

# A hipótese de Planck e a natureza corpuscular da luz

## Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 A radiação do corpo negro não é explicada pela física clássica.

Um corpo negro é um objeto físico idealizado que absorve toda a radiação incidente independentemente da frequência e do ângulo de incidência. O nome *corpo negro* advém dessa propriedade, uma vez que a cor preta é percebida quando não reflete luz nos comprimentos de onda visíveis. Apesar do nome, um corpo negro pode emitir radiação.

Ludwig Boltzmann postulou que a radiação emitida por um corpo negro ( $R_T$ ) em determinada temperatura é encontrada integrando a radiância espectral ( $R(\nu)$ ) sobre todas as frequências:

$$R_T = \int_0^{\infty} R(\nu) d\nu \quad (1)$$

Boltzmann demonstrou matematicamente uma relação empírica encontrada por Josef Stefan:

$$R_T = \sigma T^4 \quad (2)$$

onde  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$  é a constante de Stefan-Boltzmann. Experimentalmente verificou-se que a radiância espectral se comporta conforme mostra a Fig. 1:

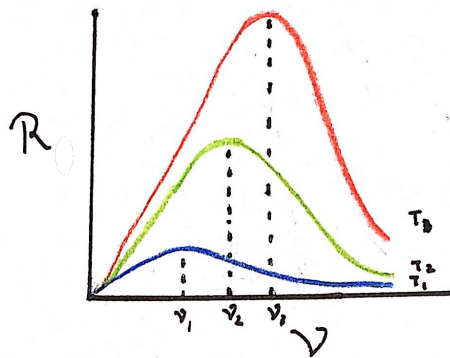


Figura 1: Radiação espectral emitida pelo corpo negro como função da temperatura. Quanto maior a temperatura, maior a frequência da radiação no pico da distribuição.

Esse comportamento é explicado pela *lei de deslocamento* de Wien tanto à Lei de Stefan (Eq. 2). Lembrando que comprimento de onda ( $\lambda$ ) e frequência são relacionados por  $\lambda\nu = c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz, a lei de deslocamento é normalmente escrita como:

$$\lambda_{max} T = b \quad (3)$$

onde  $b$  é chamada de constante de Wien e é igual a  $2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ .

Um exemplo particularmente de corpo negro é um objeto contendo uma pequena cavidade pela qual a radiação pode entrar, é refletida e absorvida internamente. Se a cavidade é pequena o suficiente, a probabilidade que a radiação escape da cavidade é negligenciável. Toda a radiação é essencialmente absorvida e a cavidade tem propriedades de um corpo negro. Se esse objeto for uniformemente

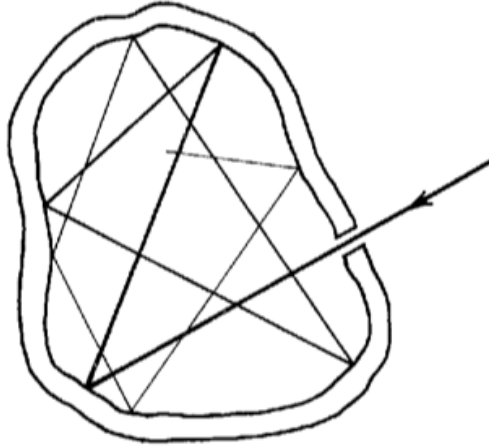


Figura 2: Objeto com cavidade interna e orifício para o exterior. A radiação pode entrar pelo orifício, mas dificilmente sai por ser absorvida internamente.

aquecido, o interior da cavidade é preenchido por radiação térmica emitida pelas paredes e uma pequena fração escapará pelo orifício. A radiação emitida pode ser expressa em termos da radiação de cavidade ( $R(\nu, T)$ ), mas é mais útil expressá-la em termos da densidade de energia,  $\rho(\nu, T)$ . As duas grandezas são relacionadas:

$$R(\nu, T) \propto \rho(\nu, T) \quad (4)$$

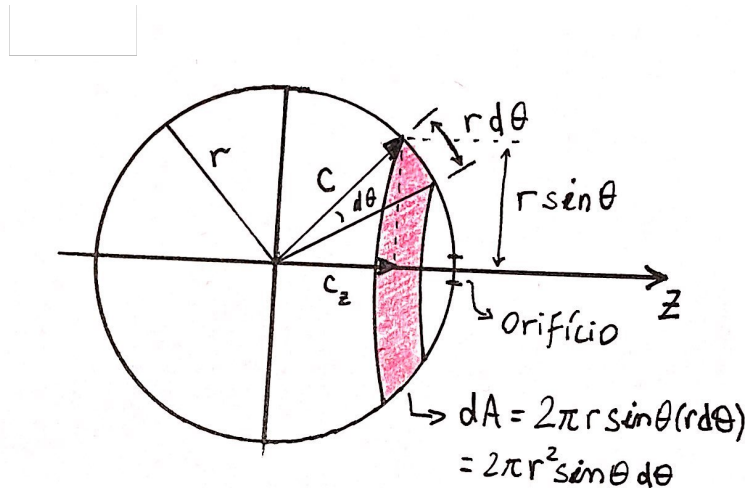


Figura 3: Corpo negro de cavidade esférica.

A título de simplicidade, considere um corpo negro uma camada esférica (Fig. 3). Como somente

um dos hemisférios tem um orifício, a energia irradiada ( $E_R$ ) em  $\Delta t$  será metade da energia da cavidade,  $E_C$ . Além disso, somente radiações de velocidade média  $\langle c_z \rangle$  passam pelo orifício, logo:

$$R = \frac{E_R}{\Delta t} \frac{1}{A} \frac{\langle \Delta z \rangle}{\langle \Delta z \rangle} = \frac{1}{2} \langle c_z \rangle \frac{E_C}{\Delta V} = \frac{1}{2} \langle c_z \rangle \rho \quad (5)$$

onde  $\langle \Delta z \rangle$  é a distância percorrida pela radiação em um intervalo de tempo  $\Delta t$  e  $\Delta V$  é o volume.  $\langle c_z \rangle$  é uma média avaliada como:

$$\langle c_z \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} c_z dA}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} dA} = \frac{2 \int_0^{\pi/2} c_z dA}{2 \int_0^{\pi/2} dA} = \frac{\int_0^{\pi/2} c_z dA}{\int_0^{\pi/2} dA}$$

Sabemos da Fig. 3 que  $dA = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$  e  $c_z = c \cos \theta$ , logo:

$$\langle c_z \rangle = c \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta}$$

Fazendo a substituição  $x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta$ :

$$\langle c_z \rangle = c \cdot \frac{\int_0^1 (-x) dx}{\int_0^1 dx} = \frac{c}{2} \quad (6)$$

Substituindo 6 em 5:

$$R(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \Rightarrow \rho(\nu, T) = \frac{4}{c} R(\nu, T) \quad (7)$$

O uso de argumentos clássicos para explicar a dependência de  $R$  com a temperatura é problemático, como mostra a Fig. 4. Note que a radiância espectral da cavidade é bem descrita quando  $\lambda \rightarrow \infty$ , mas falha para comprimentos de onda curtos.

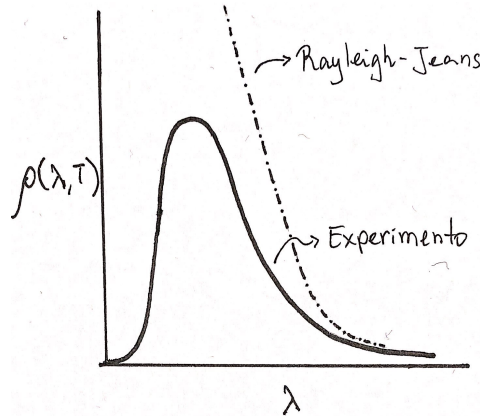


Figura 4: A física clássica, representada pela curva de Rayleigh-Jeans, não consegue explicar porque a radiância espectral tem um máximo e decresce a medida que  $\lambda \rightarrow 0$ . A observação dessa é chamada de *catástrofe do ultravioleta*.

## 2 A lei de Rayleigh-Jeans deriva da teoria clássica de radiação em cavidade.

O argumento para a lei de Rayleigh-Jeans é longo, mas é simples. Considere uma caixa cúbica de arestas  $L$ , com paredes perfeitamente condutoras (Fig. 5). A radiação eletromagnética fica confinada na caixa e os componentes podem ser tratados separadamente. Como toda radiação é refletida nas paredes, ocorre a formação de ondas estacionárias:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (8)$$

onde  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico da onda eletromagnética. Como uma grandeza vetorial, o campo elétrico

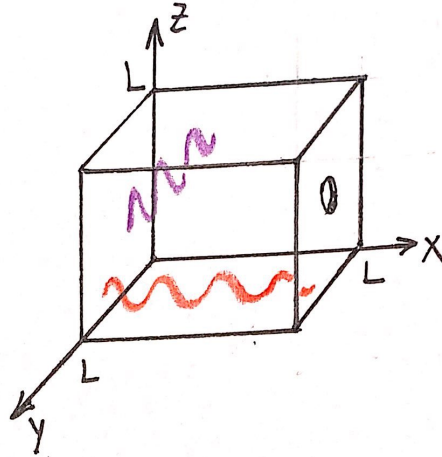


Figura 5: Cavidade cúbica com paredes perfeitamente condutoras.

tem três componentes que devem ter amplitude zero, isto é, terem um nó, em todo  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$ ,  $x = L$ ,  $y = L$  e  $z = L$ . Essas seis condições impõem limites para as frequências de ondas estacionárias que podem existir dentro da cavidade. Por se tratar de um problema separável, cada componente terá uma solução da forma:

$$\begin{cases} E_x(x, t) = E_{0,x} \sin(k_x x) \sin(\omega t) \\ E_y(y, t) = E_{0,y} \sin(k_y y) \sin(\omega t) \\ E_z(z, t) = E_{0,z} \sin(k_z z) \sin(\omega t) \end{cases} \quad (9)$$

Substituindo as soluções 9 na equação 8, encontramos que:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{1}{c^2} \omega^2 \quad (10)$$

onde, segundo as condições de contorno:

$$k_i = \frac{n_i \pi}{L} \quad (11)$$

onde  $i = x, y$  ou  $z$  e  $n_i > 0$ . Como a frequência angular é relacionada à frequência  $\nu$  por  $\omega = 2\pi\nu$ , fazendo as devidas substituições:

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (12)$$

Para calcular a densidade de energia por volume, precisamos saber a energia média dos modos vibracionais (oscilações, ondas de radiação) e a quantidade total de modos de vibração. A contagem dos modos de vibração em um determinado intervalo de frequência  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  é feita construindo uma esfera de raio:

$$r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (13)$$

Substituindo 13 em 12, temos que:

$$r = \frac{2L\nu}{c} \quad (14)$$

Uma vez que  $n_i > 0$  (não faz sentido uma onda com  $n_i < 0$ ) o espaço é limitado a um octante da esfera de raio  $r$ . O número total calculado é multiplicado por  $(1/8)$ . Como a luz tem dois estados de polarização, também multiplicamos por 2. Assim:

$$N = V_{esfera} \times \frac{1}{8} \times 2 = \frac{\pi}{3} \left( \frac{2L\nu}{c} \right)^3 \quad (15)$$

Estamos interessados no número de modos por frequência, logo:

$$\frac{dN}{d\nu} = \pi \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^2 \Rightarrow dN = \pi \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu \quad (16)$$

Considere agora a energia por volume  $du = dU/V = \rho d\nu$ :

$$du = \frac{dU}{V} \Rightarrow du = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{L^3} dN = \frac{8\pi}{c^3} \langle \varepsilon \rangle \nu^2 d\nu \quad (17)$$

onde  $\langle \varepsilon \rangle$  é a energia média de cada modo de vibração.

### Nota 1. Como calcular $\langle \varepsilon \rangle$ ?

$\langle \varepsilon \rangle$  é a energia medida de cada modo vibracional. É chamada de "média do *ensemble*" em termodinâmica estatística e é calculada com o auxílio da distribuição de Boltzmann:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \cdot e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} \quad (18)$$

Sabendo que  $(1/kT) = \beta$ :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\int_0^\infty \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = \frac{d}{d\beta} \ln \left[ \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \right] \\ \langle \varepsilon \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta} = kT \end{aligned} \quad (19)$$

onde  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . A energia média por modo é igual a  $kT$ . A integral dada pela Equação 18 é análoga a uma média ponderada em que o peso de cada energia  $\varepsilon$  é dada pelo peso de Boltzmann  $e^{-\varepsilon/kT}$ .

Assim:

$$du = \rho d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \Rightarrow \rho(\nu, T) = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 \quad (20)$$

Usando a regra da cadeia e lembrando que  $\lambda\nu = c$ :

$$\rho = \frac{du}{d\nu} = \frac{du}{d\nu} \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (21)$$

O lado direito da Eq. 21 é a lei de Rayleigh-Jeans. Observe que a lei de Rayleigh-Jeans, quando  $\lambda \rightarrow 0$ , prediz uma densidade de energia, logo uma radiação emitida infinita (ver Figura 4, Equações 1 e 4).

### 3 A aplicação da hipótese de Planck evita a catástrofe do ultravioleta.

Como a distribuição de Rayleigh-Jeans não explica os resultados experimentais e resulta na catástrofe do ultravioleta, o corpo negro se tornou um objeto de curiosidade. Em um ato considerado desesperado por cientistas da época, Max Planck resolveu o problema propondo que a energia seria uma variável discreta:

$$\varepsilon = n\varepsilon_0, \quad n \in \mathbb{N} \quad (22)$$

Essa pequena modificação altera a energia média por modo vibracional:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n\varepsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0} \right] \quad (23)$$

A série dentro do logaritmo converge, logo:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln (1 - e^{-\beta\varepsilon_0})^{-1} = \frac{d}{d\beta} \ln (1 - e^{-\beta\varepsilon_0}) = \frac{\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} \quad (24)$$

Reorganizando Eq. 24, encontramos uma expressão mais amigável para  $\langle \varepsilon \rangle$ :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1} \quad (25)$$

Aplicando o mesmo raciocínio da derivação de Rayleigh-Jones, definindo um quantum de energia como  $\varepsilon_0 = h\nu$  e lembrando que  $\lambda\nu = c$ :

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (26)$$

onde  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  é a constante de Planck e  $\rho(\lambda, T)$  finalmente consegue explicar o formato experimental visto na Figura 4.

## 4 A distribuição de Planck explica resultados experimentais e desvios do comportamento clássico.

### 4.1 Lei de Rayleigh-Jeans

A lei de Rayleigh-Jeans é encontrada analisando o comportamento da curva quando  $\lambda \rightarrow \infty$ , quando a aproximação é válida. O denominador de 26 pode ser aproximado a:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \iff e^{hc/\lambda kT} - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT} \quad (27)$$

Therefore:

$$\rho_{RJ} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{\lambda kT}{hc} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (28)$$

### 4.2 Lei de Stefan-Boltzmann

A lei de Stefan-Boltzmann também pode ser encontrada a partir da relação entre a radiância espectral e a densidade de energia. Integrando 7 em todo o espectro de frequências:

$$R_T = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (29)$$

Fazendo  $\alpha = h\nu/kT$ , encontramos que:

$$R_T = \frac{2\pi h}{c} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} \quad (30)$$

extraíndo a temperatura dos parênteses, encontramos:

$$R_T = \left[ \frac{2\pi h}{c} \left(\frac{k}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha - 1} \right] T^4 \equiv \sigma T^4 \quad (31)$$

## 5 A hipótese de Planck explica o efeito fotoelétrico

A hipótese de Planck foi considerada uma simples curiosidade científica por algum tempo. O eletromagnetismo clássico aparentava ter resolvido todos os problemas da segunda metade do século XIX: a luz era um fenômeno ondulatório formado por duas componentes: uma elétrica e outra magnética. Ambas componentes podiam ser encontradas por meio da solução das equações de Maxwell e a presença desses dois tipos de campos afetavam como cargas e se moviam pelo espaço. A teoria de Maxwell não considerava que a energia era quantizada, entretanto, e isso tornava o conhecimento da época insuficiente para explicar alguns fenômenos recém-descobertos. O seguinte experimento mudou tudo: Neste aparato, a radiação incidente provoca a leitura de uma corrente no amperímetro. Como a razão carga/massa do elétron já era conhecida na época, foi fácil determinar que a luz provocava a ejeção de elétrons. Ao se medir a corrente que passava pelo detector (ânodo) em

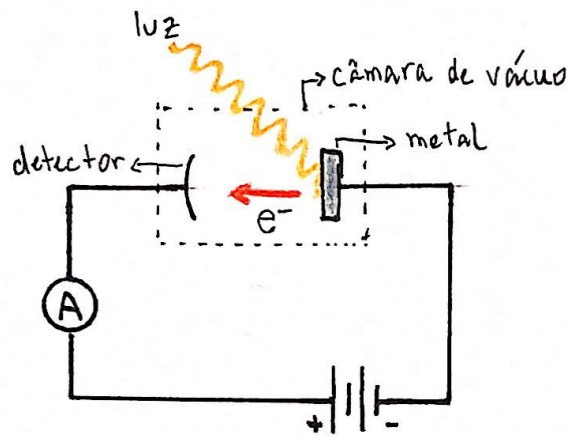


Figura 6: A luz incidente em um cátodo metálico libera fotoelétrons. Aqueles cuja energia cinética é grande o suficiente atingem o ânodo e permitem a leitura de uma corrente.

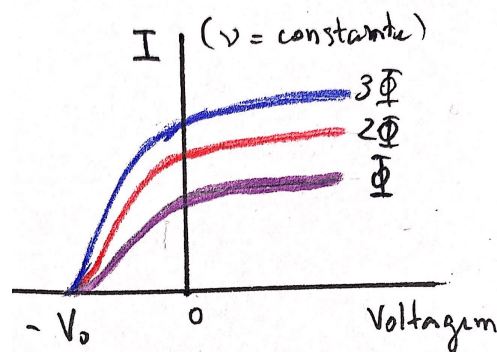


Figura 7: Corrente fotoelétrica como função da voltagem aplicada no circuito sob radiação de frequência constante.  $\Phi$  representa a intensidade da radiação incidente sobre o cátodo.

função da diferença de potencial aplicado no circuito sob a incidência de uma radiação de frequência constante, verificou-se que a corrente fotoelétrica surge a partir de determinado potencial,  $V_0$  (Fig. 7): Se a intensidade da radiação,  $\Phi$ , for aumentada, a magnitude da corrente fotoelétrica aumenta, mas satura em um patamar mais elevado. Quando o potencial é negativado, a corrente fotoelétrica não é automaticamente extinta; ela decresce até que se atinja  $V_0$ , também chamado de potencial frenador. A partir desse ponto, a corrente fotoelétrica será zero independentemente da intensidade da radiação incidente. Esses resultados permitiram concluir que os elétrons partem do cátodo com alguma energia cinética que permite vencer a barreira imposta pelo potencial entre os pólos do eletrodo. A energia cinética do elétron mais rápido é relacionada ao potencial frenador pela seguinte relação:

$$K_{max} = eV_0 \quad (32)$$

Ao contrário do que a física clássica postulava, o aumento da intensidade da radiação não aumenta a energia cinética dos elétrons, apenas a magnitude da corrente fotoelétrica. A intensidade no modelo clássico é definido pela amplitude da onda incidente e, como campos elétricos fazem cargas se moverem, acreditava-se que a energia cinética dos elétrons dependesse dela. O efeito fotoelétrico



mudou esse entendimento, pois se verificou que a energia cinética dos fotoelétrons depende da frequência da radiação incidente (Fig. 8). Essa constatação foi feita se mudar a frequência da

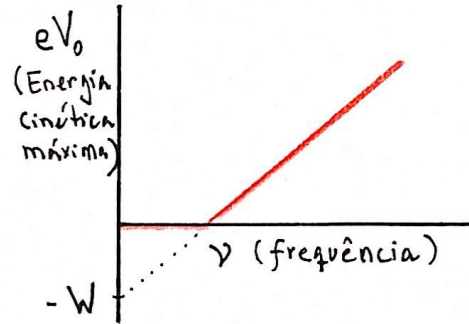


Figura 8: Energia cinética máxima dos fotoelétrons emitidos como função da frequência da radiação incidente.

radiação incidente mantendo a intensidade da radiação constante (Fig. 9). Em 1905, Albert Einstein

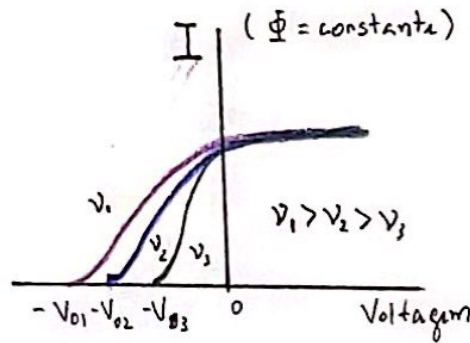


Figura 9: Variação do potencial frenador com o aumento da frequência da radiação incidente.

propôs uma teoria quântica para o efeito fotoelétrico, segundo a qual a mudança de um estado de energia  $nh\nu$  para outro  $(n-1)h\nu$  se devia a emissão de uma porção de energia eletromagnética de energia  $E = h\nu$  (*quantum*) que estivesse localizada em um pequeno volume do espaço se movendo com a velocidade da luz, o fóton. Após sair do cátodo, a energia cinética do elétron é:

$$K = h\nu - W \quad (33)$$

onde  $W$ , chamada de *função trabalho* é uma característica intrínseca de cada material correspondente a energia necessária para atravessar o material. De 32 e 33, temos a equação que explica o formato da reta em Fig. 8:

$$eV_0 = h\nu - W \quad (34)$$

## 6 Leituras Recomendadas

- [1] H. Moysés Nussenzveig (1997), *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher. Capítulo 7.1-7.4
- [2] Donald A. McQuarrie (1997), *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books. Capítulo 1.1-1.3
- [3] Peter Atkins e Ronald Friedman (2011), *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edition, Oxford University Press. Capítulo 0.1-0.3
- [4] Robert Eisberg e Robert Resnick. (1985) *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. John Wiley & Sons. Capítulos 1, 2.1-2.3