostra que aparece à esquerda na Figura 1.11a possui maior granulometria, o que equivale a dizer que os elétrons estão aprisionados em poços mais largos e, portanto, apresenta menor espaçamento energético entre os estados eletrônicos. Consequentemente, o limiar de energia para absorção de luz é menor nesse caso. A cor vermelha é resultado da reflexão da parcela de menor energia do espectro de luz visível que não foi absorvida. No lado direito da Figura 1.11a, a amostra de CdSe apresenta menor granulometria, menor largura do poço, maior espaçamento entre os níveis de energia e, logo, um limiar de energia maior para absorção de luz, refletindo, portanto, fótons de energia mais alta.

A Figura 1.11b mostra suspensões líquidas contendo nanopartículas de CdS/CdSe de diferentes diâmetros, desde 1,7 nm até 6,0 nm, excitadas por luz ultravioleta emitindo luz de diferentes comprimentos de onda, que abrangem toda a faixa do espectro visível. O comprimento de onda da luz emitida (ou a energia do fóton emitido) pode ser controlado por meio do ajuste do tamanho das nanopartículas durante o processo de síntese. Esse tipo de nanopartícula encontra aplicação em células fotovoltaicas e diodos

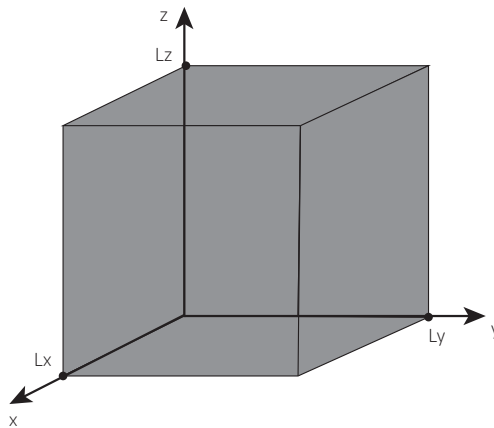
emissores de luz (*light-emitting diodes*, leds).<sup>9</sup> Atualmente, os leds contendo nanocristais de CdSe, os chamados pontos quânticos, constituem-se em uma das mais modernas e avançadas tecnologias para produção de displays, monitores e televisores. O Prêmio Nobel de Química de 2023 foi conferido a M. G. Bawendi, L. E. Brus e A. Yekimov pela descoberta e desenvolvimento dos pontos quânticos.

Para mais detalhes sobre efeitos de confinamento quântico sobre as propriedades ópticas de materiais, veja o Capítulo 10.

### 1.3.6.3 O poço infinito tridimensional

O poço infinito em três dimensões em coordenadas cartesianas tem as características de uma caixa, com potencial nulo em seu interior e infinitamente repulsivo do lado de fora (Figura 1.12). Nesse caso, a equação de Schrödinger no interior do poço é uma equação diferencial em três variáveis  $x$ ,  $y$  e  $z$ , que assume a seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi \quad (1.27)$$



**Figura 1.12** – Representação do poço de potencial infinito tridimensional. O potencial é nulo no interior da caixa e infinito fora dela.

A solução dessa equação, que aqui será apresentada apenas em linhas gerais, pode ser obtida pelo método de separação de variáveis. Esse método consiste em supor que a

<sup>9</sup> Veja, por exemplo, Nanoparticle sensitized nanostructured solar cells, Patent US 20080110494.

função de onda de três variáveis  $\psi = \psi(x, y, z)$  pode ser escrita como o produto de três funções de uma variável apenas:

$$\psi(x, y, z) = F(x)G(y)H(z) \quad (1.28)$$

Substituindo-se a Equação 1.28 na Equação 1.27, pode-se desmembrar a equação diferencial de três variáveis em três equações de somente uma variável, cada uma delas análoga ao caso do poço infinito unidimensional (Equação 1.21):

$$\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} = -k_x^2 F(x) ; \frac{\partial^2 G(y)}{\partial y^2} = -k_y^2 G(y) ; \frac{\partial^2 H(z)}{\partial z^2} = -k_z^2 H(z) \quad (1.29)$$

De forma que a energia da partícula pode ser expressa:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \quad (1.30)$$

Procedendo de forma análoga ao caso anterior, utilizando soluções na forma de combinações lineares de seno e cosseno para cada uma das equações 1.29, e impondo as condições de contorno de que as funções devem se anular nas paredes do poço, obtemos as energias dos estados permitidos:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.31)$$

onde, por simplicidade, fez-se  $L_x = L_y = L_z = L$ . Desta forma, cada estado de energia é designado por três números quânticos independentes, cada um deles relacionado a uma das três coordenadas do espaço cartesiano.

Alternativamente, pode-se adotar soluções na forma de funções exponenciais complexas, de maneira que a função de onda total ficaria:

$$\psi(x, y, z) = A \exp(-ik_x x) \exp(-ik_y y) \exp(-k_z z) = A \exp\left[-i(k_x x + k_y y + k_z z)\right]$$

ou

$$\psi(x, y, z) = A \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.32)$$

Neste caso, deve-se impor condições de contorno periódicas. Assim, obtém-se uma expressão para a energia distinta da Equação 1.31:

$$E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.33)$$

Outros exemplos de solução da equação de Schrödinger em situações simples podem ser encontrados nos diversos livros de física quântica. Aqui, abordaremos de forma muito breve apenas mais dois exemplos que consideramos interessantes. O primeiro é o do poço de potencial finito.

#### 1.3.6.4 O poço finito

O poço de potencial unidimensional finito é um caso semelhante ao poço infinito tratado na Seção 1.3.6.2, exceto pelo fato de que, nesse caso, o poço tem profundidade  $V_0$ . A Figura 1.13 ilustra um poço de potencial finito, onde o potencial vale  $-V_0$  no seu interior e é nulo fora dele. São duas as situações possíveis de interesse: quando a energia da partícula  $E > 0$  e quando  $E < 0$ . Consideraremos aqui apenas o segundo caso, que corresponde a analisar os possíveis estados ligados da partícula no interior do poço de potencial.

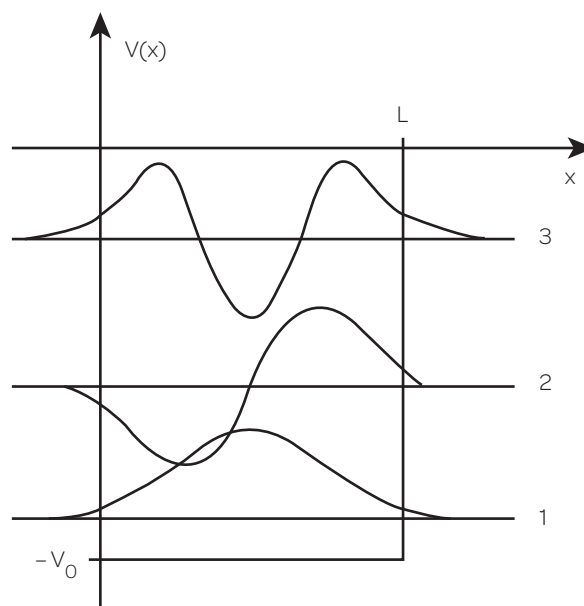
Matematicamente, a solução desse problema não é tão simples como no caso do poço infinito. Portanto, vamos analisá-la apenas de forma qualitativa. Considerando a equação de Schrödinger em uma dimensão, temos para a região no interior do poço:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -(E + V_0)\psi \quad (0 < x < L) \quad (1.34)$$

Em que  $(E + V_0) > 0$ , pois, por suposição,  $|E| < V_0$ . Assim, a Equação 1.34 é similar à 1.21 e, portanto, de forma análoga ao caso do poço infinito, as soluções no interior do poço são funções oscilantes.

Fora do poço, ou seja, para  $x < 0$  ou  $x > L$ , encontramos uma situação nova, pois o potencial é nulo, mas a energia da partícula é negativa. Assim, a equação de Schrödinger fica:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = |E|\psi \quad (x < 0 \text{ e } x > L) \quad (1.35)$$



**Figura 1.13** – Poço de potencial finito unidimensional de profundidade  $V_0$  e largura  $L$ , mostrando as funções de onda de três estados permitidos. Note que há penetração da função de onda no interior das paredes do poço.

As soluções da Equação 1.35 são exponenciais crescentes ou decrescentes. Aplicando-se as condições de contorno de continuidade da função de onda e de sua derivada e considerando-se que, muito longe do poço, a função de onda deve tender a zero, têm-se soluções como as ilustradas na Figura 1.13 para os estados de energia de  $n = 1$  até  $n = 3$ .

Note que a função de onda penetra no interior das paredes do poço, ainda que a energia da partícula seja menor que o valor do potencial nessas regiões. Este é um fenômeno puramente quântico, que seria proibido para a partícula do ponto de vista da física clássica. O poço finito apresenta um número limitado de estados permitidos de energia, que depende de sua largura e profundidade. No caso ilustrado na Figura 1.13, de um elétron confinado em um poço com  $L = 1,0$  nm e  $V_0 = 10,0$  eV, existem apenas três estados de energia permitidos.

## NA PONTA DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

### Colorindo cristais

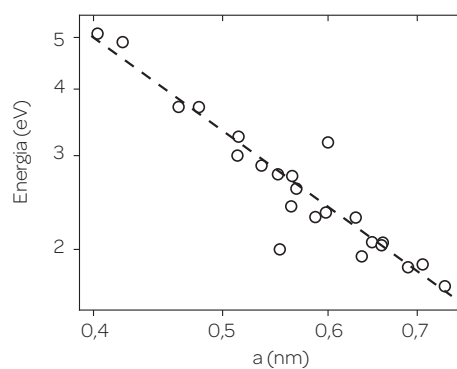
Sólidos formados por ligações químicas de forte caráter iônico são, em geral, isolantes e transparentes à luz visível (veja Capítulo 8). Este é o caso, por exemplo, dos halogene-

tos alcalinos (como, LiF, NaCl, KBr etc.), dos halogenetos de metais alcalinos terrosos ( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $MgCl_2$  etc.) e de diversos óxidos ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  etc.). No entanto, a presença de defeitos ou imperfeições na estrutura cristalina desses sólidos resulta na absorção de luz em certos comprimentos de onda, e, por esse motivo, esses defeitos são, de maneira geral, denominados de *centros de cor*. Os centros de cor podem ser simples defeitos cristalográficos, como também podem estar associados à presença de átomos de impurezas no interior do sólido.

O tipo mais simples e bem conhecido de centro de cor é o chamado *centro F*, que se forma quando a uma vacância (ou lacuna) aniônica da rede cristalina aprisiona um elétron. No interior do poço de potencial finito tridimensional formado pelos íons vizinhos da rede, o elétron pode ocupar estados discretos de energia, de forma análoga ao apresentado na Figura 1.13. Assim, quando luz incide sobre o cristal, o elétron poderá sofrer uma transição entre o estado fundamental e um estado excitado, absorvendo um fóton com energia igual à diferença entre esses dois estados e resultando em um pico de absorção óptica centrado em um comprimento de onda bem determinado (veja Exercício 33). Por esse motivo, os cristais iônicos, que normalmente são transparentes em toda a faixa do espectro de luz visível, quando possuem centros F em sua estrutura passam a apresentar uma certa coloração. A denominação desses defeitos (ou centros) pela letra F tem origem na palavra *farbe*, que, em alemão, significa “cor”. A Figura 1.14a mostra as diferentes colorações adquiridas por cristais dos halogenetos alcalinos NaCl, KCl e KBr contendo centros F.



(a)



(b)

**Figura 1.14** – a) cristais de NaCl, KCl e KBr contendo centros F (imagem reproduzida de University of Wisconsin Materials Research Science and Engineering Center, Interdisciplinary Education Group); e b) energia do pico de absorção óptica de centros F em função do parâmetro de rede em escala log-log para diversos halogenetos alcalinos, alguns óxidos e sulfetos com estrutura cúbica do NaCl. A linha tracejada corresponde a uma lei de potência de expoente aproximadamente igual a  $-1,80$ .

Fonte: Popov, 2010.

A equação que relaciona a energia do pico de absorção óptica dos centros F com o inverso do parâmetro de rede do cristal de halogeneto alcalino é a chamada relação de Mollwo-Ivey:

$$E = \frac{C}{a^m} \quad (1.36)$$

Em que  $a$  é o parâmetro de rede do cristal;  $m$  é um expoente próximo, mas não exatamente igual a 2,0; e  $C$  é uma constante. A Figura 1.14b mostra um gráfico log-log da energia do pico de absorção óptica de centros F em diversos halogenetos alcalinos, alguns óxidos e sulfetos com a estrutura cristalina cúbica do NaCl em função do parâmetro de rede do cristal correspondente. Nota-se que essa energia varia inversamente ao parâmetro de rede, ou seja, inversamente às dimensões do poço de potencial que aprisiona o elétron, em acordo qualitativo com a solução da equação de Schrödinger para o poço de potencial (veja Equação 1.31, por exemplo). Mais recentemente, observou-se que essa mesma relação também é válida para óxidos do tipo  $ABO_3$  (Popov, 2010).

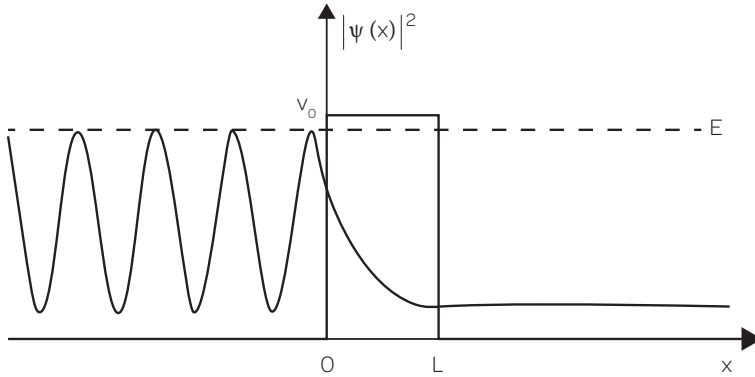
A incidência de radiação de alta energia (raios-X, por exemplo) é uma das formas mais simples e práticas de se produzirem vacâncias na rede cristalina em cristais iônicos e, conseqüentemente, centros de cor. Assim, cristais de halogenetos alcalinos podem ser utilizados como dosímetros, que são dispositivos utilizados para medir a dose de radiação. Nos halogenetos alcalinos a intensidade de absorção de luz em certos comprimentos de onda pode ser monitorada como uma medida da dose de radiação recebida. Um dos cristais utilizados com essa finalidade é o fluoreto de lítio (LiF), graças à sua grande durabilidade e à estabilidade dos centros de cor.<sup>10</sup> Outras aplicações interessantes dos centros de cor são a formação e o armazenamento de imagens radiográficas e a produção de gemas artificiais.

### 1.3.6.5 A barreira de potencial e o efeito túnel

Vamos apresentar agora, de forma muito breve, o caso de uma barreira de potencial de largura  $L$  e altura  $V_0$ , ilustrada na Figura 1.15, considerando apenas o caso em que a energia  $E$  da partícula é menor que a altura da barreira  $V_0$ . Nesse caso, temos de resolver a equação de Schrödinger em três regiões distintas: nas duas regiões à esquerda e à direita da barreira,  $V = 0$ , e, portanto, a equação de Schrödinger é análoga ao caso da partícula livre, com soluções bem-descritas por funções exponenciais complexas (veja Equação 1.22). No interior da barreira,  $V = V_0 > E$  e, portanto, a situação é análoga à penetração da função de onda nas paredes do poço finito, ou seja, as soluções da

<sup>10</sup> Veja, por exemplo, Inorganic crystal based composite material high dose dosimeter and method of using same, Patent US 6249004B1.

equação de onda são funções exponenciais crescentes ou decrescentes. Supondo, como condição inicial, que a partícula incide sobre a barreira proveniente de  $x = -\infty$ , deve-se considerar também a possibilidade de reflexão da função de onda e aplicar as condições de contorno nas duas interfaces existentes. Para mais detalhes da solução desse problema, o leitor interessado deve consultar o livro citado de Eisberg e Resnick.



**Figura 1.15** – Barreira de potencial de largura  $L$  e altura  $V_0$ , mostrando a função densidade de probabilidade  $|\psi(x)|^2$  para uma partícula que se propaga da esquerda para a direita com energia  $E < V_0$ . Note que a partícula pode atravessar a barreira, no chamado efeito túnel ou tunelamento.

A Figura 1.15 ilustra o comportamento da função densidade de probabilidade  $|\psi(x)|^2$  após a aplicação das condições de contorno. Essa solução mostra que, mesmo sendo a energia da partícula menor que a altura da barreira, existe uma certa probabilidade de a partícula atravessá-la. Esse efeito, chamado de efeito túnel ou *tunelamento*, não tem paralelo na física clássica e é a base de importantes fenômenos físicos, como o decaimento radioativo e a emissão eletrônica de campo, e de aplicações tecnológicas, como o diodo túnel e o microscópio de tunelamento (veja nota “Átomos no fim do túnel”). A probabilidade de uma partícula atravessar a barreira de potencial é dada pelo chamado *coeficiente de transmissão da barreira*, calculado como a razão entre o módulo ao quadrado da função de onda transmitida e a incidente; é uma função que cai exponencialmente com a largura da barreira  $L$  (veja Exercício 35).

## NA PONTA DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

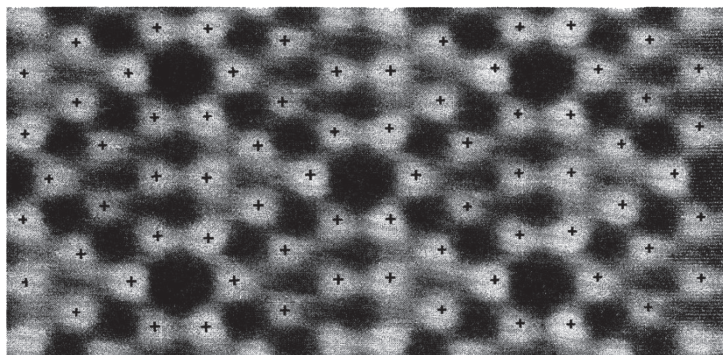
### Átomos no fim do túnel

Uma aplicação muito interessante do efeito de tunelamento quântico é a técnica de microscopia de tunelamento e varredura ou simplesmente STM (do inglês, *scanning*



*tunneling microscopy*). Nessa técnica, uma agulha muito fina é mantida muito próxima à superfície de uma amostra condutora, a uma distância da ordem ou menor que 1 nanometro. Caso uma certa tensão seja aplicada entre a agulha e a amostra, elétrons poderão “saltar” de uma para outra, por efeito túnel, fazendo com que haja passagem de corrente elétrica sem que exista um contato físico real entre as duas partes. Como a probabilidade de tunelamento depende exponencialmente da largura da barreira, essa corrente é fortemente dependente da distância entre a agulha e a superfície da amostra. Dessa forma, se a agulha (ou a amostra) for movimentada, a existência de relevo na superfície da amostra leva a alterações na distância entre ambas, resultando em grandes variações na corrente de tunelamento. Assim, esse fenômeno pode ser utilizado para mapear a superfície, permitindo a formação de imagens à medida que a agulha varre a superfície da amostra.

A técnica STM permite a obtenção de imagens com resolução atômica. Na prática, a resolução lateral dessa técnica é da ordem de 0,1 nm, enquanto a resolução vertical se situa na faixa de 0,01 nm. Essa técnica também possibilita movimentar átomos sobre uma superfície, permitindo a construção de estruturas, como o “curral quântico” mostrado na Figura 1.10 e muitas outras. Microscópios STM são, na atualidade, largamente comercializados e estão disponíveis em inúmeros laboratórios ao redor do mundo. O desenvolvimento do microscópio STM rendeu aos físicos G. Binnig e H. Rohrer o Prêmio Nobel de Física de 1986, junto com E. Ruska, inventor do microscópio eletrônico. A Figura 1.16 mostra uma imagem da superfície (111) de uma amostra de silício obtida por Binnig e Rohrer no início da década de 1980, na qual se pode evidenciar claramente a estrutura atômica da superfície do material.



**Figura 1.16** – Micrografia obtida por microscopia de tunelamento e varredura (STM) da superfície (111) de silício, onde se pode visualizar claramente a estrutura atômica da superfície deste semicondutor, evidenciando a alta resolução desta técnica.

Fonte: Binnig, 1983.

Finalmente, na terceira e última parte deste Capítulo, apresentaremos alguns conceitos básicos da física estatística que serão úteis ao longo deste livro.

## 1.4 ELEMENTOS DE FÍSICA ESTATÍSTICA

Em muitos problemas da física, seja clássica ou quântica, estamos interessados em obter o comportamento das partículas em função do tempo, como suas trajetórias. Caso essas partículas interajam entre si, como em uma colisão, as forças associadas a essa interação alterarão as suas trajetórias de forma previsível. Em um sistema quântico, embora não se possa definir uma trajetória, as funções de onda das partículas podem ser obtidas como função da posição e do tempo. Esses problemas podem ser satisfatoriamente resolvidos de forma exata ou com o auxílio de métodos analíticos ou numéricos aproximados quando os sistemas considerados contêm um número pequeno de partículas. No entanto, como lidar com sistemas contendo um número de partículas extremamente grande, como no caso de gases, líquidos ou sólidos?

A física estatística é o ramo da física que lida com sistemas nos quais o número de partículas é muito grande. No caso de um gás ideal, por exemplo, existem cerca de  $10^{19}$  a  $10^{20}$  átomos ou moléculas por centímetro cúbico em temperatura e pressão ambientes. Em sólidos ou líquidos, esse número é consideravelmente maior, cerca de  $10^{22}$  a  $10^{23}$  partículas por centímetro cúbico, dependendo do caso. Quando estudamos sistemas como esses, entretanto, não estamos interessados em conhecer o comportamento individual de cada uma de suas partículas. Essa informação, além de impossível de ser obtida, é irrelevante. Via de regra, o que se quer saber são as propriedades coletivas ou macroscópicas do sistema de muitas partículas. Conforme veremos adiante, as ferramentas da física estatística permitem obter essas quantidades por meio de tratamentos estatísticos, sendo possível calcular as propriedades do sistema de partículas sem que haja necessidade do conhecimento detalhado do comportamento de suas partículas individuais.

Vejam os caso de um gás ideal no equilíbrio termodinâmico, por exemplo. Para resolver um problema como esse, a física estatística utiliza funções de distribuição de probabilidade para calcular os valores médios das quantidades físicas do sistema (a velocidade das moléculas do gás, por exemplo), permitindo a obtenção de suas propriedades macroscópicas (como a pressão do gás), sem que para isso seja necessário conhecer o comportamento microscópico de cada uma de suas partículas (por exemplo, suas trajetórias). Ao introduzir-se o conceito de probabilidade, entretanto, não se quer sugerir que as partículas do sistema se comportam de forma randômica ou aleatória, uma vez que estas obedecem a leis físicas bem definidas. Esse fato reflete simplesmente nosso desconhecimento ou nossa incapacidade de obter as propriedades individuais de cada uma das partículas do sistema.

Consideremos, agora, um sistema de  $N$  partículas idênticas entre si, tal que  $N$  é um número muito grande ( $N \gg 1$ ), e seja  $E$  a energia total do sistema. Deseja-se saber como a energia é distribuída entre as partículas desse sistema. Considerando um estado de uma partícula como designado pelo par de valores de momento e energia (ou, de forma equivalente, de posição e velocidade), basta computar todas as distribuições possíveis das  $N$  partículas pelos seus estados possíveis, para se obter a distribuição da energia.

Na obtenção das possíveis distribuições das partículas pelos seus estados, duas questões fundamentais se colocam.

A primeira delas se refere à distinguibilidade das partículas. Deve-se perguntar o que acontece quando se faz uma permuta de duas partículas idênticas entre seus estados. Caso essa troca leve a um novo estado do sistema, as partículas são ditas distinguíveis; do contrário, são indistinguíveis. Nos sistemas clássicos as partículas são distinguíveis, ou seja, é sempre possível identificar as partículas, mesmo que elas interajam entre si, como numa colisão, uma vez que suas trajetórias podem ser seguidas. Nos sistemas quânticos, por outro lado, a natureza ondulatória das partículas e a possibilidade de superposição de suas funções de onda impedem que as partículas possam ser identificadas e, por isso, devem ser consideradas como indistinguíveis.

A segunda questão fundamental que se coloca refere-se ao número de estados acessíveis do sistema. Supondo que  $G$  seja o número de estados do sistema que podem ser ocupados por  $N$  partículas, cabe a pergunta: quantas partículas podem ocupar um determinado estado? A resposta a essa questão depende das características do sistema e da natureza de suas partículas.

Caso o sistema considerado seja tal que o número de estados acessíveis se apresente muito maior que o número de partículas, isto é,  $G \gg N$ , teremos uma grande disponibilidade de estados, e as partículas poderão se distribuir por esses estados de forma independente umas das outras, pois a chance de as partículas se encontrarem no mesmo estado e interagirem entre si é muito pequena. Assim, sua natureza não será um fator relevante. Nesse caso, o sistema é dito não degenerado, pode ser tratado pela termodinâmica clássica e a função de distribuição utilizada é a função de Maxwell-Boltzmann.

Caso o número de estados acessíveis seja da mesma ordem do número de partículas, ou seja,  $G \approx N$ , o sistema é dito degenerado, ou seja, a chance de as partículas se encontrarem no mesmo estado e interagirem entre si é grande. Assim, a ocupação dos estados dependerá da natureza das partículas. Portanto, o sistema deve ser tratado pela termodinâmica quântica, e a função de distribuição a ser utilizada é uma das funções de distribuição quânticas. Existem duas possibilidades:

- a) quando não há restrição à ocupação de um estado por mais de uma partícula. Esse é o caso de partículas com *spin* nulo ou inteiro (zero, 1, 2 etc.), como fó-

tons e átomos de hélio. Essas partículas obedecem à função de distribuição de Bose-Einstein e, por este motivo, são conhecidas como *bósons*;

- b) quando as partículas devem obedecer a uma restrição à ocupação dos estados por mais de uma partícula (o chamado princípio de exclusão de Pauli). Essas partículas, chamadas *férmions*, são aquelas com valor de spin semi-inteiro ( $1/2, 3/2, 5/2$  etc.), como elétrons ou prótons. Nesse caso, é utilizada a função de distribuição de Fermi-Dirac.

As funções de distribuição de probabilidade, sejam clássica ou quânticas, são funções de densidade de probabilidade, conforme definimos anteriormente (veja Nota 1.1). A seguir, analisaremos em detalhe o comportamento de cada uma destas funções.

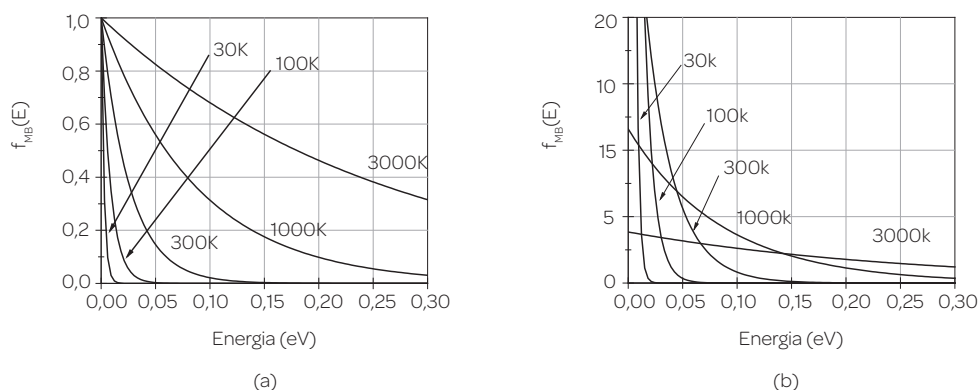
### 1.4.1 A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Segundo a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, em um sistema clássico de muitas partículas, em equilíbrio térmico a temperatura  $T$ , a probabilidade de uma partícula possuir energia entre  $E$  e  $E + dE$  é dada por:

$$f_{MB}(E) = A \exp(-E / k_B T) \quad (1.37)$$

Em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $A$  é uma constante de normalização a ser determinada.

A Figura 1.17a apresenta os gráficos da distribuição de Boltzmann *versus* energia para diferentes valores da temperatura. Note que essa distribuição se caracteriza simplesmente por uma exponencial decrescente que cai por um fator  $1/e$  para cada incremento de  $k_B T$  na energia.



**Figura 1.17** – Função de distribuição de Boltzmann *versus* energia para diferentes valores de temperatura: 30K, 100K, 300K, 1.000K e 3.000K: (a) curvas não normalizadas e (b) curvas normalizadas.

Aplicando-se a condição de normalização (Equação 1.16), é simples se obter o valor da constante de normalização  $A = 1/k_B T$ . A Figura 1.17b mostra os gráficos da distribuição de Boltzmann normalizada em função da energia para diferentes valores da temperatura. Nesse gráfico, fica claro que, à medida que a temperatura diminui, as partículas tendem a se acumular nos estados de menor energia, de forma que, quando a temperatura tende ao zero absoluto, as partículas gradualmente tendem a se acumular no estado de energia nula. Para altas temperaturas, por outro lado, as partículas passam a ocupar estados de energia cada vez maiores, de maneira progressivamente homogênea. Para obtenção da constante de normalização, veja o Exercício 1.7.38.

**Exemplo 1.4:** utilizando a função de distribuição de Boltzmann, obtenha como varia a densidade de um gás ideal em equilíbrio a temperatura  $T$  com a altura  $h$  na presença do campo gravitacional.

Neste caso a energia total das moléculas do gás é dada pela soma da energia cinética com a energia potencial gravitacional:

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgh$$

onde  $m$  é a massa das moléculas do gás. Assim, utilizando a Equação 1.37:

$$f_{MB} = A \exp\left(-p^2 / 2mk_B T\right) \exp\left(-mgh / k_B T\right)$$

Assim, integrando sobre todos os valores possíveis do momento  $p$ :

$$f_{MB}(h) = A' \exp\left(-mgh / k_B T\right)$$

Onde  $A'$  é uma constante a ser determinada. Dessa forma, pode-se obter a densidade do gás em função da altura:

$$n(h) = n(0) \exp\left(-mgh / k_B T\right)$$

Uma expressão análoga também vale para a pressão do gás.

**Exemplo 1.5:** obtenha uma estimativa da pressão atmosférica em função da altitude, supondo o ar composto exclusivamente por moléculas de nitrogênio, em equilíbrio térmico a temperatura  $T = 15^\circ\text{C}$ .

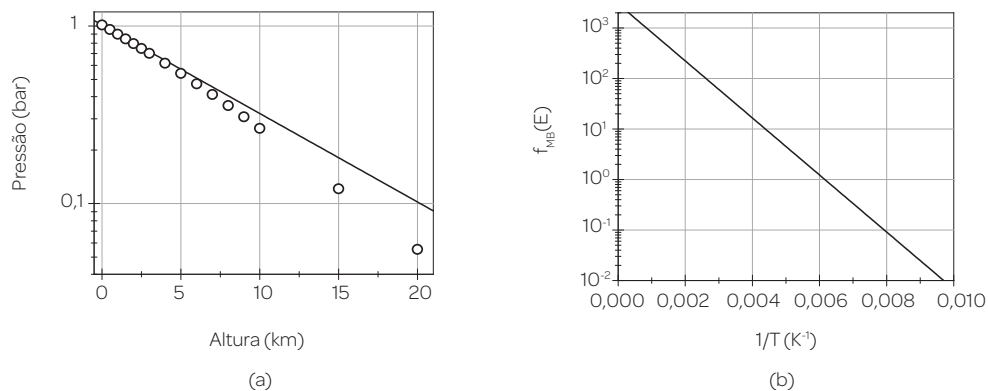
$$P(h) = P(0) \exp(-mgh / k_B T) = P(0) \exp\left(\frac{-28 \times 10^{-3} \times 9,81}{6,02 \times 10^{23} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 288} h\right)$$

Fazendo  $P(0) = P_{atm} = 1,013$  bar, resulta para  $h = 3.000$  m, por exemplo:

$$P(3000) = P_{atm} \exp(-mgh / k_B T) = 1,013 \exp\left(\frac{-28 \times 10^{-3} \times 9,81 \times 3000}{6,02 \times 10^{23} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 288}\right)$$

$$P(3000) = 0,718 \text{ bar}$$

Para  $h = 8.850$  m (altura do Monte Everest), obteríamos  $P(8.850) = 0,367$  bar. Esses valores estão um pouco acima (3% e 8%, respectivamente) dos valores tabelados. A Figura 1.18a mostra uma comparação entre os valores obtidos para a pressão atmosférica em função da altitude a partir da equação obtida e os valores tabelados da pressão atmosférica padrão a  $T = 15$  °C. O bom acordo entre esse modelo pouco realista e os valores tabelados é surpreendente.



**Figura 1.18** – (a) pressão atmosférica em função da altitude em escala semilog, calculada a partir da equação da distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann, Exemplo 1.5 (linha cheia). Os pontos correspondem aos valores da pressão atmosférica padrão a  $T = 15$  °C = 288,15 K (Gray, 1972); e (b) gráfico semilog da função de Maxwell-Boltzmann em função do inverso da temperatura.

A dependência da função de Boltzmann com a temperatura é típica de um grande número de situações encontradas na ciência dos materiais. Os processos que apresentam esse tipo de comportamento são ditos processos termicamente ativados. A Figura 1.18b

mostra que um gráfico em escala semilog de  $f_{MB}(E)$  em função do inverso da temperatura apresenta uma dependência linear. O coeficiente angular da reta permite determinar a chamada *energia de ativação* do processo, que, no presente caso, é simplesmente a energia  $E$  na Equação 1.37. Esse tipo de dependência na temperatura é conhecida como lei de Arrhenius.

De um ponto de vista mais formal (veja Seção 1.4.4, adiante), a constante  $A$  pode ser reescrita como  $e^\mu$ , e a distribuição de Boltzmann assume uma forma modificada:

$$f_{MB}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (1.38)$$

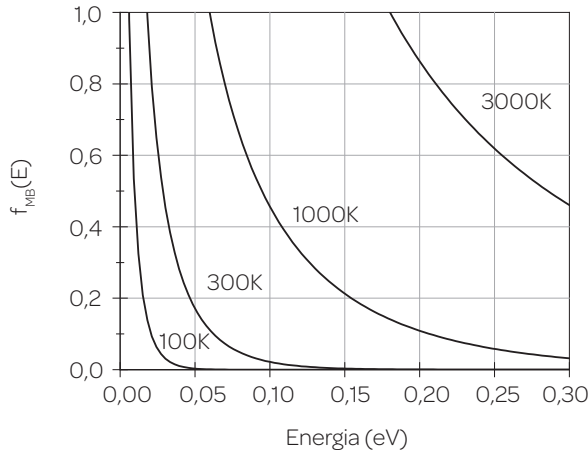
Em que o potencial químico  $\mu$  é, em geral, função da temperatura.

### 1.4.2 A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE BOSE-EINSTEIN

A distribuição de Bose-Einstein determina que a probabilidade de uma partícula ocupar um estado de energia entre  $E$  e  $E + dE$  é dada por:

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (1.39)$$

Como no caso anterior,  $\mu$  deve ser determinado pela condição de normalização.



**Figura 1.19** – Função de distribuição de Bose-Einstein em função da energia para diferentes valores de temperatura: 100K, 300K, 1.000K e 3.000K. As curvas não estão normalizadas. Para  $E \gg k_B T$ , essa distribuição se aproxima da forma exponencial da distribuição de Boltzmann, mas, para  $E \ll k_B T$ , excede os valores dados pela função de Boltzmann, tendendo a infinito quando a energia vai a zero.

Note que, para energias pequenas comparadas com  $k_B T$ , o número de partículas por estado quântico da distribuição de Bose é maior que o número equivalente previsto pela distribuição de Boltzmann. Isso é resultado da presença do termo  $-1$  no denominador da distribuição de Bose, que também faz a probabilidade tender a infinito quando a energia tende a zero. Em outras palavras, as partículas que obedecem à estatística de Bose-Einstein, chamadas *bósons*, têm maior tendência a ocuparem os estados de mais baixa energia. Para energias grandes em comparação com  $k_B T$ , entretanto, essa distribuição se aproxima do comportamento exponencial característico da distribuição clássica de Boltzmann, já que, nessa condição a exponencial na equação apresentada supera o termo  $-1$ , que pode ser desprezado. Nessa situação, o número médio de partículas por estado quântico é muito menor do que a unidade.

A Figura 1.19 mostra os gráficos da distribuição de Bose *versus* energia para diferentes valores da temperatura. Escolheu-se  $\mu = 0$  em todos os casos, de forma que as curvas não estão normalizadas.

## NA PONTA DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

Subindo pelas paredes, superfluidos e supersólidos!

O *spin* nuclear dos átomos de hélio ( $\text{He}^4$ ) é nulo e, portanto, quando resfriados a temperaturas muito baixas, esses átomos se comportam como bósons, acumulando-se nos estados de energia mais baixa, conforme previsto pela estatística de Bose-Einstein (veja Figura 1.19). Ao ser resfriado e atingir a temperatura de 4,2 K, o hélio gasoso torna-se líquido, o que não representa surpresa alguma. No entanto, caso a temperatura continue sendo baixada, um fenômeno muito interessante ocorre abaixo da temperatura crítica de 2,17 K, o chamado *ponto lambda*. Uma vez que o hélio líquido já se encontra no estado de mais baixa energia, torna-se virtualmente impossível reduzir mais a energia dos seus átomos, e, conseqüentemente, o líquido não pode perder energia, nem mesmo por fricção. Nessa condição, o hélio líquido apresenta viscosidade nula, dentre outras propriedades incomuns, e por esse motivo é denominado de *superfluido*.

Uma vez que apresenta viscosidade nula, o hélio superfluido é capaz de escoar verticalmente para cima, contra a força da gravidade, subindo nas paredes de um recipiente sob a ação apenas da capilaridade. O superfluido pode ainda de escapar de um recipiente aparentemente hermético, fluindo através de furos microscópicos. Uma demonstração interessante da superfluidez, que pode ser facilmente realizada, é o chamado “efeito chafariz”, no qual o hélio líquido esguicha forte, espontaneamente, através de um tubo estreito colocado em seu interior.

O hélio superfluido é considerado como uma segunda fase do hélio líquido, em contrapartida ao hélio líquido normal. Outras de suas propriedades interessantes são



uma condutividade térmica que chega a ser cerca de 30 vezes maior que a do cobre, ou seja, cerca de um milhão de vezes maior que a do hélio normal; e a grande velocidade de propagação de ondas em seu interior, dentre outras características incomuns. A superfluidez foi descoberta por P. Kapitsa, J. F. Allen e D. Misener em 1937. Kapitsa recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1978 por suas contribuições à física de baixas temperaturas.

O fenômeno em que os átomos de um gás a temperaturas extremamente baixas condensam no estado de mais baixa energia, conhecido por condensação de Bose-Einstein, foi previsto teoricamente por volta de 1925 e observado pela primeira vez em 1995 com átomos de rubídio a uma temperatura de  $0,17 \times 10^{-6}$  K. A transição do hélio líquido em hélio superfluido não é estritamente uma condensação de Bose-Einstein, uma vez que a temperaturas acima da transição o hélio já se encontra no estado líquido, com seus átomos interagindo entre si.

Recentemente, cientistas observaram evidências experimentais do fenômeno da superfluidez no estado sólido.<sup>11</sup> Nesse fenômeno, descoberto para o hélio  $\text{He}^4$  a temperaturas de cerca de 0,2 K, uma parte do sólido flui sem resistência, enquanto ainda conserva sua estrutura cristalina, o que significa se comportar ao mesmo tempo como sólido e como superfluido. A explicação para esse fenômeno, que já havia sido previsto teoricamente desde o final da década de 1960, ainda divide a opinião dos cientistas e é objeto de intensa pesquisa científica. O sólido que apresenta esse tipo de comportamento recebeu o nome de *supersólido*.

### 1.4.3 A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE FERMI-DIRAC

Segundo a distribuição de Fermi-Dirac, a probabilidade de uma partícula ocupar um estado de energia entre  $E$  e  $E + dE$  é dada por:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (1.40)$$

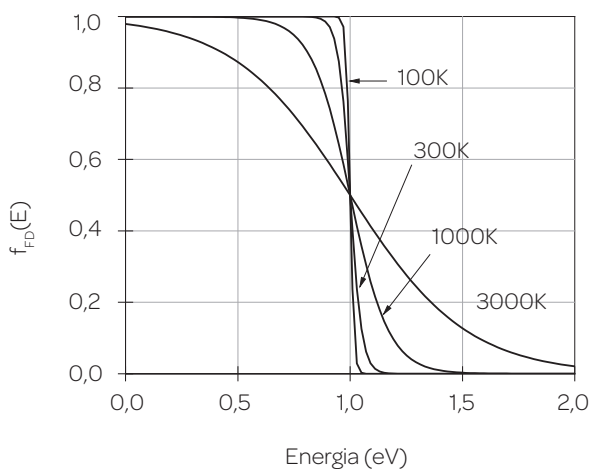
Em que, nesse caso,  $\mu$  foi substituído pela chamada energia de Fermi,  $E_F$ .

Para  $T = 0$ , a distribuição de Fermi fornece  $f_{FD}(E) = 1$  para todos estados com energia abaixo de  $E_F$ , e  $f_{FD}(E) = 0$  para todos os estados com energia acima de  $E_F$ . Assim, para  $T = 0$ , o estado de mais baixa energia para o conjunto das  $N$  partículas é obtido preenchendo-se todos os estados, a começar de  $E = 0$ , colocando-se um férmion em cada estado quântico, com energias sucessivamente maiores, até que o último férmion

<sup>11</sup> Veja, por exemplo: Kim, 2004; Prokofiev, 2007.

seja colocado no estado de mais alta energia, ou seja,  $E = E_F$ . Acima de  $E_F$ , todos estados estarão desocupados. Esse comportamento minimiza a energia total do sistema no zero absoluto, respeitando a restrição imposta pela mecânica quântica de que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Essa restrição, que nada mais é que o conhecido *princípio de exclusão de Pauli*, é a responsável pelo comportamento distinto dessa função de distribuição em comparação aos casos anteriores, nos quais não há restrição quanto à múltipla ocupação dos estados.

A Figura 1.20 mostra os gráficos da função de distribuição de Fermi em função da energia com  $E_F = 1,0$  eV para diferentes valores de temperatura. Neste caso, para estados quânticos com  $E \ll E_F$ , o termo exponencial na Equação 1.40 é essencialmente zero a baixas temperaturas e  $f_{FD}(E) = 1$ . Para estados com  $E \gg E_F$ , o termo exponencial domina o denominador a baixas temperaturas, e a distribuição de Fermi se aproxima de uma exponencial decrescente, tendendo a zero. A variação da função ocorre em torno  $E_F$  e torna-se mais e mais gradual à medida que aumenta a temperatura.



**Figura 1.20** – Função de distribuição de Fermi versus energia com  $E_F = 1,0$  eV para diferentes valores da temperatura: 100K, 300K, 1.000K e 3.000K. A variação da função, que ocorre numa região de largura da ordem de algumas vezes o valor de  $k_B T$  em torno  $E_F$ , se torna mais gradual à medida que aumenta a temperatura.

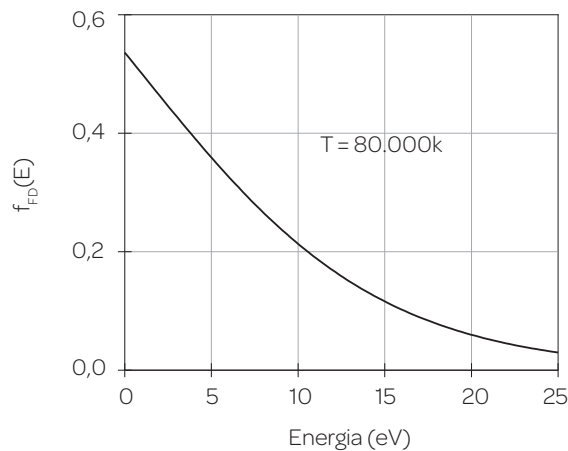
Para temperaturas relativamente baixas,  $E_F$  se situa aproximadamente à mesma energia independentemente da temperatura. Isso ocorre porque a energia térmica do sistema é gasta na promoção de alguns dos férmions dos estados numa faixa estreita ligeiramente abaixo de  $E_F$  para os estados com energia um pouco acima dessa energia. As mudanças de ocupação dos estados estão restritas a uma região de largura da ordem de algumas vezes o valor de  $k_B T$  em torno de  $E_F$ , uma vez que  $k_B T$  é uma medida da energia térmica

disponível por partícula do sistema. Para temperaturas baixas, a redução na ocupação dos estados abaixo de  $E_F$  é compensada pelo aumento da população acima dessa energia, de forma que  $E_F$  praticamente não se altera, conforme pode ser visto pela simetria das curvas apresentadas na figura 1.20 em torno de  $E_F$ .

Para temperaturas mais altas, entretanto, o comportamento da função de Fermi-Dirac se altera substancialmente, passando a comportar-se de uma forma monotonicamente decrescente e, para temperaturas muito altas, aproxima-se de uma exponencial decrescente, conforme mostra a Figura 1.21. Nessa situação a energia de Fermi começa a deslocar-se para energias menores, uma vez que o comportamento descrito deixa de ocorrer. Nessas condições, o deslocamento do nível de Fermi com a temperatura pode ser dado aproximadamente pela equação:

$$E_F(T) \cong E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (1.41)$$

Em que  $T_F = E_F / k_B$  é a chamada temperatura de Fermi.



**Figura 1.21** – Distribuição de Fermi em função da energia para  $T = 80.000K$ .

A distribuição de Fermi também pode ser escrita na forma modificada, bastando para isto fazer  $\mu = -E_F / k_B T$ :

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.42)$$

**Exemplo 1.6:** a energia de Fermi dos elétrons livres no cobre é de 7,0 eV (veja Capítulo 4). Utilizando a expressão para a estatística de Fermi-Dirac (Equação 1.40), obtenha a probabilidade de encontrar um elétron com energia igual a 7,1 eV à temperatura ambiente ( $T = 300$  K). Faça o mesmo para a temperatura de nitrogênio líquido ( $T = 77$  K).

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \left[ \exp\left(\frac{0,1 \times 1,6 \times 10^{-19}}{1,38 \times 10^{-23} \times 300}\right) + 1 \right]^{-1} = 0,0205$$

Ou seja, à temperatura ambiente, a probabilidade é de cerca de 2%.

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \left[ \exp\left(\frac{0,1 \times 1,6 \times 10^{-19}}{1,38 \times 10^{-23} \times 77}\right) + 1 \right]^{-1} = 2,89 \times 10^{-7}$$

Ou seja, à temperatura nitrogênio líquido esta probabilidade cai cerca de 5 ordens de grandeza em relação à temperatura ambiente.

**Exemplo 1.7:** Calcule o deslocamento da energia de Fermi do cobre quando a temperatura é aumentada de  $T = 0$  K para  $T = 300$  K.

$$E_F(T) \cong E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \Rightarrow \Delta E_F(T) = E_F(0) - E_F(T) \cong E_F(0) \left[ \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] = \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 E_F(0)}$$

A energia de Fermi no cobre a  $T = 0$  K é 7,0 eV; assim, para se obter a variação de  $E_F$  em elétron-volts:

$$\Delta E_F \cong \frac{\pi^2 \times (1,38 \times 10^{-23})^2 \times 300^2}{12 \times 7,0 \times (1,6 \times 10^{-19})^2} = 7,87 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

#### 1.4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA

A comparação entre as expressões das funções de distribuição escritas nas formas modificadas evidencia interessantes semelhanças e diferenças entre essas três estatísticas.

A Tabela 1.1 sumariza as três funções de distribuição e suas principais características, algumas das quais devem ser ressaltadas.

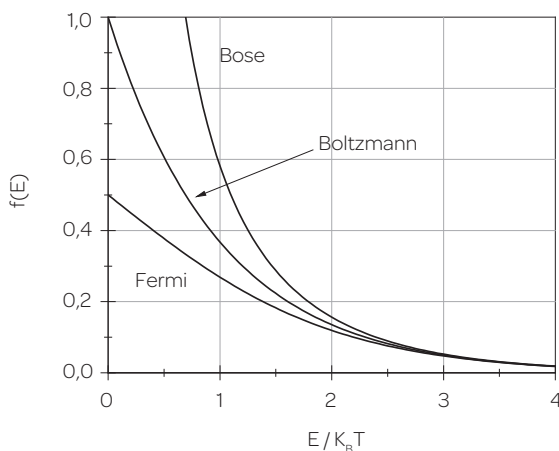
A baixas energias ( $E \ll k_B T$ ), quando o número médio de partículas por estado é próximo a 1, a distribuição clássica prevê uma probabilidade considerável de haver mais de uma partícula por estado; portanto, as distribuições quânticas diferem da distribuição clássica, sendo os valores fornecidos pela função de Fermi sempre menores, e pela distribuição de Bose, sempre maiores que os da função de Boltzmann. Para altas energias ( $E \gg k_B T$ ), quando o número médio de partículas por estado previsto pela distribuição de Boltzmann é muito menor que a unidade, os efeitos da indistinguibilidade das partículas terão pouca chance de manifestar-se, porque há pouca chance de duas partículas ocuparem o mesmo estado. Assim, as distribuições quânticas se confundem com a distribuição clássica. No caso da distribuição de Fermi, isso é válido somente para temperaturas altas, ou seja, da ordem ou maior que  $T_p$ , pois, para temperaturas mais baixas, a função de Fermi-Dirac assume um comportamento totalmente distinto das outras funções de distribuição (veja Figura 1.20).

**Tabela 1.1** – Comparação entre as principais características das três funções de distribuição

Funções de distribuição	Clássica		Quântica	
	Boltzmann	Bose	Fermi	
Forma usual	$A \exp(-E/k_B T)$	$\frac{1}{e^{\alpha} e^{(E/k_B T)} - 1}$	$\frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1}$	
Forma modificada	$\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T}}$	$\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}$	$\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$	
Características básicas	Aplica-se a partículas distinguíveis	Aplica-se a partículas indistinguíveis que não obedecem ao princípio de exclusão	Aplica-se a partículas indistinguíveis que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli	
Exemplos de sistemas	Partículas distinguíveis, ou aproximações das distribuições quânticas com $E \gg k_B T$	Bósons – partículas idênticas com <i>spin</i> inteiro ou nulo	Férmions – partículas idênticas com <i>spin</i> semi-inteiro	

Comportamento da função de distribuição versus $E / k_B T$	Exponencial	Para $E \gg k_B T$ , exponencial; para $E \ll k_B T$ , fica acima de Boltzmann	Para $E \gg k_B T$ , exponencial se $E \gg E_F$ ; se $E_F \gg k_B T$ , decresce abruptamente em torno de $E_F$ .
Exemplos de aplicação	Gases a qualquer temperatura; modos de vibração a temperatura constante.	Gás de fótons (radiação de corpo-negro); gás de fônons (capacidade térmica); hélio líquido	Gás de elétrons (calor específico eletrônico, potencial de contato, emissão termiônica)

Fonte: adaptado de Eisberg, 1979.



**Figura 1.22** – Comparação entre as distribuições de Boltzmann, Bose e Fermi. No caso desta última escolheu-se  $E_F / k_B T = 0,10$ . Note como as três curvas se confundem para  $E$  maior ou da ordem de  $3k_B T$ , aproximadamente.

As características descritas no parágrafo anterior podem ser observadas na Figura 1.22, que mostra gráficos das três funções de distribuição em função da razão  $E / k_B T$ . Para  $E / k_B T < 3$ , aproximadamente, os valores previstos pela distribuição clássica se aproximam de 1 e, logo, as distribuições quânticas diferem consideravelmente da distribuição clássica, com a distribuição de Bose sempre acima, e a de Fermi, sempre abaixo em relação à distribuição de Boltzmann. Para  $E / k_B T > 3$ , aproximadamente, quando a distribuição de Boltzmann nos fornece valores muito menores que a unidade, as três distribuições se confundem, pois é pequena a probabilidade de mais de uma partícula ocupar o mesmo estado.

Nas relações apresentadas, o parâmetro  $\mu$ , para uma dada temperatura e um dado sistema, pode ser determinado pela condição de normalização (Equação 1.16). De forma análoga, a uma certa temperatura,  $\mu$  pode ser determinado conhecendo-se o número total de partículas que o sistema contém e, neste caso,  $f(E)$  fornecerá o número de partículas com energia entre  $E$  e  $E + dE$ .

## LEITURAS COMPLEMENTARES

CARUSO, F.; OGURI, V. *Física moderna – Origens clássicas e fundamentos quânticos*. 2ª ed. São Paulo: LTC, 2016.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica – Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. São Paulo: LTC, 1979.

GRIFFITHS, D. J. *Introdução à mecânica quântica*. 2ª ed. São Paulo: Pearson, 2011.

PULLMAN, B. *The atom in the history of human thought*. Oxford: Oxford University Press, 1998.

SCHROEDER, D. V. *An Introduction to Thermal Physics*. Boston: Addison-Wesley, 1999.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. *Física Moderna*. 6ª ed. São Paulo: LTC, 2014.

## REFERÊNCIAS

ARNDT, M. *et al.*, *Nature* 401 (1999) 680.

BINNIG, G. *et al.* *Physical Review Letters* 50 (1983) 120.

CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. *Science* 262 (1993) 218.

DIMITROVA, T. L.; WEIS, A. *American Journal of Physics* 76 (2008) 137.

FEYNMAN, R. P. *Feynman lições de física*. Porto Alegre: Bookman, 2018.

GAPONIK, N. *et al.* *Small* 6 (2010) 1364.

GRAY, D. E. *American Institute of Physics Handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, 1972.

KIM, E.; CHAN, M. H.W. *Nature* 427 (2004) 225.

MILLIKAN, R. A. *Physical Review* 7 (1916) 355.

POPOV, A. I.; KOTOMIN, E. A.; MAIER, J. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3084.

PROKOFIEV, N. *Advances in Physics* 56 (2007) 381.

REED, M. A. *Scientific American* 268 (1993) 118.

TONOMURA, A.; ENDO, J.; MATSUDA, T. *American Journal of Physics* 57 (1989) 117.

## EXERCÍCIOS

1. Calcule o comprimento de onda e a frequência associados a um elétron acelerado até atingir os valores de energia cinética a seguir. Em seguida, faça o mesmo para um íon de argônio  $\text{Ar}^+$ . Compare seus valores de comprimento de onda com as dimensões de outros objetos conhecidos e os valores de frequência com as diferentes regiões do espectro eletromagnético (consulte a Figura 8.1):
  - a) 1 meV
  - b) 1 eV
  - c) 1 keV
  - d) 1 MeV
2. Calcule as energias dos fótons (em eV) associados à radiação eletromagnética com os seguintes comprimentos de onda:
  - a) 1 nm (raios X)
  - b) 100 nm (ultravioleta)
  - c) 400 nm (luz violeta)
  - d) 1  $\mu\text{m}$  (infravermelho)
  - e) 1 mm (micro-ondas)
  - f) 10 m (ondas de rádio)
3. Faça estimativas realistas para os valores de comprimento de onda e frequência das ondas associadas às situações a seguir e conclua sobre o sentido físico desses resultados.
  - a) Uma partícula de poeira flutuando no ar.
  - b) Uma bola de tênis após o saque de um jogador profissional.
  - c) Um caminhão trafegando em alta velocidade.
4.
  - a) Um determinado microscópio óptico trabalha com luz monocromática verde de comprimento de onda 520 nm. Calcule a frequência e a energia do fóton associado a essa radiação eletromagnética.
  - b) Um determinado microscópio eletrônico trabalha com um feixe de elétrons acelerado por uma diferença de potencial de 10 kV. Calcule o comprimento de onda e a frequência da onda associada a esses elétrons.
5. A densidade de energia emitida por um corpo negro em equilíbrio térmico à temperatura  $T$  em função do comprimento de onda é dada pela *lei de Planck*:

$$\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{(hc/\lambda k_B T)} - 1}$$



cujo gráfico se encontra na Figura 1.1. A partir dessa relação, mostre que o comprimento de onda  $\lambda_{max}$  no qual a energia emitida é máxima, varia de forma inversamente proporcional à temperatura (lei de deslocamento de Wien).

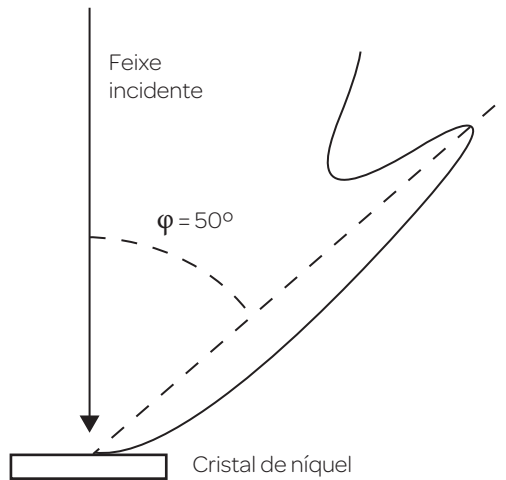
6. Utilizando o resultado obtido no exercício anterior, obtenha o comprimento de onda no qual o corpo humano emite a máxima intensidade de radiação.
7. Um fóton proveniente de uma fonte de luz monocromática amarela de comprimento de onda 590 nm é absorvido por um átomo de hidrogênio no estado  $n = 3$ , que se ioniza. Calcule a energia (em eV) e o comprimento de onda de De Broglie do elétron emitido após o processo de ionização.
8. Um elétron com velocidade igual a  $5,0 \times 10^6$  m/s é capturado por uma partícula alfa, formando um íon  $\text{He}^+$  em repouso no estado fundamental. Obtenha o comprimento de onda do fóton emitido nesse processo.
9. Mostre que a relação de De Broglie (Equação 1.6) também é válida para fótons, se admitirmos que o momento linear do fóton é dado por  $p = E/c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz.
10. Um experimento de efeito fotoelétrico é realizado com um eletrodo de magnésio (função trabalho,  $\phi = 3,68$  eV) sob incidência de luz ultravioleta de comprimento de onda 220 nm. Pede-se para calcular:
  - a) a frequência e a energia (em eV) dos fótons incidentes;
  - b) a energia cinética máxima dos elétrons emitidos;
  - c) o comprimento de onda de corte.
11. A tabela a seguir apresenta os dados originais obtidos por Millikan em seus experimentos de efeito fotoelétrico em 1916. Ele determinou a energia cinética máxima dos elétrons emitidos por um fotocátodo de sódio sob incidência de luz monocromática para diversos valores de comprimento de onda da luz incidente.

A partir desses dados, obtenha uma estimativa para a constante de Planck  $h$  e a função trabalho do sódio metálico. Determine também o comprimento de onda de corte acima do qual não há fotoemissão.

Comprimento de onda (nm)	$E_c$ (eV)
546,1	0,455
433,9	1,021
404,7	1,225
365,0	1,608
312,6	2,149
253,5	3,070

12. Uma lâmpada de vapor de sódio (lâmpada de cor amarelada comumente usada para iluminação pública, em túneis, monumentos etc.) de 100 W de potência emite luz de comprimento de onda 590 nm. Calcule o número de fótons emitidos por essa lâmpada por unidade de tempo, supondo que a eficiência da lâmpada seja de 90%.
13. Deduza as expressões para os raios das órbitas e as energias dos estados eletrônicos do átomo de Bohr (Equações 1.3 e 1.4).
14. De acordo com o segundo postulado de Bohr, um elétron excitado pode voltar ao estado fundamental emitindo um fóton de energia bem determinada (Equação 1.5).
- Calcule, utilizando o modelo do átomo de Bohr, os comprimentos de onda emitidos nas transições dos diversos estados excitados para o estado fundamental ( $n = 1$ ). Qual é o menor comprimento de onda emitido? E o maior?
  - Particularize seu resultado para a transição  $n = 2 \rightarrow n = 1$  dos átomos de hidrogênio ( $Z = 1$ ) e potássio ( $Z = 19$ ), e compare-o com os valores experimentais tabelados: hidrogênio  $\lambda = 121,6$  nm e potássio  $\lambda = 0,375$  nm. Discuta.
15. Mostre que no átomo de Bohr, o comprimento de onda do elétron no estado fundamental é  $\lambda = 2\pi a_0$ , onde  $a_0$  é o raio de Bohr.
16. Mostre que o postulado de Bohr de quantização do momento angular,  $L = mvr = n\hbar$ , em que  $n$  é um número quântico inteiro positivo e não nulo, é equivalente a supor que os elétrons nas órbitas formam ondas estacionárias, ou seja, que  $n\lambda = 2\pi r_n$ , em que  $\lambda$  é o comprimento de onda de De Broglie do elétron, e  $r_n$  são os raios das órbitas.
17. Utilizando o modelo atômico de Bohr, calcule a velocidade do elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

18. Suponha que um átomo de hidrogênio é colocado no interior de um sólido como o silício (permissividade  $\epsilon = 11,8 \epsilon_0$ ). Com base no modelo do átomo de Bohr, calcule o raio da órbita (em nm) e a energia do seu estado fundamental (em eV). Compare o resultado com os valores obtidos para o átomo de hidrogênio isolado no vácuo, discuta e conclua.
19. Em seu famoso experimento, Davisson e Germer incidiram um feixe de elétrons de energia 54 eV sobre a superfície de um cristal de níquel e observaram um máximo de difração a um ângulo  $\phi = 50^\circ$  (veja figura).
- Utilizando a condição de difração de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ , obtenha o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de elétrons, sabendo que o espaçamento interplanar do cristal de níquel é  $d = 0,215$  nm. Observação: note que  $\phi = 2\alpha$  e  $\theta = 90^\circ - \alpha$ .
  - Calcule o valor de  $\lambda$  utilizando a relação de De Broglie e compare seu resultado com o do item anterior.



20. Um vírus possui massa de  $7,6 \times 10^{-21}$  g e diâmetro de 28,0 nm. Se sua posição for determinada com precisão de 0,1 nm, qual será a menor incerteza na determinação da sua velocidade?
21. A lâmpada de vapor de sódio apresenta duas raias de emissão centradas em 589,00 nm e 595,59 nm. Sabendo que o tempo característico (tempo de vida) dessas transições é 20 ns, calcule a largura (incerteza) desses picos de emissão (em nm).
22. Estime a incerteza no momento linear de uma partícula cuja incerteza na posição é da ordem do seu comprimento de onda de De Broglie.

23. Mostre que, para uma partícula livre, o princípio da incerteza pode ser escrito como:  $\Delta x \Delta \lambda \geq \lambda^2 / 2\pi$ , em que  $\Delta x$  é a incerteza na posição da partícula, e  $\Delta \lambda$  é a incerteza no seu comprimento de onda.
24. Considere uma partícula de massa  $m$  situada no interior de um poço de potencial infinito unidimensional.
- Resolva a equação de Schrödinger e obtenha as funções de onda.
  - Aplice as condições de contorno do problema.
  - Obtenha a equação para as funções de onda  $\psi_n(x)$ .
  - Obtenha a constante de normalização das funções de onda.
25. a) Resolva a equação de Schrödinger para uma partícula aprisionada em um poço infinito unidimensional de largura  $L$  e obtenha os valores possíveis da energia.
- Utilize seu resultado do item anterior para fazer uma estimativa para a energia do estado fundamental do elétron no átomo, utilizando um valor para a largura do poço da ordem das dimensões atômicas,  $L = 10^{-10}$  m.
  - Utilize seu resultado do item (a) para fazer uma estimativa para a energia do estado fundamental de um próton no núcleo, utilizando um valor para a largura do poço da ordem das dimensões núcleo atômico,  $L = 10^{-14}$  m.
  - Compare os resultados dos dois itens anteriores e comente suas implicações sobre a estrutura atômica.
26. a) Resolva a equação de Schrödinger para uma partícula de massa  $m$  aprisionada em um poço infinito unidimensional de largura  $2L$  situado entre  $-L < x < L$ .
- Obtenha as funções de onda dos estados possíveis e, aplicando as condições de contorno, obtenha uma equação para os valores possíveis dos estados de energia,  $E_n$ .
  - Verifique se seu resultado está correto, comparando sua equação com aquela obtida para o poço infinito de largura  $L$  (Equação 1.26).
27. Aplique o princípio da incerteza a uma partícula confinada em um poço infinito de largura  $L$  e obtenha o valor mínimo da sua energia. Compare com o resultado obtido fazendo  $n = 1$  na Equação 1.26.
28. a) Escreva a equação de Schrödinger para uma partícula de massa  $m$  confinada em um poço infinito tridimensional de dimensões  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$ .
- Faça a separação de variáveis e obtenha as soluções  $\Psi(x, y, z) = F(x)G(y)H(z)$ .
  - Aplice as condições de contorno e obtenha os valores permitidos para o vetor de onda  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ .

- d) Obtenha os níveis de energia em função dos números quânticos  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ .
- e) Supondo que a partícula é um elétron e que  $L_x = L_y = L_z = L = 1,0$  nm, estime as energias dos dez primeiros estados de energia e compare com o caso do poço unidimensional de mesma largura.
29. a) Enumere os dez estados de mais baixa energia do poço infinito tridimensional, especificando os valores de seus números quânticos  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ , da energia e da degenerescência de cada estado.
- b) Qual é o valor da energia do estado (3, 3, 3)? E sua degenerescência? Existe outra combinação de números quânticos que resulta no mesmo valor de energia?
- c) Você é capaz de descobrir outros conjuntos de números quânticos distintos que resultem em valores idênticos de energia? Quais?
30. Suponha que um poço de potencial infinito de dimensões  $L_x = L_y = L_z = L$  é submetido à ação de uma força compressiva ao longo da direção  $x$ , de forma que sua dimensão diminui de  $\delta L_x$  ao longo dessa direção. O que acontece com as energias dos estados permitidos? Analise o que ocorre com cada um dos cinco estados de menor energia do poço de potencial e suas degenerescências.
31. Considere um poço de potencial infinito tridimensional em que uma das dimensões (ao longo do eixo  $x$ , por exemplo) é menor que as demais por um fator  $\sqrt{2}$ .
- a) Escreva as energias dos estados permitidos desse sistema em função dos números quânticos  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ .
- b) Obtenha as energias dos dez primeiros estados permitidos do sistema e suas degenerescências.
32. Considere um elétron aprisionado no interior de uma partícula metálica tridimensional; e, supondo o potencial nulo nessa região, obtenha o limite inferior para sua energia cinética. Estime em ordem de grandeza esse valor para o caso de partículas metálicas de dimensões da ordem de 1,0 mm, 1,0  $\mu\text{m}$  e 1,0 nm. Discuta seus resultados.
33. Um defeito típico em sólidos iônicos é o chamado centro F, que é constituído por um elétron aprisionado em uma vacância do ânion da rede.
- a) Considere, como primeira aproximação para esse defeito, o elétron aprisionado em um poço infinito tridimensional de lado  $L$  e calcule as energias dos estados possíveis.
- b) Obtenha a energia e comprimento de onda do fóton necessário para induzir uma transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Caso o

elétron esteja aprisionado por um par de vacâncias vizinhas, esse comprimento de onda será maior ou menor?

- c) Estime as energias do estado fundamental e do primeiro estado excitado de um elétron aprisionado em uma vacância aniônica de um cristal de cloreto de sódio, considerando  $L$  como igual ao parâmetro de rede do NaCl ( $a = 0,564$  nm). Qual será a energia do fóton absorvido numa transição entre esses estados? Compare seu resultado com os resultados experimentais apresentados na Figura 1.14b.

34. a) Resolva a equação de Schrödinger para um elétron aprisionado em um poço de potencial infinito bidimensional de largura  $L$  e obtenha a equação para as energias dos estados permitidos:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

- b) Enumere os dez estados de mais baixa energia do poço infinito bidimensional, especificando os valores de seus números quânticos  $n_x$  e  $n_y$ , da energia e a degenerescência de cada estado.

35. O coeficiente de transmissão que fornece a probabilidade de uma partícula atravessar uma barreira de potencial de largura  $L$  e altura  $V_0$  por efeito túnel é dado aproximadamente por:

$$T \cong 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp \left[ -\frac{2L}{\hbar} (2m(V_0 - E))^{1/2} \right]$$

em que  $E$  é a energia, e  $m$ , a massa da partícula.

- a) Calcule a probabilidade de um elétron com energia  $E = 5,0$  eV atravessar uma barreira de altura  $V_0 = 10$  eV e largura  $L = 1,0$  nm.
- c) Qual é a variação relativa do coeficiente de transmissão, se a largura da barreira diminuir para 0,9 nm?
- d) Como seu resultado do item (a) seria alterado se a da massa partícula fosse o dobro da massa do elétron?
36. Uma molécula apresenta níveis discretos de energia associados às vibrações de seus átomos em torno de seu centro de massa, denominados níveis vibracionais. Na molécula de CO, a diferença de energia entre o estado fundamental vibracional e o primeiro estado excitado é cerca de 0,25 eV. Pergunta-se:

- a) Qual o comprimento de onda da luz necessária para induzir uma transição entre esses níveis vibracionais da molécula de CO? Em que região do espectro eletromagnético esta radiação se situa?
- b) Qual a razão entre o número de moléculas no primeiro estado excitado vibracional e no estado fundamental, para o gás monóxido de carbono em equilíbrio térmico à temperatura ambiente?
37. Como estados vibracionais, uma molécula também apresenta níveis discretos de energia associados à sua rotação em torno de seu centro de massa (níveis rotacionais). Na molécula de CO, a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado rotacional é cerca de 0,5 meV. Pergunta-se:
- a) Qual o comprimento de onda da radiação necessária para induzir uma transição entre esses dois níveis rotacionais da molécula de CO? Em que região do espectro eletromagnético essa radiação se situa?
- b) Qual a razão entre o número de moléculas no primeiro estado excitado rotacional e o no estado fundamental, para o gás monóxido de carbono à temperatura ambiente?
38. Obtenha a constante de normalização para a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann (Equação 1.37).
39. Mostre que, para energias muito altas, as estatísticas quânticas de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac se reduzem à estatística clássica de Maxwell-Boltzmann. Explique.
40. Mostre que, para temperaturas muito altas, a estatística de Fermi-Dirac se comporta de forma análoga à estatística clássica de Maxwell-Boltzmann. Explique.
41. a) Faça gráficos quantitativos da estatística de Fermi-Dirac para as temperaturas  $T = 0$  K e  $T = 300$  K com  $T_F = 5,0$  eV.
- b) Considerando um conjunto com  $10^{23}$  partículas, estime qual o número de partículas que é excitada para estados de maior energia quando a temperatura aumenta de  $T = 0$  K para  $T = 300$  K.

***Propriedades físicas dos materiais* preenche uma lacuna importante na literatura científica de língua portuguesa, mais especificamente na área de Física de Materiais, onde há pouquíssimos textos disponíveis.**

O livro do Prof. Sérgio Camargo, que há muitos anos leciona o conteúdo na Universidade Federal do Rio Janeiro, alcança um equilíbrio difícil entre uma abordagem mais quantitativa e formal - própria da Física da Matéria Condensada - e uma mais qualitativa e empírica - que poderíamos associar à Ciência dos Materiais. De leitura fácil e recheado de exercícios, problemas e exemplos concretos, o livro deverá rapidamente se transformar numa referência fundamental para estudantes de graduação e pós-graduação em Engenharia de Materiais e cursos correlatos.

Rodrigo Barbosa Capaz

Professor titular da UFRJ, Presidente da Sociedade Brasileira de Física e Diretor do LNNano

O livro *Propriedades físicas dos materiais* deve ser de leitura obrigatória para todos os estudantes e cientistas de materiais, pois explica a variabilidade das propriedades dos materiais a partir de uma visão integrada das diferentes áreas da física, e conecta essas propriedades com tecnologias essenciais para a sociedade.

Oswaldo Novais de Oliveira Jr.

Professor titular da USP-São Carlos e ex-presidente da SBPMat



**Blucher**





Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

## Propriedades físicas dos materiais

Uma introdução às bases físicas da ciência dos materiais para estudantes das engenharias e ciências básicas

---

Sérgio de Souza Camargo Jr.

ISBN: 9788521220343

Páginas: 782

Formato: 21 x 28 cm

Ano de Publicação: 2024

---