



# CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

[www.bassalo.com.br](http://www.bassalo.com.br)

## 40 Anos de Meu Mestrado.

Há 40 anos obtive o título de **Mestre em Física do Estado Sólido** no então *Departamento de Física* da *Universidade de São Paulo*, depois de defender, no dia 30 de abril de 1973, o trabalho intitulado **Tratamento Quântico do Alargamento e Deslocamento de Linhas Espectrais Atômicas devido a Colisões Eletrônicas**, perante a Banca Examinadora composta dos físicos brasileiros Mauro Sérgio Dorsa Cattani (n.1942) (Professor Orientador) e Luiz Guimarães Ferreira (n.1927), da *Universidade de São Paulo* (USP), e Paulo Roberto de Paula e Silva Leite (n.1927), da *Universidade de Campinas* (UNICAMP). Neste artigo, farei inicialmente uma revisão histórica do problema das **Linhas Espectrais Atômicas** e, depois, apresentarei os principais resultados do trabalho em questão. Para isso, usarei como texto principal o artigo que eu e o Cattani publicamos em 1977 (*O Liberal*, 09 de outubro).

A principal finalidade do estudo da **Forma (Alargamento e Deslocamento) de Linhas Espectrais** é obter informações sobre o comportamento de muitos corpos e, conseqüentemente, estudar a estrutura de sistemas complexos. Estas informações são conseguidas relacionando a forma da linha obtida por intermédio de medidas espectroscópicas com cálculos mecânico-quânticos estatísticos [Adriano di Giacomo, *Nuovo Cimento* **34**, p. 473 (1964)].

Uma linha espectral decorre da transição entre dois níveis de energia de um dado sistema emissor. No entanto, esses níveis de energia não são constantes e suas variações provocam alterações na forma da linha, variações essas que podem ter várias causas. Assim temos: **alargamento (largura e deslocamento) natural** devido à interação do sistema emissor com seu próprio campo; **alargamento Doppler**, devido ao deslocamento do sistema emissor; **alargamento por pressão**, decorrente das colisões entre partículas colidentes e radiantes, bem como da colisão do sistema emissor com as paredes do recipiente onde o mesmo se encontra. Quando o **alargamento por pressão** é causado por partículas carregadas, temos o **alargamento Stark**. É oportuno destacar que, em 1913 (*Sitzungsberichte Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **40**, p. 932), o físico alemão Johannes Stark (1874-1957; PNF, 1919) observou que as linhas espectrais eram deslocadas por um campo elétrico; essa observação foi chamada de **efeito Stark**. [Charles Hard Townes and Arthur Leonard Schawlow, **Microwave Spectroscopy** (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955); C. R Cowley, **The Theory of Stellar Spectra** (Gordon and Breach Sciences Publishers, 1970); Hans R. Griem, **Spectral Line Broadening by Plasmas** (Academic Press, 1974)].

A modificação das linhas espectrais devido a colisões entre partículas (**largura, deslocamento e assimetria**) tem aberto novos caminhos para o estudo das perturbações dos níveis de energia. É claro que, em princípio, todas as propriedades físicas de meios contendo sistemas radiantes são refletidas na **forma da linha**, forma essa que traduz a relação entre forças interatômicas e intermoleculares que dependem das distâncias entre as partículas em interação e do tempo em que ocorrem tais colisões.

O **alargamento por pressão** das linhas espectrais tem atraído a atenção não só de físicos teóricos e experimentais, assim como a dos que trabalham em problemas básicos de Química, Genética, Astrofísica, Descarga de Gases etc. [S. Ch'en and M. Takeo, *Reviews of Modern Physics* **29**, p. 20 (1957); o físico alemão Henry Margenau (1901-1997) e M. Lewis, *Review of Modern Physics* **31**, p. 569 (1959)]. Em Astrofísica, comparando-se perfis observados e calculados podemos obter informações sobre abundância de elementos químicos e temperaturas efetivas de estrelas [Albrecht Otto Johannes Unsöld, **Physik der Sternatmosphären** (Springer-Verlag, 1955)].

As teorias desenvolvidas para explicar o **alargamento por pressão** são divididas em dois grupos: **Teoria Estática** ou **Estatística** (TE) e **Teoria do Impacto** (TI). Na primeira, as partículas estão paradas e interagindo entre si continuamente e, na segunda, considera-se que as partículas estejam a maior parte livre e que as interações entre as mesmas ocorram com um intervalo de tempo muito menor do que o tempo livre médio entre as colisões [M. Baranger, *Physical Review* **111**, p. 494 (1958)].

A TE desenvolvida principalmente por H. Holtsmark, em 1919 (*Annalen der Physik* **58**, p. 577), por Margenau, em 1932 (*Physical Review* **40**, p. 387), 1933 (*Physical Review* **43**, p. 129; **44**, p. 931), 1935 (*Physical Review* **48**, p. 755) e 1951 (*Physical Review* **82**, p. 156), por M. Kulp, em 1932 (*Zeitschrift für Physik* **79**, p. 495) e 1933 (*Zeitschrift für Physik* **87**, p. 245), por H. Kuhn e o físico alemão Fritz Wolfgang London (1900-1954), em 1934 (*Philosophical Magazine* **18**, p. 983) e por Kuhn, ainda em 1934 (*Philosophical Magazine* **18**, p. 987), trata a difusão de intensidades em uma linha como se cada parte da mesma decorra do **efeito Stark** causado pelo campo elétrico associado com uma configuração temporária do movimento de íons. Sendo a difusão da linha determinada pela presença de muitas partículas perturbadoras e como no centro da linha somente ocorrem interações binárias, isto é, apenas interação entre a partícula perturbadora e a emissora, a TE só apresenta bons resultados para frequências bastantes afastadas do centro da linha (Ch'en and Takeo, op. cit.). Assim, essa TE só é válida quando se têm grandes pressões e baixas velocidades [Mauro Sérgio Dorsa Cattani, **Tese de Doutorado** (USP, 1968)].

Sendo um dos objetivos deste trabalho o estudo do **alargamento por pressão** devido a colisões e como estas são descritas pela TI, passaremos então a fazer um estudo da mesma desde quando o físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928; PNF, 1902) estudou, a partir de 1906 (*Koninklijke Akademie von Wetenschappen te Amsterdam Proceedings* **8**, p. 591), a **Forma das Linhas Espectrais**.

Vejam agora o **alargamento por pressão molecular**. As primeiras teorias sobre a Forma de Linhas Espectrais devido a colisões são classificadas em dois tipos: **Teoria da Relaxação Dielétrica** (TRD) e **Teoria da Integral de Fourier** (TIF). A TRD foi desenvolvida pelo físico e químico holandês Peter Joseph William Debye (1884-1966; PNQ, 1936), em 1929 [**Polar Molecules** (Dover Publications, Inc., 1945)], W. Kauzmann, em 1942 (*Reviews of Modern Physics* **14**, p. 12) e pelos físicos norte-americanos John Hasbrouck van Vleck (1899-1980; PNF, 1977) e Victor Frederick Weisskopf (1908-2002) (de origem austríaca), em 1945 (*Review of Modern Physics* **17**, p. 227). A TRD considera a interação de uma molécula fixa (sem energia de translação e nem de rotação) com a radiação incidente (campo externo) e supõe que depois de cada colisão as reorientações da molécula emissora obedecem à **lei de Stefan-Boltzmann**. [É oportuno destacar que essa lei foi obtida pelo físico austríaco Joseph Stefan (1835-1893), em 1879 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* **79**, p. 391) e completada pelo também físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), em 1884 (*Annalen der Physik* **22**, p. 31; 291), e ela se relaciona com a intensidade total da radiação (R) (energia por unidade de área e por unidade de tempo) emitida por um corpo na temperatura absoluta (T):  $R = \sigma T^4$ , onde  $\sigma$  é a **constante de Stefan-Boltzmann**.] A forma de linha de Debye é não ressonante já que é centrada em frequência nula, não dependendo, portanto, da frequência própria da molécula emissora. A TIF, desenvolvida por Lorentz, em 1906 (op. cit.), Weisskopf, em 1933 (*Physikalische Zeitschrift* **34**, p. 1), W. Lenz, em 1933 (*Physikalische Zeitschrift* **80**, p. 423), Margenau e W. W. Watson, em 1936 (*Reviews of Modern Physics* **8**, p. 22), C. Reinsberg, em 1938 (*Zeitschrift für Physik* **111**, p. 95), E. Lindholm, em 1942 (*Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik* **288**, p. 1), o físico norte-americano Henry Michael Foley (1917-1982), em 1946 (*Physical Review* **69**, p. 616) e M. Mizusima, também em 1946 (*Physical Review* **74**, p. 705), considera a molécula emissora como um oscilador harmônico clássico e supõe que as colisões são fracas (adiabáticas) provocando, apenas, mudança da fase da molécula emissora depois da colisão, mantendo constante, no entanto, a amplitude da mesma. A forma da linha (conhecida hoje como **lorentziana**) obtida pela TIF é uma curva ressonante, pois a mesma é centrada em torno da frequência própria da molécula emissora. Muito embora, em ambas as teorias, a forma da linha seja consequência da interrupção da radiação da molécula emissora devido às colisões com as outras moléculas, o mecanismo dessa interrupção é completamente diferente nas duas teorias.

Na TRD, a hipótese fundamental é a de que as colisões são capazes de restaurar o equilíbrio térmico que é perturbado pela radiação incidente, enquanto que na TIF, dá-se o contrário.

Como a mudança de fase da molécula emissora pode ser calculada por intermédio do potencial de interação entre as moléculas colidentes (Ch'en e Takeo, op. cit.) a TIF permite obter informações sobre a estrutura mecânica das moléculas. Essas duas teorias têm um *range* (alcance) de aplicação na escala de frequência bem definida. Assim, a TIF é aplicável razoavelmente bem na região óptica, enquanto a TRD só é aplicável na região de microondas e infravermelho longínquo (Townes and Schawlow, op. cit.)

Tendo em vista que as teorias referidas acima têm um alcance de frequência bem determinado, houve necessidade de uma teoria que explicasse a forma da linha por pressão em qualquer região da escala de frequência. Isto foi conseguido por intermédio da **Teoria da Integral de Fourier Generalizada** (TIFG) desenvolvida nos trabalhos de Foley, em 1946 (op. cit.), dos físicos norte-americanos Robert Karplus (1927-1990) (de origem austríaca) e Julian Seymour Schwinger (1918-1994; PNF, 1965), em 1948 (*Physical Review* **73**, p. 1020), do físico norte-americano Philip Warren Anderson (n.1923; PNF, 1977) em 1949 (*Physical Review* **76**, 647), de Mizushima, em 1951 (*Physical Review* **83**, p. 94; *Physica* **453A**, p. 17), do físico holandês Jan van Kranendonk (1924-2012), em 1952 (*Dissertation, Academisch Proefschrift Amsterdam*), de S. Bloom e Margenau, em 1953 (*Physical Review* **90**, p. 791), de C. J. Tsao e B. J. Curnutte, em 1962 (*Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **2**, p. 41) e de R. G. Gordon, em 1966 (*Journal of Chemical Physics* **45**, p. 1649). Esses trabalhos têm como principal hipótese a aproximação de trajetória clássica, segundo a qual os graus de liberdade translacionais das moléculas emisoras e perturbadoras são tratados classicamente e, portanto, as coordenadas das moléculas colidentes são parametrizadas no tempo e a interação molecular é tratada pela teoria das perturbações dependentes do tempo, enquanto que as radiações são tratadas pela **Teoria Quântica da Radiação**. Anderson, em seu trabalho citado de 1949, leva em consideração tanto as colisões adiabáticas (fracas), as que provocam apenas mudança de fase, e a diabáticas (fortes), as capazes de provocar transições internas, transições essas que só ocorrem quando a colisão se efetua abaixo de certo parâmetro de impacto crítico. Como Anderson, no trabalho citado acima, não levou em consideração as colisões não-ressonantes, Tsao e Curnutte, em 1962 (op. cit.), generalizaram o trabalho de Anderson ao levarem em consideração tanto as colisões ressonantes quanto as não-ressonantes. Gordon, no trabalho de 1966 referido acima, ao discutir o artigo de Anderson, apresentou resultados para a **Forma da Linha** em que a Teoria de Perturbação é evitada, porém os movimentos translacionais e rotacionais das moléculas ainda são tratados classicamente.

Como a TIFG apresentasse certas limitações, principalmente o fato o fato de que a mesma era restrita apenas a linhas isoladas, bem como apresentava previsões insatisfatórias para o **deslocamento** das linhas espectrais, houve necessidade de generalizar ainda mais a TIFG, o que aconteceu com as pesquisas de Baranger, em 1958 (op. cit.), de A. C. Kolb e Griem, também em 1958 (*Physical Review* **111**, p. 514), de U. Fano, em 1963 (*Physical Review* **131**, p. 259), de Di Giacomo, em 1964 (op. cit.) e 1966 (*Nuovo Cimento* **44B**, p. 140), de J. S. Murphy e J. E. Boggs, em 1967 (*Journal of Chemical Physics* **47**, p. 691), de Cattani, em 1968 (*Anais da Academia Brasileira de Ciências* **40**, p. 267) e 1970 (*Anais da Academia Brasileira de Ciências* **42**, p. 169; *Lettere al Nuovo Cimento* **4**, p. 421; *Physics Letters* **A31**, p. 106), de R. Assous, em 1970 (*Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **10**, p. 975), de Cattani em 1971 (*Anais da Academia Brasileira de Ciências* **43**, p. 51) e 1972 (*Physics Letters* **A38**, p. 147) e de R. J. Dyne e B. J. O'Mara, em 1972 (*Astronomy and Astrophysics* **18**, p. 363). No trabalho de Baranger é obtida a forma analítica do perfil de linhas superpostas, porém as trajetórias das moléculas perturbadoras são assumidas seguirem trajetórias clássicas. Di Giacomo, em 1964 (op. cit.), considera as moléculas emisoras da mesma maneira que os autores até então fizeram, porém, as moléculas perturbadoras são consideradas com estrutura interna, bem como são levados em consideração efeitos de *exchange* (troca) entre moléculas idênticas e, conseqüentemente, expressões mais explícitas para a **largura** e o **deslocamento** de linhas espectrais são conseguidas para a região de microondas, no caso de alta temperatura e baixa pressão.

Como os trabalhos de Baranger, de Kolb e Griem, de Fano e os dois de Di Giacomo referidos acima não consideravam explicitamente as forças moleculares e nenhum modelo para as colisões fortes foi admitido, Cattani, em seus dois trabalhos de 1968, nos três de 1970 e no de 1971, considerou explicitamente as forças moleculares, expandiu a matriz de espalhamento (S) até **segunda ordem de Born** e assumindo modelos adequados para as transições na região de microondas, infravermelho longínquo e próximo, e região óptica, conseguiu prever satisfatoriamente o **deslocamento** de linhas espectrais. É oportuno ressaltar que o método conhecido como **aproximação de Born** foi apresentado, em 1926 (*Zeitschrift für Physik* **38**, p. 803), pelo físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954) para estudar o espalhamento quântico de partículas carregadas por dado potencial, no caso em que a energia cinética dessas partículas é muito maior do que a energia de interação. Nesse método é assumido que a função de onda schrödingeriana  $\psi_k$  é dada por:  $\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \dots$ , onde  $\psi_k^{(k)}$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) são funções da ordem de grandeza de  $\alpha^k$ , sendo  $\alpha$  a **constante de estrutura fina**. [Leonard I. Schiff, **Quantum Mechanics** (McGraw-Hill Book Company, inc., 1955; Eugene Butkov, **Mathematical Physics** (Addison-Wesley Publishing Company, 1973).]

Agora, vejamos o tema central do trabalho que estamos analisando. Com o advento da **Teoria Quântica do Impacto** realizado por Baranger, em 1958 (op. cit.), vários trabalhos sobre o cálculo da largura e do deslocamento de linhas espectrais provocados por colisão eletrônica, foram sendo realizados. Assim, Griem, Kolb e K. Y. Shen, em 1959 (*Physical Review* **116**, p. 4), Lewis, em 1961 (*Physical Review* **121**, p. 521), Griem, Baranger, Kolb e G. Oertel (GBKO), em 1962 (*Physical Review* **125**, p. 177), Griem, em 1962 (*Astrophysical Journal* **136**, p. 422; *Physical Review* **128**, p. 515) e em 1974 (op. cit.), J. Chapelle e S. Sahal-Bréchet, em 1970 (*Astronomy and Astrophysics* **6**, p. 415) e Dyne e O'Mara, em 1972 (op. cit.) têm utilizado o método semi-clássico do parâmetro de impacto em **segunda ordem de Born** para calcular o alargamento por pressão eletrônica de algumas linhas espectrais (H, He etc.). A **Teoria Quântica do Parâmetro de Impacto** desenvolvida por B. Kivel, Bloom e Margenau, em 1955 (*Physical Review* **98**, p. 495) na qual a matriz S é tomada apenas em **primeira ordem de Born** foi considerada por Kivel, em 1955 (*Physical Review* **98**, p. 1055) para estudar o deslocamento de algumas linhas espectrais do He I. No tratamento quântico do deslocamento por pressão eletrônica de linhas espectrais apresentado por O. Bely e Griem, em 1970 (*Physical Review* **A1**, p. 97), por K. S. Barnes e G. Peach, também em 1970 (*Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **3**, p. 350) e Barnes, em 1971 (*Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **4**, p. 1377) apenas as colisões elásticas entre o elétron e o íon emissor são levadas em consideração. Usando essa aproximação (*approach*) foram calculados, por aqueles autores, a largura e o deslocamento de algumas transições do magnésio ( $Mg^+$ ) e do cálcio ( $Ca^+$ ).

Como os trabalhos referidos anteriormente só consideravam as colisões elásticas, o físico brasileiro José Maria Filardo Bassalo (n.1935) e Cattani, em 1972 (*Canadian Journal of Physics* **52**, p. 151) desenvolveram um formalismo puramente quântico para estudar a forma de linhas espectrais isoladas devido a colisões eletrônicas, no qual a matriz S é expandida até a **segunda ordem de Born** e são levadas em consideração tanto as colisões elásticas quanto as inelásticas. Destaque-se que, nesse formalismo não há necessidade de introduzir parâmetros de impacto críticos, como fez Anderson, em 1949 (op. cit.) e *cut-offs* utilizados por GBKO, em 1962 (op. cit.) para tratar as colisões fortes, pois, tanto as fracas quanto as fortes estão incluídas na **aproximação de Born** considerada. Assim, obtivemos as seguintes expressões para a **largura** ( $\Delta\nu_e$ ) e o **deslocamento** ( $S_e$ ) de uma linha espectral devido a colisões eletrônicas rápidas:

$$\Delta\nu_e = \dots,$$

$$S_e = \dots,$$

onde o expoente (2) significa a **segunda ordem de Born**,  $N$  é a densidade de elétrons colidentes, e  $e$  e  $m$  representam, respectivamente, a carga e a massa do elétron,  $\beta = 1/kT$ , sendo  $k$  é a **constante de Boltzmann**,  $T$  a temperatura absoluta,  $I$  e  $F$  são os estados inicial e final de uma determinada linha espectral e  a diferença de energia entre os estados  $I(F)$  e  $n$ . Além disso, temos:

  


  


  


sendo: ,  $\text{Erfi}(z)$  é a **função erro imaginária** e  $F_{I(F),n}(z)$  é o **fator de forma** característico de cada linha espectral.

Concluindo este artigo, destacaremos que Bassalo, em 1973, tomando como tema central o artigo citado acima, escreveu o trabalho **Tratamento Quântico do Alargamento e Deslocamento de Linhas Espectrais Atômicas devido a Colisões Eletrônicas** como um dos requisitos para obter o título de **Mestre em Física do Estado Sólido** pela *Universidade de São Paulo*. Além disso, o formalismo apresentado nesse trabalho foi sistematicamente utilizado por Bassalo e Cattani, em 1974 (*Canadian Journal of Physics* **52**, p. 1843), pelo físico brasileiro Yashiro Yamamoto (n.1944), Bassalo e Cattani, em 1975 (*Canadian Journal of Physics* **53**, p. 683), por Bassalo, ainda em 1975 (Tese de Doutorado/USP), por Bassalo e Cattani, também em 1975 (*Canadian Journal of Physics* **53**, p. 2285), em 1976 (*Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **9**, p. L181; *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **48**, p. 681), em 1977 (*Canadian Journal of Physics* **55**, p. 240) e, em 1978 (*Physical Review* **A18**, p. 2488) no cálculo da largura e do deslocamento de um grande número de linhas espectrais do He neutro em um plasma, cálculos esses que ao serem comparados com os resultados teóricos de GBKO, em 1962 (op. cit.) e Griem, em 1974 (op. cit.) e os experimentais de H. Wulff, em 1958 (*Zeitschrift für Physik* **150**, p. 614), H. F. Berg, A. W. Ali, R. Lincke e Griem, em 1962 (*Physical Review* **125**, p. 199) e W. Böttcher, O. Roder e K. H. Wobig, em 1963 (*Zeitschrift für Physik* **175**, p. 480), mostram que os novos resultados quânticos estão em melhor acordo com os resultados experimentais do que os resultados semi-clássicos apresentados por Griem, em 1974 (op. cit.).



**ANTERIOR**

**SEGUINTE**