



Iniciação Científica I – F590

01/06/2009

Espectroscopia Atômica



Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo
(luengo@ifi.unicamp.br)

Aluno: Danilo José de Lima, RA 032118
(djlma_física@yahoo.com.br)

ÍNDICE

Introdução	3
Espectrômetro ótico	4
Calibração	4
Experimental	6
Série de Balmer.....	7
Constante de Wien	11
Arco numa lâmpada	14
Conclusão	18
Referências Bibliográficas	19
Apêndice A: Softwares	20
Apêndice B: Dados dos espectrômetros	21
Apêndice C: Criando Arco elétrico em casa	24
Apêndice D: Demais dados	26

Introdução

O uso de espectrômetro ótico eletrônico é atualmente comum para se retirar informações a respeito do comportamento eletrônico dos átomos, porém compreender corretamente os resultados obtidos, verificar conseqüências dos resultados além de entender o funcionamento dos espectrômetros é uma tarefa que nem sempre os alunos realizam. Como esse assunto é extremamente longo, foram feitas várias medidas e mais sugestões que experimentos, incluindo sugestões de como aplicar este assunto no ensino médio.

A primeira parte teria como objetivo familiarizar-se com o equipamento bem como os conceitos básicos envolvidos, tais como entender o funcionamento do espectrômetro ótico utilizado, obter alguns resultados já descritos na literatura tais como a série de Balmer para o átomo de Hidrogênio, o valor da constante de Rydberg, estudar o espectro de emissão de um corpo aquecido encontrando a constante de Wien entre outras aplicações que possam surgir com o decorrer dos estudos. Além disso, dispõe-se de um *software* para aquisição de dados dos espectrômetros capaz de realizar a aquisição de dados dos espectrômetros também no tempo, desta forma pode-se estudar a variação da intensidade das linhas com o tempo, o que pode ser usado para o estudo da variação da temperatura de um corpo em função do tempo, entre outras possibilidades. Uma outra característica que diferencia o equipamento a ser utilizado dos espectrômetros óticos disponíveis nos laboratórios de ensino do IFGW é a resolução. No laboratório de ensino de física moderna dispõe-se de um espectrômetro ótico com 2048 *pixel* de resolução na CCD que faz a captura do espectro de radiação visível, já aqui iremos utilizar três espectrômetros, onde cada um varre uma região um pouco maior do que um terço da região do visível, oferecendo ao todo uma resolução de quase três vezes mais que no espectrômetro disponível no laboratório de ensino. Pesquisas

financiadas pela FAPESP estão utilizando este equipamento bem como os *softwares* aqui apresentados. Desta forma, o objetivo deste trabalho é, também, introduzir o assunto ao estudante para que possa aplicar seus conhecimentos nas pesquisas a serem realizadas.

A segunda parte do estudo, que está sugerida para a sequência desta disciplina, em Iniciação Científica II, seria um estudo mais teórico, que poderia utilizar os dados obtidos no trabalho anterior para estudar o espectro de vibração das moléculas. Não entraremos em detalhe sobre este assunto aqui.

Espectrômetro ótico

Três espectrômetros óticos da Ocean Optics[®] de alta resolução modelo HR2000+ cuja aquisição da intensidade da radiação eletromagnética é feita por uma CCD. As características deles são idênticas, a menos da região de sensibilidade a determinados comprimentos de onda. Dados específicos dos espectrômetros se encontram no apêndice B.

Calibração

Os equipamentos utilizados já estão calibrados, e para verificar isto foram feitos alguns espectros e comparados com dados bibliográficos. O modelo de espectrômetro utilizado permite que armazenemos os valores dos coeficientes da calibração, conforme manual do equipamento⁴, no próprio equipamento. Para ilustrar isso, utilizamos um espectrômetro do laboratório de física moderna, de outro modelo, no qual inserimos os valores dos coeficientes obtidos no *software* da Ocean, utilizando o mesmo procedimento que seria usado para calibrar os espectrômetros utilizados durante os experimentos. Neste caso, como comentado na introdução, teríamos apenas um

espectrômetro de resolução de 2048 *pixels* obtendo o espectro da figura 01 para uma lâmpada de gás de Mercúrio e Argônio.

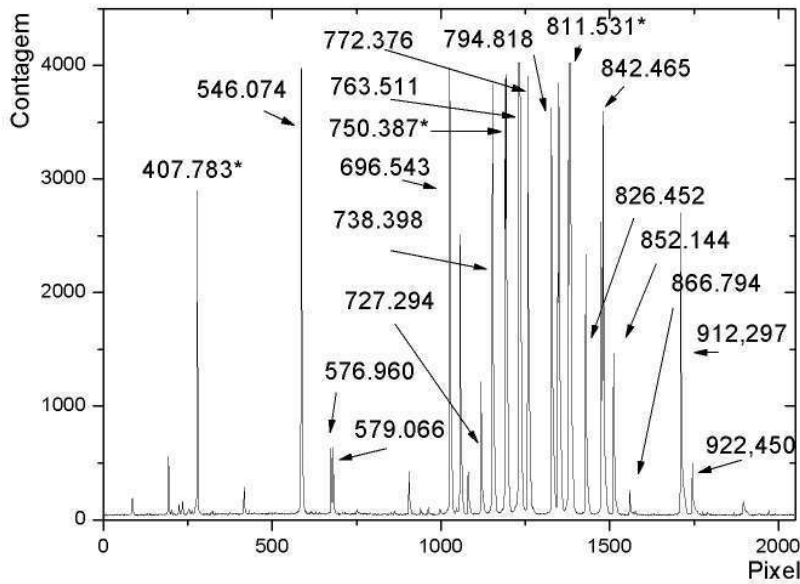


Figura 01 – Gráfico da contagem pelo canal do espectrômetro e valores esperados para os picos

Os valores esperados para cada um dos picos obtidos no experimento foram obtidos também no site da Ocean⁴, que foi nossa principal referência. Com esses dados, e seguindo o procedimento do manual, graficamos o valor esperado para determinado pico vs a posição do pixel para o ponto e fizemos uma regressão para uma função cúbica e obtivemos os coeficientes da equação. Estes são os coeficientes a serem inseridos no *software* e, se fosse o caso, seriam os inseridos nos espectrômetros que foram usados neste trabalho. O gráfico e os resultados da regressão encontram-se na figura 02.

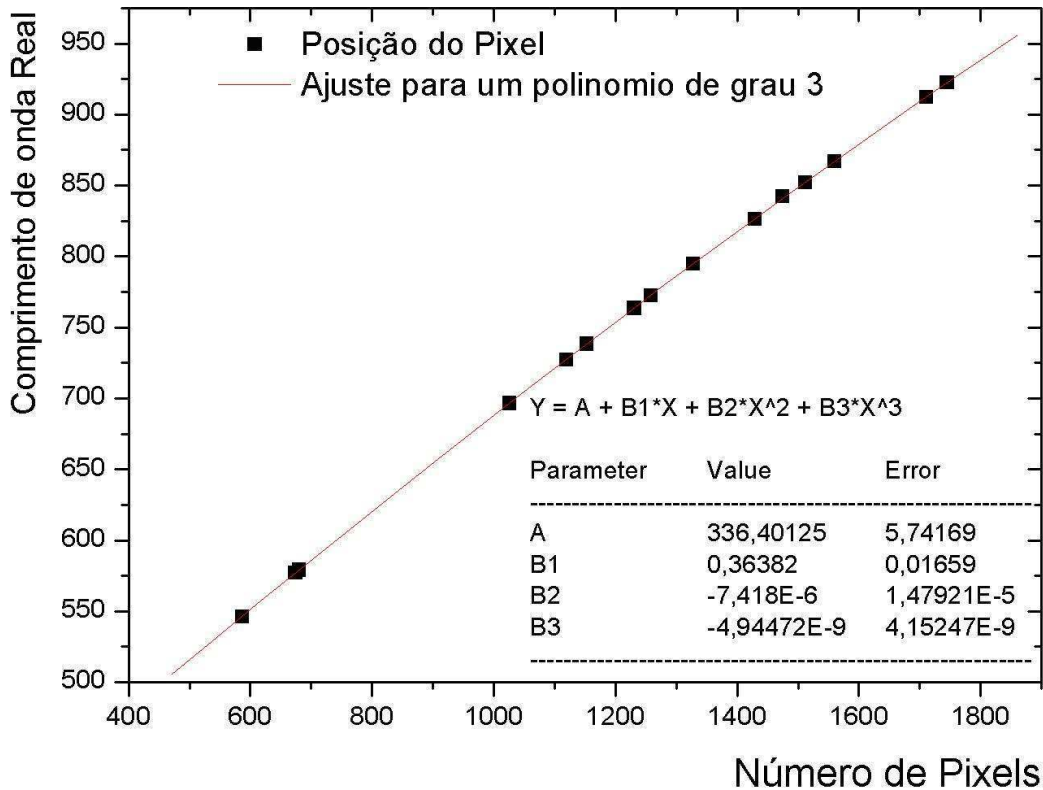


Figura 02 – Resultado da calibração: coeficientes do polinômio da regressão

Experimental

A montagem experimental é bem simples: posicionamos o espectrômetro diante de nossa fonte e o *software* faz a aquisição. A figura 03 mostra um esboço desse experimento: o espectrômetro possui em sua saída uma fibra óptica com uma pequena abertura que é direcionada para nossa fonte. No caso, uma lâmpada de gás (esta lâmpada é trocada conforme interesse podendo termos várias opções, dentre elas lâmpadas de Hg-Ar, H₂, entre outras) fica de frente à fibra óptica.

Também adquirimos espectros de uma lâmpada fluorescente e de um sistema melhor explicado no apêndice C, no qual apresentamos uma montagem experimental simples, que poder ser realizada em sala de aula. Neste caso, foi apresentado à uma turma de Ensino de Jovens e Adultos (EJA) onde os alunos tiveram grande aceitação e interesse por querer entender porque e o que estava acontecendo. Neste caso,

procuramos determinar qual gás é utilizado em uma lâmpada incandescente comum. Também utilizamos uma lâmpada incandescente como fonte de calor para verificarmos determinarmos a constante de Wien.

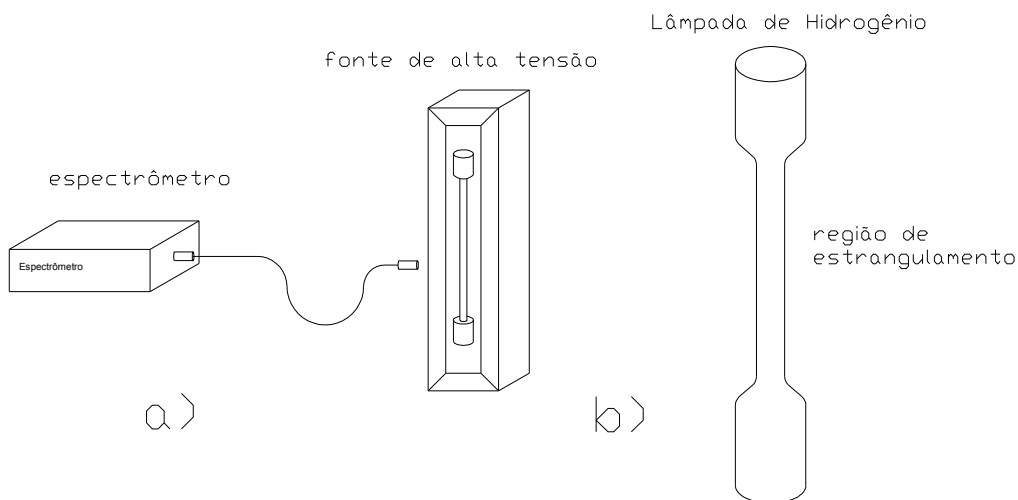


Fig.: 03 – Esquema da montagem experimental: a) o espectrômetro à esquerda com a fibra ótica apontada para a fonte à direita; e a lâmpada b) preenchida de H_2 mostrando a região de estrangulamento. A ponta de prova do Espectrômetro é apontada para essa região, onde concentra uma maior densidade de corrente e o arco é mais intenso. A lâmpada não precisa ser aquecida para produzir o arco.

Série de Balmer

Na física clássica, um sistema mecânico pode possuir qualquer valor de energia, podendo variá-la de quantidades infinitesimais, no entanto na física quântica isto não é observado. Existem inúmeros indícios de que um sistema quântico possa adquirir apenas quantidades definidas de energia, sendo um exemplo disso, seria um elétron aprisionado em uma barreira de potencial. A quantização pode ser mais facilmente entendida se compreendermos que no mundo quântico as partículas se comportam como pacotes de onda e se pensarmos que um elétron aprisionado é uma onda estacionária com nós nos contornos da caixa e que a frequência dessa onda determina a energia do elétron, podemos entender que ele pode receber uma quantidade definida de energia

exatamente suficiente para mudar de modo de vibração. Como vemos em ondas estacionárias, que podem adquirir apenas determinadas frequências de vibração, um elétron aprisionado também pode adquirir determinadas frequências, e se sua energia estiver relacionada apenas com sua frequência ($E = h\nu$), então ele pode receber apenas certas quantidades de energia múltiplas inteiras de determinado valor.

Foi Max Karl Ernst Ludwig Planck, um físico alemão, quem postulou que um sistema físico em movimento harmônico simples, poderia apresentar apenas determinados valores múltiplos de uma constante¹, chamada constante de Planck:

$$E = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

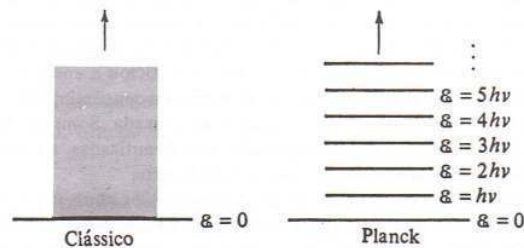


Figura 04 – Energias possíveis para um sistema clássico e valores discretos de energia, segundo postulado de Planck

Na prática, só é possível verificar a quantização quando levamos em conta interações a nível atômico, pois como o valor da constante de Planck é extremamente pequeno ($h = 6,626\ 069\ 311 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) se compararmos com as energias que estamos acostumados a encontrar. Por isso, para verificar a quantização de energia, usamos o espectrômetro e uma lâmpada de Hidrogênio. O Hidrogênio é excitado e os seus elétrons absorvem energia que, ao retornarem para seu estado fundamental, emite um fóton de energia bem definida e, portanto, com frequência também definida.

Para as regiões do Ultravioleta próximo e do visível, Johann Jakob Balmer, um físico e matemático suíço, encontrou uma equação empírica que descreve o valor de λ em função de um número inteiro n, com $n > 2$ ($n = 3, 4, 5, \dots$). Utilizando a relação

determinada por Balmer em 1885, obtemos o valor de λ_0 , chamado de limite da série de Balmer, quando n tende a infinito. A equação obtida por Balmer foi:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

Para obter o valor de λ_0 utilizamos uma “lâmpada” que consiste de um bulbo cilíndrico com uma região estrangula para concentrar o arco, representado também BA figura 03, à direita. Em suas extremidades foi aplicada uma grande diferença de potencial, da ordem de 10KV, capaz de excitar o elétron do átomo de Hidrogênio. O espectro obtido está apresentado na (figura 05); a partir destes valores obtemos $\lambda_0 = (365,1 \pm 0,4)$ nm, cujo erro foi calculado com base no desvio padrão para os três picos utilizados. O valor conhecido na época em que Balmer encontrou a relação da série que levou seu nome era de 364,6nm¹. Podemos obter, desse nosso resultado, o valor da Constante de Rydberg reescrevendo a fórmula de Balmer:

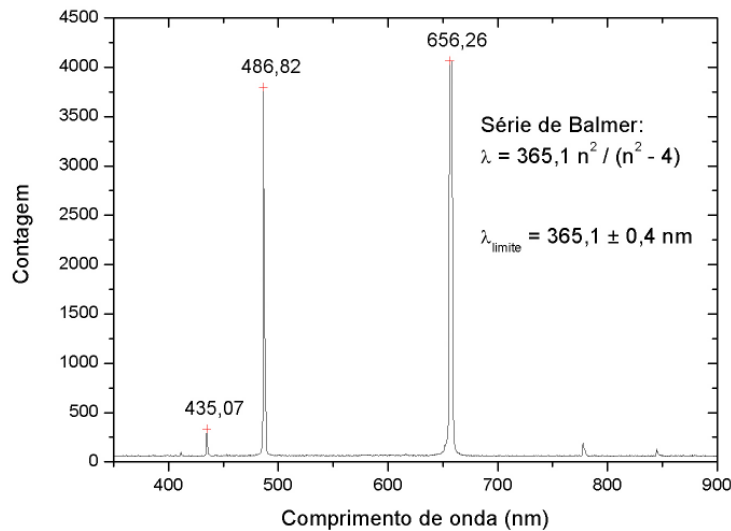


Figura 05 – Valores discretos do espectro do Hidrogênio: Série de Balmer

$$k = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{4}{\lambda_0} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Sendo $\delta R_H = \left| \frac{-4 \cdot \delta \lambda_0}{\lambda_0^2} \right|$ o erro da constante de Rydber e $\delta \lambda_0$ o erro de λ_0 . Assim,

temos: $R_H = (1096 \pm 1) \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$. O valor com maior precisão medido até hoje¹ foi de $R_H = (10967757,6 \pm 1,2) \text{ m}^{-1}$.

De nossos resultados, poderíamos prever outras séries para o hidrogênio. Assim, obtemos o espectro do hidrogênio com maior tempo de integração para vermos as linhas de menor comprimento de onda e comparamos os valores calculados com os valores obtidos nesta medida. Os resultados são exibidos na figura 06. É possível verificar que o valor medido sempre está acima do valor calculado, o que pode evidenciar um erro sistemático na medida, no entanto não descobrimos sua causa. Observa-se também que o menor ponto não está muito bem definido em relação a sua máxima intensidade, mas acrescentamos esse valor mesmo assim apenas com o objetivo de comparação.

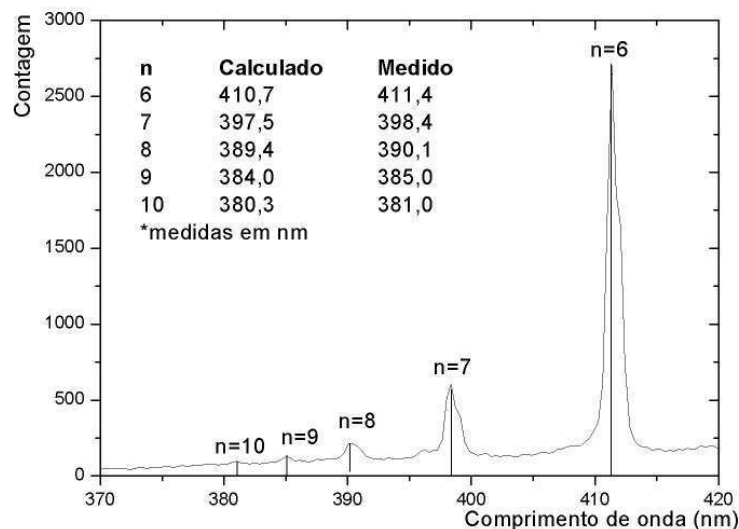


Figura 06 – Comprimentos de onda para a série de Balmer para o Hidrogênio: comparação entre comprimentos de onda medidos versus calculados com base na equação obtida anteriormente.

Constante de Wien

Para medir a constante de Wien, precisa-se de uma fonte de calor muito intensa (temperaturas acima de 700K). Como não dispomos de um pirômetro, ou outro equipamento que pudesse ser utilizado para medir a temperatura do filamento da lâmpada nos limitou apenas a estimar o valor da temperatura do filamento de tungstênio de uma lâmpada de 100 w de potência. Utilizando um valor da literatura¹ para a constante de Wien ($\lambda_{\max} T = \text{const} = 2,898 \times 10^{-3} \text{ m.K}$), podemos obter para a temperatura do filamento com a lâmpada em sua potência máxima o valor de $5431 \pm 1 \text{ K}$, o que está de acordo com dados experimentais para, por exemplo, a temperatura do Sol (5700K), o que era de se esperar pois, é a faixa de luz visível.

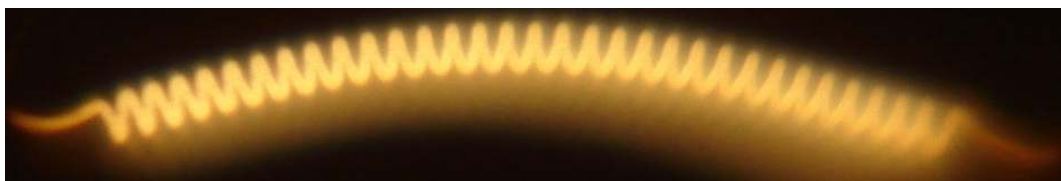


Figura 07 – Filamento incandescente de tungstênio. A coloração avermelhada se deve pelo fato de ter sido tirada uma fotografia da projeção do filamento da lâmpada sobre uma parede, usando uma lente divergente. Uma fotografia direta sem uso de filtro poderia danificar a máquina fotográfica se tirada foto com a lâmpada em sua potência máxima.



Figura 08 – Filamento da lâmpada desligada. É possível notar que o filamento se curva devido efeito de dilatação térmica.



Figura 09 – Montagem experimental para medir a temperatura da lâmpada. Acima a lâmpada incandescente e abaixo a saída da fibra ótica dos espectrômetros.

Uma possibilidade avaliada seria determinar a temperatura da lâmpada em função do tempo e estimar a condutividade térmica do gás no interior da lâmpada, pois o software utilizado possibilita aquisição no tempo. Isso, porém não foi possível, pois a queda de temperatura é muito rápida e mesmo utilizando a máxima capacidade de aquisição (um espectro a cada 1 ms) não foi possível determinar essa queda. A figura 10 apresenta o gráfico obtido para o espectro da lâmpada em função do tempo, sendo a lâmpada desligada algumas vezes durante a aquisição e a figura 11 apresenta uma quatro medidas do espectro da lâmpada e média para valor máximo, bem como o erro da medida.

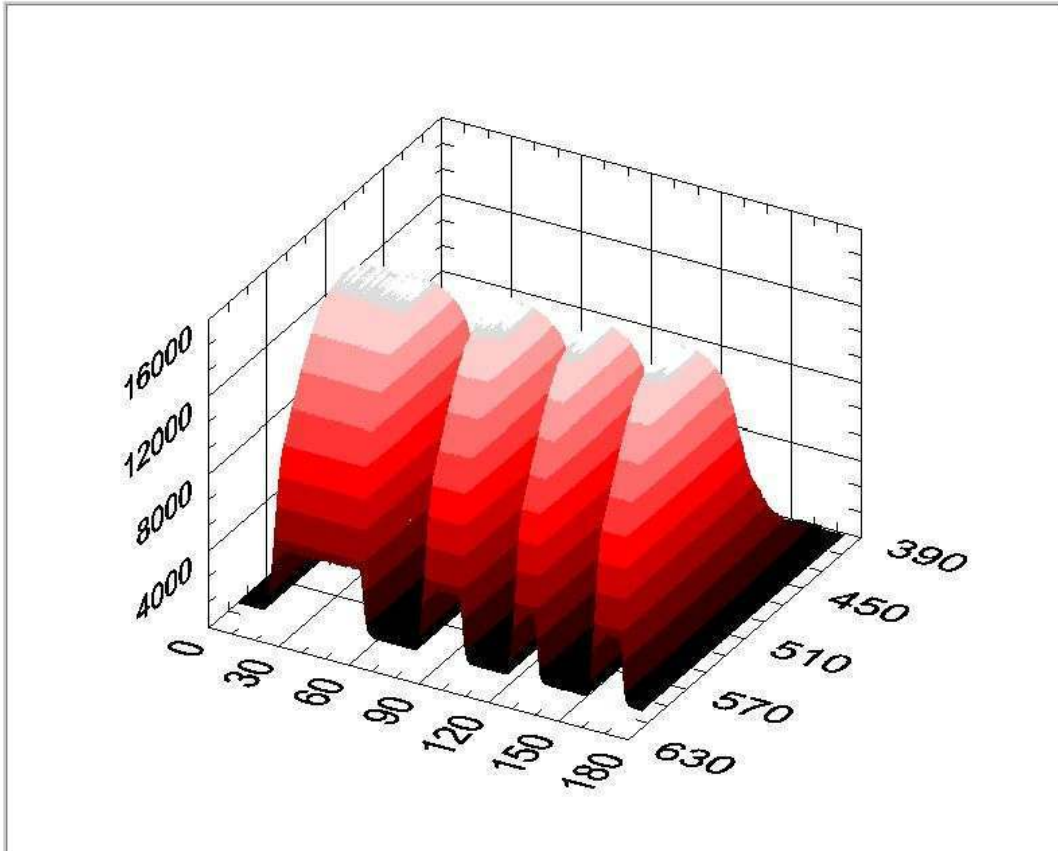


Figura 10 – Espectro da lâmpada em função do tempo. A reta vertical representa a contagem, a horizontal de 0 a 180 é o tempo e a outra é o comprimento de onda em nm.

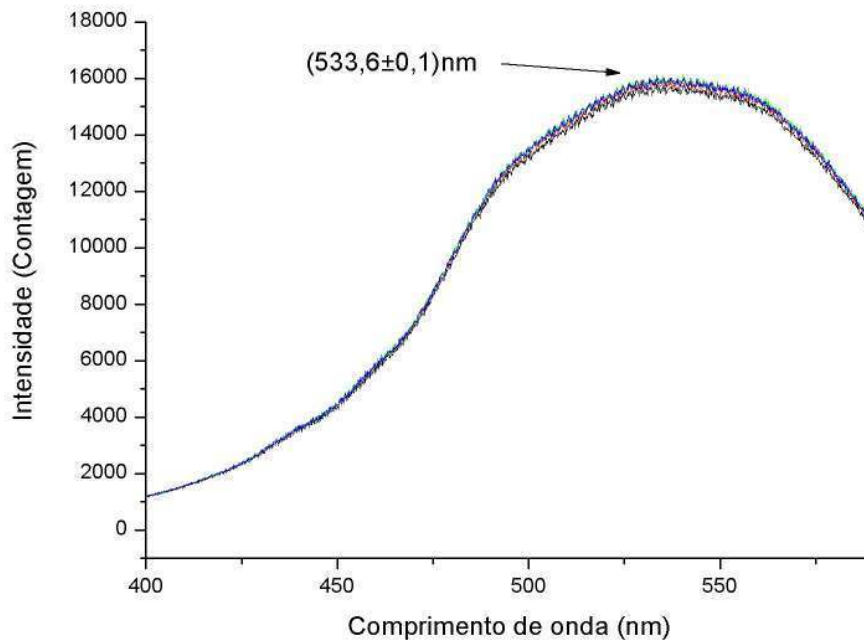


Figura 11 – Contagem nos espectrômetros em função do comprimento de onda em nm.

Arco numa lâmpada

Apresentamos algumas outras aplicações para a espectroscopia. A figura 12 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de água em comparação com a lâmpada de gás de Hidrogênio: nota-se que são praticamente iguais, evidenciando que é possível determinar quais os átomos que compõe uma amostra de substância desconhecida. Para comparar os resultados, selecionamos um tempo de integração de tal forma que os valores dos picos para a água e para o Hidrogênio estejam próximos.

A figura 13 apresenta o espectro de uma lâmpada fria (de mercúrio) comercial. Podemos notar que existe uma linha de comprimento de onda igual ao do comprimento de onda do mercúrio. O revestimento branco da lâmpada é um composto de fósforo que absorve a luz ultravioleta emitida pelo Mercúrio e a emite na região do visível.

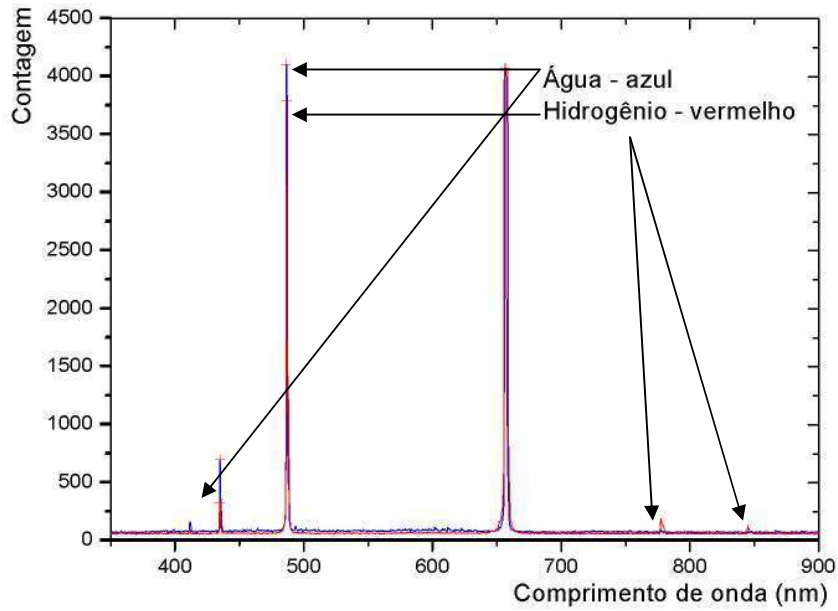


Figura 12 – Comparação entre os espectros de emissão de uma lâmpada de água e de uma de Hidrogênio

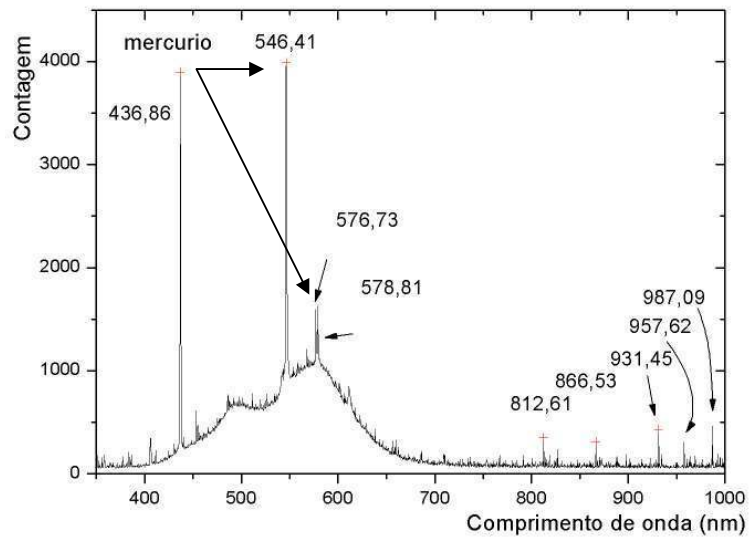


Figura 13 – Espectro de emissão de uma lâmpada de Mercúrio comercial (“lâmpada fria”)

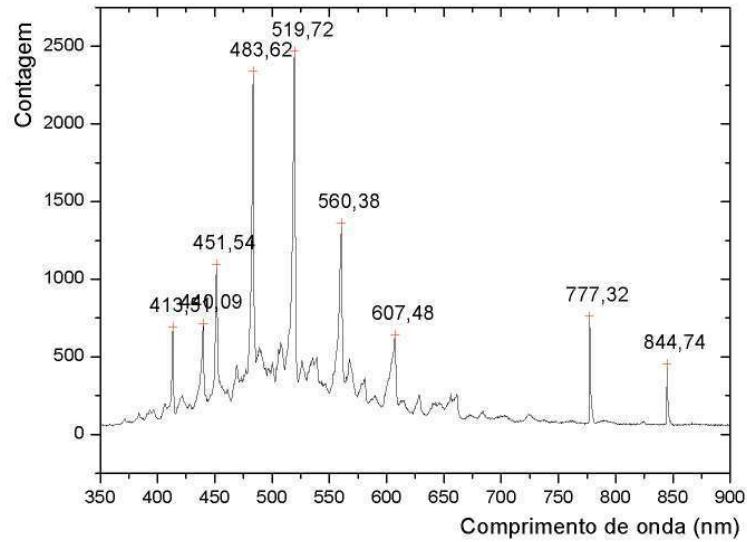


Figura 14 – Espectro de emissão de uma lâmpada de CO₂

Outra medida realizada, que apresenta mais detalhe no apêndice C, foi do arco produzido no interior de uma lâmpada incandescente, do mesmo tipo que a usada no experimento para a lei de Wien. A seguir, os espectros obtidos e o arco produzido. Na realidade não foi encontrado um gás que se coincidissem os valores de picos com os obtidos neste experimento, assim comparamos visualmente com a bibliografia⁹. Neste caso, não há rigor científico, mas só ousamos fazer isso, pois sabíamos previamente que o gás contido na lâmpada é argônio. De fato, deve ser um gás inerte, que não reaja com o filamento.



Figura 15 – (a) Arco elétrico obtido na lâmpada e (b) dado bibliográfico⁹.

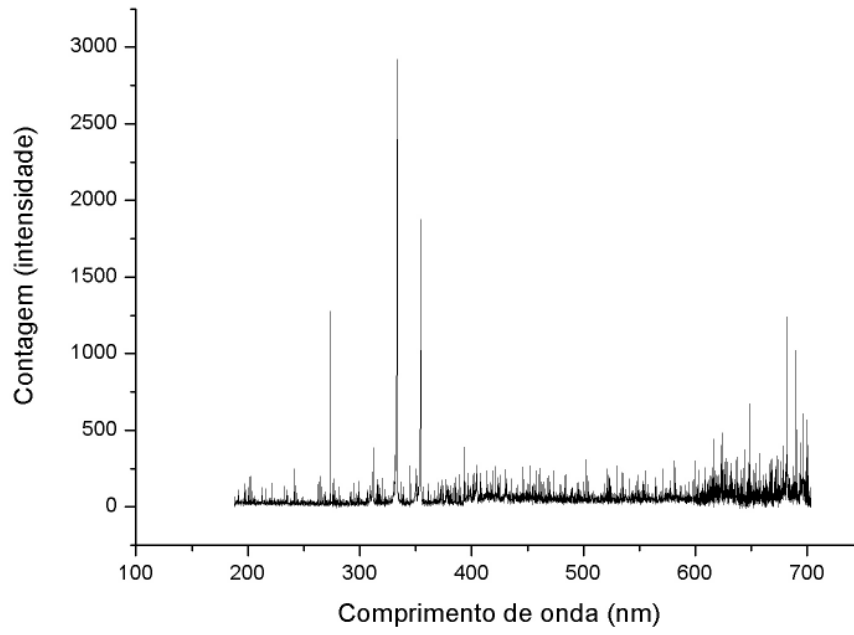


Figura 16 – Espectro da lâmpada incandescente quando é gerado um arco no seu interior

Conclusão

Através de uma análise quantitativa, podemos verificar experimentalmente a série de Balmer e o valor da constante de Rydberg, mostramos a utilidade de espectrômetros óticos para determinar substâncias e uma forma possível de medirmos a temperatura de materiais incandescente (que emitam radiação na frequência do visível).

Vimos que obter informações da matéria através do uso de técnicas de espectroscopia é um método muito preciso e rápido. Dentre suas aplicações, podemos citar a análise de materiais quando é preciso um resultado imediato, pois vimos que o espectro de moléculas depende também dos átomos constituintes. Além disso, medimos o espectro da água, do CO_2 , de uma lâmpada fria comercial e de uma lâmpada incandescente.

Referências Bibliográficas

1. Eisberg R., Resnick R., **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, Editora Campus, 25ª tiragem, Rio de Janeiro, 1991. (pg. 23 – Lei de Wien e constante de Wien; pg. 41 – fig. Comparando a quantização de energia quântica com a correspondente contínua clássica; pg. 137 – constante de Rydberg para o átomo de Hidrogênio)
2. Newton, I., **Newton (Óptica)**, Nova Cultural, São Paulo, 2005.
3. N. M., Nusseinzveig, **Curso de Física Básica**, Vol. 4, Ed. Edgard Blücher, 1ª Ed., São Paulo, 1998. (pg. 245 – A hipótese de Planck; pg. 260 – Espectros atômicos – Constante de Rydberg)
4. <http://www.oceanoptics.com/>, acessado em 22/02/2009. (Manual do equipamento incluso e traduzido no apêndice B; Espectro da lâmpada usada para calibração do espectrômetro. No manual, veja capítulo 1 e apêndices A e B)
5. <http://www-rohan.sdsu.edu/staff/drjackm/chemistry/chemlink/analytic/analyt1.html>, acessado em 22/02/2009
6. Daltrini, A. M., **Estudo de arco a altas temperaturas por espectroscopia visível e ultravioleta no vácuo**, Tese de Doutorado, IFGW, Campinas, 2003.
7. <http://www.fsc.ufsc.br/ccef/port/02-1/artpdf/a5.pdf>, acessado 30/05/2009. Este artigo mostra como pode ser montado um espectrômetro caseiro para usá-lo no ensino médio.
8. **A Invenção de Quantum de Energia segundo Planck**, http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_523.pdf, acessado em 30/05/2009.
9. **Imagens dos espectros mais comuns** <http://www.schaffrath.net/Spectra/>, Acessado em 01/02/2009. Usado para comparação visual com o espectro da lâmpada incandescente quando é gerado um arco no seu interior.

Apêndice A: Softwares

O algoritmo não poderá ser inserido, mas abaixo se encontra a aparência da interface final. Ele foi construído na plataforma Labview.

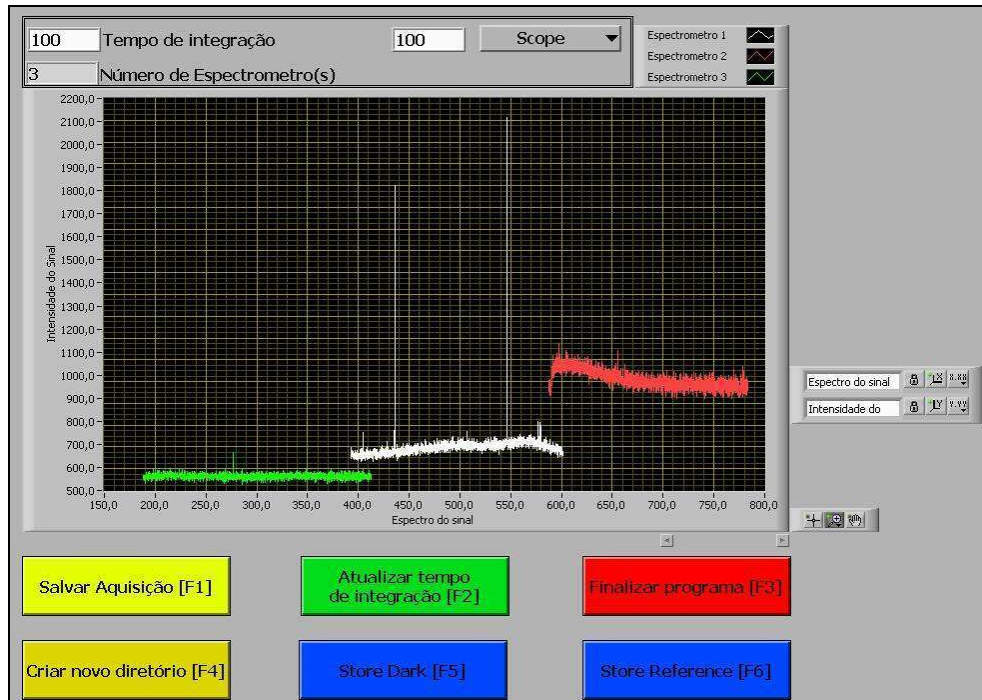


Fig. A1: Aparência do programa de aquisição de dados.

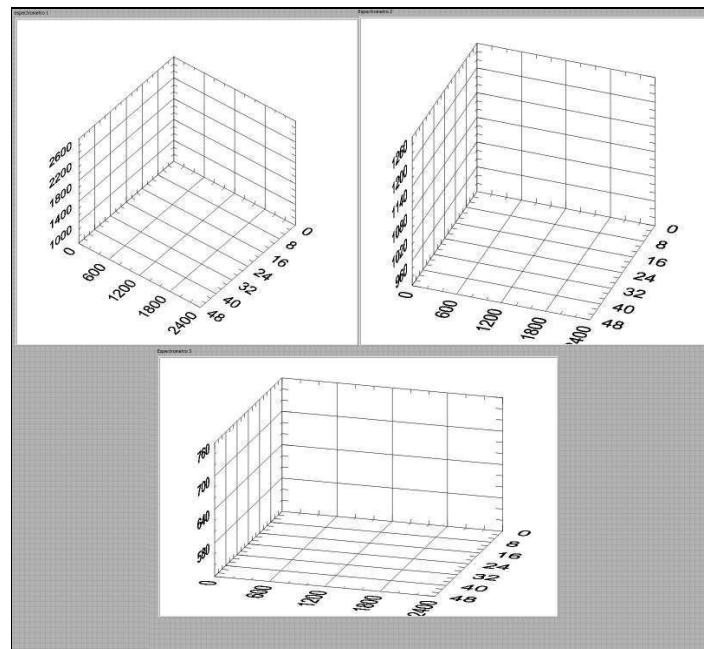


Fig. A2: Os resultados são apresentados em três gráficos separadamente, depois exportados automaticamente como imagem.

Apêndice B: Dados dos espectrômetros

Na tabela a seguir, apresentamos a faixa de comprimento de onda em que cada modelo trabalha. As demais características são iguais para todos eles.

Tabela 01: Range de comprimento de onda que cada modelo de espectrômetro é capaz de ler.

Modelo do Espectrômetro	Range de comprimento de onda (nm)
HR+C0163	188,1 - 412,7
HR+C0162	392,4 - 601,5
HR+C0244	587,5 - 783,3

As características que podem ser alteradas de acordo com a necessidade de uso estão descritas com mais detalhe nos itens a seguir (tabelas de 02 à 04 e figura B1). Os três espectrômetros foram ligados ao PC utilizando-se o *software* LabView[®]. Esta rotina foi criada para fazer a aquisição de dados do espectrômetro ótico em um intervalo de tempo.

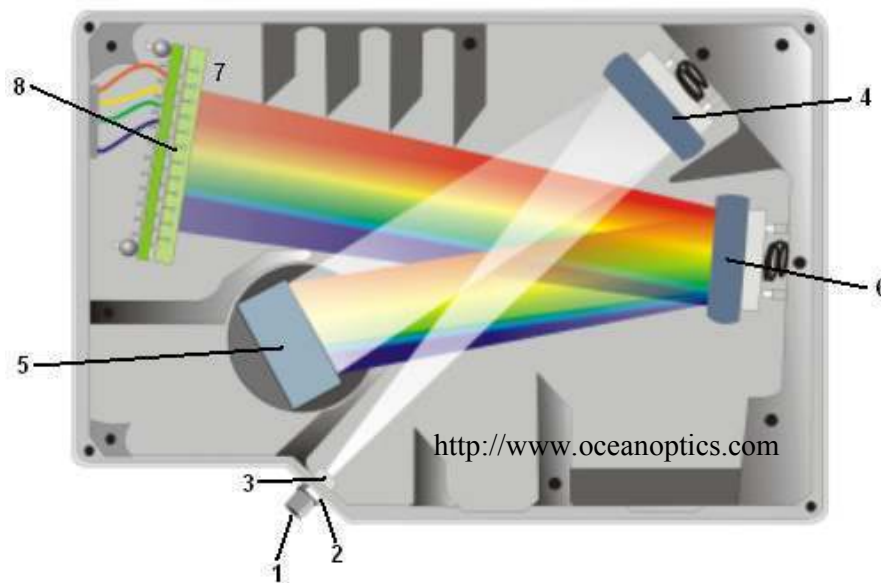


Fig. B1: Componentes internos dos Espectrômetros óticos. Na tabela 02 encontram-se as características de cada item



Fig. B2 – Detalhe para os três espectrômetros utilizados

Tabela 02: Identificação dos itens da figura 01. Descrição e nome dos itens

Item	Nome	Descrição
1	Conector SMA	Fixa a entrada da fibra ótica ao espectrômetro. A luz da entrada da fibra entra no sistema ótico por este conector.
2	Fenda	Uma peça de material escuro contendo uma abertura retangular, montado diretamente sobre o conector SMA. O tamanho da abertura regula a intensidade luminosa que entra no sistema ótico e controla a resolução espectral.
3	Filtro	Restringe a radiação para uma região pré-determinada de comprimentos de onda. A luz passa pelo filtro antes de entrar no sistema ótico. Filtros passa banda e passa alta são utilizados para restringir o a faixa de comprimento de onda à certa região.
4	Espelho colimador	A luz não colimada que entra no sistema ótico é então colimada pelo espelho até a Grade. A luz que entra no espectrômetro, passa pelo conector SMA, pelo <i>Slit</i> , e pelo filtro e é refletida pelo espelho até a Grade.

Tabela 03: Especificações do CCD dos espectrômetros

Especificações	Valores
Detector	Sony ILX-511 arranjo linear de CCD de silício
n° de elementos	2048 pixels
Sensibilidade	75 fotons por contagem a 400 nm
	41 fotons por contagem a 600 nm
Tamanho do Pixel	14 μm x 200 μm
Intensidade por Pixel	62.500 eletrons
Razão de sinal : ruído	250:1 (em sinal máximo)
Resolução A/D	14 bit
Ruído Dark	12 RMS counts
Correção de linearidade	>99,8%
Taxa máxima de pixel	Taxa com cada pixel digitalizado: 1MHz

Tabela 04: Características dos espectrômetros.

Especificações	Valores
Dimensões	148,6 mm x 104,8 mm x 45,1 mm
Massa	570 g
Consumo de Energia	220 mA à 5VDC
Detector	Arranjo de 2048 elementos de CCD linear de silício
Range do detector	200 - 1100 nm
Grade	14 grades disponíveis
Abertura de Entrada	5, 10, 25, 50, 100 ou 200 μm
Filtros	Filtros instalados: passa-alta e passa-banda
Distância focal	f/4, 101 mm
Resolução optica	Depende da grade e do tamanho da abertura de entrada
Dispersão luminosa	<0,05% a 600 nm; <0,10% a 435 nm
Range dinâmico	2 x 10 ⁸ (sistema); 1300:1 para uma aquisição simples
Conector da fibra optica	SMA 905 para cabo simples de fibra optica (0,22 NA)
Tranferência de dados:	
USB 2.0	Leitura completa para a memória a cada 1 ms
Porta Serial	Leitura completa para a memória a cada 100 ms
Tempo de integração	De 1 ms à 65 s
Canal analógico	Uma entrada analógica de 13 bit e uma saída analógica de 9 bit

Apêndice C: Criando Arco elétrico em casa

Neste item, incluímos um experimento simples, focado à aplicação no ensino de física: pode-se criar arco em sala de aula. Para isso, utilizamos um acendedor de fogão automático, conhecido comercialmente como “usininha” e que pode ser encontrado em qualquer loja que trabalhe com manutenção de fogão ou até mesmo em casas de ferramentas em geral. Os demais itens são mais comuns: um receptáculo (ou bocal) para lâmpada, uma lâmpada incandescente (quanto maior sua potência melhor, pois menor deverá ser a pressão no seu interior além de ter o bulbo maior, possibilitando maiores arcos – neste exemplo, foi usada uma de 200 w), fios, tomada macho, interruptor de campainha e um suporte (por exemplo, madeira).

A seguir, na figura C1, o resultado do trabalho. Deve-se ligar um dos fios que sai da “usininha” ao receptáculo e outro pode ser fixado com fita adesiva na superfície da lâmpada. Outros experimentos podem ser criados, dentre eles fazer uma chave de fenda de teste ascender na mão sem ser necessário tocar na lâmpada.

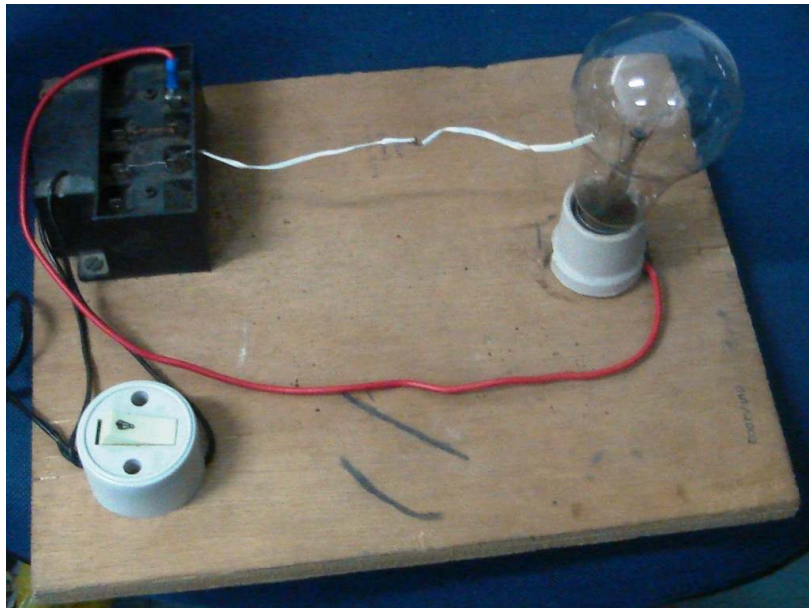


Figura C1 – Montagem experimental para produzir arco em casa.

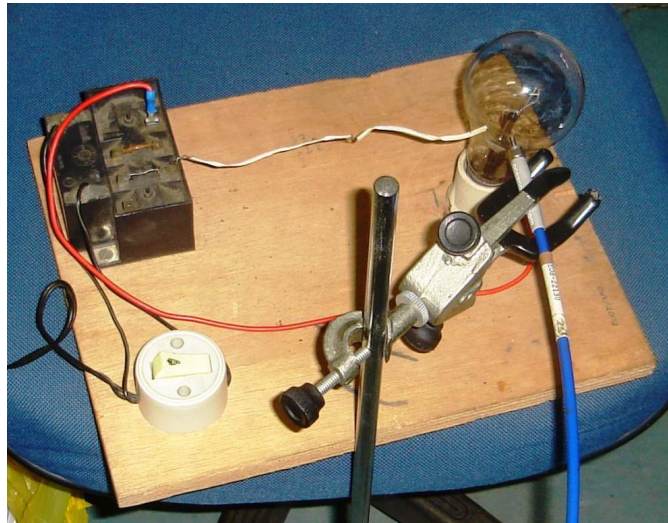
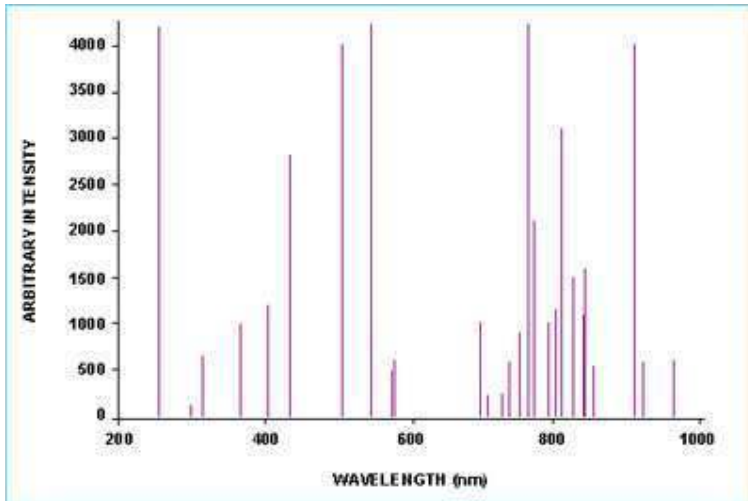


Figura C2 – Montagem experimental com saída do espectrômetro.



Figura C3 Arco formado no filamento da lâmpada.

Apêndice D: Demais dados



Mercury emission lines are <600 nm. Argon emission lines are >600 nm, and are shown here on an exaggerated amplitude scale.

Strong Hg Emission Lines by Wavelength (nm)

User's Tip: There are more emission lines published here than printed on the label on the HG-1 housing. The label is intended as a quick, convenient reference and does not list every Ar or Hg emission line that exists.

253.652	404.656
296.728	407.783*
302.150	435.833
313.155	546.074**
334.148	576.960
365.015	579.066

* This spectral line will not be evident with spectrometers configured with 300- or 600-lines/mm gratings.

** With spectrometers that have 1200-, 1800-, 2400- or 3600-lines/mm gratings, spectral lines will be evident at 576.96 nm and 579.07 nm.

Strong Ar Emission Lines by Wavelength (nm)

696.543	800.616*
706.722	811.531
710.748	826.452
727.294	842.465
738.398	852.144
750.387	866.794
763.511	912.297

772.376 922.450

794.818

* This spectral line will be evident only with spectrometers configured with 1800-, 2400-, or 3600-lines/mm gratings.

Parecer

Parece me que o aluno tem se esforçado bastante e conseguido demonstrações notáveis.

Professor C.A.Luengo



HR2000+ High-speed Fiber Optic Spectrometer

Installation and Operation Manual

Document Number 294-00000-000-02-0208

Offices: **Ocean Optics, Inc. World Headquarters**
830 Douglas Ave., Dunedin, FL, USA 34698
Phone 727.733.2447
Fax 727.733.3962
8 a.m.– 8 p.m. (Mon-Thu), 8 a.m.– 6 p.m. (Fri) EST

E-mail: **Info@OceanOptics.com** (General sales inquiries)
Orders@OceanOptics.com (Questions about orders)
TechSupport@OceanOptics.com (Technical support)

**Additional
Offices:**

Ocean Optics Asia

666 Gubei Road, Kirin Tower, Suite 601B, Changning District, Shanghai,
PRC. 200336

Phone 86.21.5206.8686

Fax 86.21.5206.8686

E-Mail Sun.Ling@OceanOptics.com

Ocean Optics B.V. (Europe)

Geograaf 24, 6921 EW DUIVEN, The Netherlands

Phone 31-(0)26-3190500

Fax 31-(0)26-3190505

E-Mail Info@OceanOpticsBV.com

Copyright © 2001-2008 Ocean Optics, Inc.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without written permission from Ocean Optics, Inc.

This manual is sold as part of an order and subject to the condition that it shall not, by way of trade or otherwise, be lent, re-sold, hired out or otherwise circulated without the prior consent of Ocean Optics, Inc. in any form of binding or cover other than that in which it is published.

Trademarks

All products and services herein are the trademarks, service marks, registered trademarks or registered service marks of their respective owners.

Limit of Liability

Every effort has been made to make this manual as complete and as accurate as possible, but no warranty or fitness is implied. The information provided is on an "as is" basis. Ocean Optics, Inc. shall have neither liability nor responsibility to any person or entity with respect to any loss or damages arising from the information contained in this manual.

Table of Contents

About This Manual	iii
Document Purpose and Intended Audience.....	iii
What's New in this Document	iii
Document Summary.....	iii
Product-Related Documentation	iii
Upgrades.....	iv
Chapter 1: Introduction	1
Product Overview	1
System Requirements	2
EEPROM Utilization	2
About SpectraSuite.....	2
Sampling System Overview.....	2
How Sampling Works.....	2
Modular Sampling Accessories.....	3
Interface Options	3
Breakout Box	3
Shipment Components.....	4
Chapter 2: Installing the HR2000+	5
Overview	5
HR2000+ Installation.....	5
Configuring the HR2000+ with OOIBase32	6
Operator and Serial Number Dialog Box	6
Default Spectrometer Configuration File.....	6
Configure Hardware Screen	6
Spectrometer Configuration Screen.....	7
Connect Spectroscopic Accessories	8
External Triggering Options.....	8

Chapter 3: Troubleshooting	9
Overview	9
HR2000+ Connected to PC Prior to Software Installation	9
Windows Operating Systems	9
Remove the Unknown Device from Windows Device Manager	10
Remove Improperly Installed Files.....	10
Mac Operating Systems	11
Linux Operating Systems	11
Older Version of OOIBase32 Installed	11
Appendix A: Calibrating the Wavelength of the HR2000+.....	13
Overview	13
About Wavelength Calibration	13
Calibrating the Spectrometer.....	14
Preparing for Calibration.....	14
Calibrating the Wavelength of the Spectrometer	14
Saving the New Calibration Coefficients: USB Mode	16
Saving the New Calibration Coefficients: Serial Mode	17
Appendix B: Specifications.....	19
Overview	19
How the HR2000+ Works.....	19
HR2000+ Components Table.....	20
HR2000+ Specifications	21
CCD Detector Specifications	21
HR2000+ Spectrometer.....	21
System Compatibility	22
Compatibility for Desktop or Notebook PCs	22
30-Pin Accessory Connector Pinout.....	23
30-Pin Accessory Connector Pinout Diagram	23
30-Pin Accessory Connector – Pin Definitions and Descriptions.....	23
30-Pin J2 Accessory Connector - Part Numbers	25
HR2000+ 15-Pin Accessory Cable Pinout.....	26
Index.....	27

About This Manual

Document Purpose and Intended Audience

This document provides the user of HR2000+ Spectrometer with instructions for setting up, calibrating and performing experiments with their spectrometer.

What's New in this Document

This version of the HR2000+ High-speed Fiber Optic Spectrometer, Installation and Operation Manual updates the power consumption specification.

Document Summary

Chapter	Description
Chapter 1: Introduction	Contains descriptive information about the HR2000+ Spectrometer and how sampling works. It also provides a list of system requirements, interface options, and shipment components.
Chapter 2: Installing the HR2000+	Provides installation and configuration instructions.
Chapter 3: Troubleshooting	Contains recommended steps to isolate and correct common problems.
Appendix A: Calibrating the Wavelength of the HR2000+	Provides instructions for calibrating the HR2000+ Spectrometers.
Appendix B: Specifications	Contains technical specifications and connector pinouts for the HR2000+ Spectrometers.

Product-Related Documentation

You can access documentation for Ocean Optics products by visiting our website at <http://www.oceanoptics.com>. Select *Technical* → *Operating Instructions*, then choose the appropriate document from the available drop-down lists. Or, use the **Search by Model Number** field at the bottom of the web page.

- Detailed instructions for SpectraSuite Spectrometer Operating Software are located at: <http://www.oceanoptics.com/technical/SpectraSuite.pdf>.
- Detailed instructions for the OOIBase32 Spectrometer Operating Software are located at: <http://www.oceanoptics.com/technical/ooibase32.pdf>

- Detailed instructions for the Breakout Box are located at:
http://www.oceanoptics.com/technical/HR4_breakout.pdf.
- Detailed instructions for External Triggering are located at:
<http://www.oceanoptics.com/technical/external-triggering.pdf>.

Engineering-level documentation is located on our website at *Technical* → *Engineering Docs*.

You can also access operating instructions for Ocean Optics products from the *Software and Technical Resources* CD that ships with the product.

Upgrades

Occasionally, you may find that you need Ocean Optics to make a change or an upgrade to your system. To facilitate these changes, you must first contact Customer Support and obtain a Return Merchandise Authorization (RMA) number. Please contact Ocean Optics for specific instructions when returning a product.

Chapter 1

Introduction

Product Overview

The HR2000+ High-Speed Miniature Fiber Optic Spectrometer provides optical resolution as good as 0.035 nm (FWHM). The HR2000+ is responsive from 200-1100 nm, but the specific range and resolution depends on your grating and entrance slit selections. With its capability of transferring 1ms spectra continuously, the HR2000+ is the fastest spectrometer available from Ocean Optics.

The HR2000+ is perfect for applications where fast reactions need to be monitored and high resolution is necessary, such as chemistry and biochemistry applications.

Data programmed into a memory chip on each HR2000+ includes wavelength calibration coefficients, linearity coefficients, and the serial number unique to each spectrometer. Our spectrometer operating software simply reads these values from the spectrometer — a feature that enables hot swapping of spectrometers among PCs.

The HR2000+ Spectrometer connects to a notebook or desktop PC via USB port or serial port. When connected to the USB port of a PC, the HR2000+ draws power from the host PC, eliminating the need for an external power supply.



Ocean Optics HR2000+ High-speed Fiber Optic Spectrometer

System Requirements

You can use the HR2000+'s USB connectivity with any PC that meets the following requirements:

- Windows 98/Me/2000/XP operating system (or Windows CE 2.11 or later for handheld PCs)
- Ocean Optics SpectraSuite or OOIBase32 software application installed and configured for use with the HR2000+. See *Chapter 2: [Installing the HR2000+](#)* for specific configuration instructions.

Alternately, the HR2000+ has serial port adaptability for connecting to PCs, PLCs, and other devices that support the RS-232 communication protocol. However, this connection method requires an external power supply to power the HR2000+, the Breakout Box (HR4-BREAKOUT), and a serial cable.

EEPROM Utilization

An EEPROM memory chip in each HR2000+ contains wavelength calibration coefficients, linearity coefficients, and a serial number unique to each individual spectrometer. The software application reads these values directly from the spectrometer, enabling the ability to “hot-swap” spectrometers between PCs without entering the spectrometer coefficients manually on each PC.

About SpectraSuite

SpectraSuite is the latest generation of operating software for all Ocean Optics spectrometers. It is a completely modular, Java-based spectroscopy software platform that operates on Windows, Macintosh and Linux operating systems. The software can control any Ocean Optics USB spectrometer and device, as well as any other manufacturer's USB instrumentation using the appropriate drivers.

SpectraSuite is a user-customizable, advanced acquisition and display program that provides a real-time interface to a variety of signal-processing functions. With SpectraSuite, you have the ability to perform spectroscopic measurements (such as absorbance, reflectance, and emission), control all system parameters, collect and display data in real time, and perform reference monitoring and time acquisition experiments. Consult the SpectraSuite manual for hardware requirements when using SpectraSuite (see [Product-Related](#) Documentation).

Sampling System Overview

How Sampling Works

Ocean Optics components function in a sampling system as follows:

1. The user stores reference and dark measurements to correct for instrument response variables.
2. The light transmits through an optical fiber to the sample.
3. The light interacts with the sample.
4. Another optical fiber collects and transmits the result of the interaction to the spectrometer.
5. The spectrometer measures the amount of light and transforms the data collected by the spectrometer into digital information.

6. The spectrometer passes the sample information to SpectraSuite.
7. SpectraSuite compares the sample to the reference measurement and displays processed spectral information.

Modular Sampling Accessories

Ocean Optics offers a complete line of spectroscopic accessories for use with the HR2000+. Most of our spectroscopic accessories have SMA connectors for application flexibility. Accordingly, changing the sampling system components is as easy as unscrewing a connector and replacing an accessory.

Interface Options

The HR2000+ has both USB and serial port connectors (with the use of an adapter), enabling you to connect the spectrometer to a desktop or notebook PC via a USB port.

Computer Interface	Operating System Requirements	Part Needed	Description of Part
Desktop or Notebook PC via USB Port	Windows 98/Me/2000/XP	USB-CBL-1 (included)	Cable that connects from USB port on HR2000+ to USB port on desktop or notebook PC
Desktop or Notebook PC via Serial Port	Any 32-bit Windows operating system	HR4-BREAKOUT (not included)	Adapter block that enables connection from serial port on HR2000+ to serial port on desktop or notebook PC; comes with 5 VDC power supply (required when connecting to serial port). User must supply own software.

Breakout Box

Ocean Optics also offers the Breakout Box (HR4-BREAKOUT), a passive module that separates the signals from their 30-pin port to an array of standard connectors and headers, enabling easy access to a variety of features found in Ocean Optics' HR2000+ Spectrometer. In addition to the accessory connector, the breakout box features a circuit board based on a neutral breadboard pattern that allows custom circuitry to be prototyped on the board itself.

Shipment Components

The following information and documentation ships with the HR2000+ Spectrometer:

❑ **Packing List**

The packing list is inside a plastic bag attached to the outside of the shipment box (the invoice arrives separately). It lists all items in the order, including customized components in the spectrometer (such as the grating, detector collection lens, and slit). The packing list also includes the shipping and billing addresses, as well as any items on back order.

❑ **Spectrometer Installation Instructions**

A sheet of paper that contains the information that you need to get your spectrometer system up and running. Further information can be found on the Ocean Optics *Software and Resources Library* CD (see below).

❑ **Wavelength Calibration Data Sheet**

Each spectrometer is shipped with a Wavelength Calibration Data Sheet that contains information unique to your spectrometer. SpectraSuite reads this calibration data from your spectrometer when it interfaces to a PC via the USB port. Any other interface requires that you manually enter the calibration data in OOIBase32 (select **Spectrometer** | **Configure** | **Wavelength Calibration** tab). See the OOIBase32 documentation for more information (refer to [Product-Related Documentation](#) for instructions on accessing OOIBase32 documentation).

Note

Please save the Wavelength Calibration Data Sheet for future reference.

❑ **Software and Technical Resources CD**

Each order ships with the Ocean Optics *Software and Technical Resources* CD. This disc contains software, operating instructions, and product information for all Ocean Optics software, spectrometers, and spectroscopic accessories. You must have Adobe Acrobat Reader version 6.0 or higher to view these files. Ocean Optics includes the Adobe Acrobat Reader on the *Software and Technical Resources* CD.

Ocean Optics software requires a password during the installation process. You can locate passwords for the other software applications on the back of the *Software and Resources Library* CD package.

Installing the HR2000+

Overview

You must install the software application prior to connecting the HR2000+ Spectrometer to the PC. The software installation installs the drivers required for HR2000+ installation. If you do not install the software first, the system will not properly recognize the HR2000+.

If you have already connected the HR2000+ to the PC prior to installing the software, consult *Chapter 3: [Troubleshooting](#)* for information on correcting a corrupt HR2000+ installation.

HR2000+ Installation

To connect the HR2000+ to a PC via the USB port, the PC must be running the Windows 98/ME/2000/XP operating system.

Note

The USB port on a PC can power up to five HR2000+ spectrometer channels. Systems with more than five channels require a powered USB hub.

► Procedure

Follow the steps below to connect the HR2000+ to a PC via the USB port:

1. Install SpectraSuite on the destination computer.
2. Locate the USB cable (USB-CBL-1) provided with the HR2000+.
3. Insert the square end of the cable into the side of the HR2000+.
4. Insert the rectangular end of the cable into the USB port of the PC.

If you installed SpectraSuite prior to connecting the HR2000+, SpectraSuite installs the HR2000+ drivers. If the drivers do not successfully install (or if you connected the HR2000+ to the PC before installing SpectraSuite), consult *Chapter 3: [Troubleshooting](#)*.

If you have followed the previous steps and started SpectraSuite, the spectrometer is already acquiring data. Even with no light in the spectrometer, there should be a dynamic trace displayed in the bottom of the graph. If you allow light into the spectrometer, the graph trace should rise with increasing light intensity. This means the software and hardware are correctly installed.

Note the spectrometer(s) that you have installed are listed in the Data Sources pane.

2: Installing the HR2000+

Once you install the SpectraSuite software and the hardware, and establish your sampling system, you are ready to take measurements.

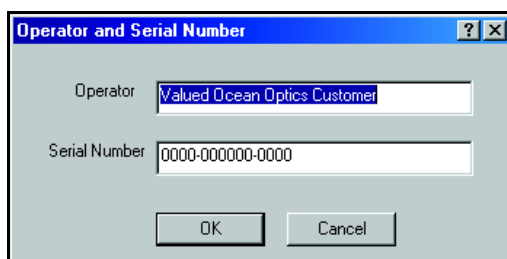
Configuring the HR2000+ with OOIBase32

Once you install the HR2000+ with OOIBase32 software, you must configure OOIBase32's **Configure Spectrometer** options so that OOIBase32 recognizes the HR2000+ Spectrometer. Consult the *OOIBase32 Spectrometer Operating Software Operating Instructions* for detailed instructions on configuring the spectrometer in OOIBase32 (see [Product-Related Documentation](#)).

The following sections contain instructions on initially configuring the HR2000+ the first time you start OOIBase32. Additional features are available for this spectrometer. See the *OOIBase32 Spectrometer Operating Software Operating Instructions* for detailed information on these HR2000+ features.

Operator and Serial Number Dialog Box

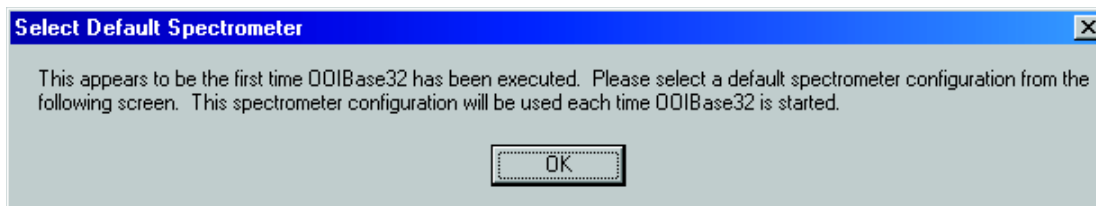
The **Operator and Serial Number** screen prompts you to enter a user name and software serial number into OOIBase32. Some data files created by OOIBase32 during sampling procedures use this information in the file headers.



Default Spectrometer Configuration File

The **Default Spectrometer Configuration File** screen prompts you to select a spectrometer configuration (.SPEC) file for use with the HR2000+. The unique serial number of the HR2000+ precedes the file extension (for example, HR2A0162.SPEC).

Navigate to the OOIBase32 installation directory and select the spectrometer configuration file.



Configure Hardware Screen

The **Configure Hardware** screen prompts you to enter spectrometer-specific information into OOIBase32 the first time you run the program. Typically, you need only enter this information the first time you run OOIBase32. However, you can alter the hardware configuration at any time using the **Spectrometer Configuration** screen. Select **Spectrometer | Configure** from the OOIBase32 menu bar to access the **Spectrometer Configuration** screen.



► **Procedure**

To configure hardware in USB Mode:

1. Specify S2000 in the **Spectrometer Type** drop-down menu.
2. Specify HR2000+ in the **A/D Converter Type** drop-down menu.
3. Specify the serial number of the HR2000+ under the **USB Serial Number** drop-down menu.

Note

The system pre-fills this drop-down menu with the serial numbers of all discovered HR2000+ Spectrometers.

4. Click the **OK** button to accept the selected options.
5. The spectrometer should now be able to acquire data and respond to light. Exit and restart OOIBase32 to save configuration data to disk.

Spectrometer Configuration Screen

The Spectrometer Configuration screen prompts you to configure specific channel-level spectrometer information, if necessary.

► **Procedure**

1. Select **Spectrometer | Configure** from the menu and set system parameters.
2. Select the **Wavelength Calibration** tab. OOIBase32 pre-fills the coefficients for the HR2000+ from information on a memory chip in the spectrometer.

2: Installing the HR2000+

3. Verify that the calibration coefficients match the coefficients from the Wavelength Calibration Data Sheet that accompanied the spectrometer. If necessary, modify these values using the USB Programmer utility.
4. Additionally, ensure that you select both the **Master** and **Channel Enabled** boxes.
5. In the **A/D Interface** tab, enter the same values as in the **Configure Hardware** screen. OOIBase32 stores this information for future use once you close the program.

Connect Spectroscopic Accessories

To find operating instructions for HR2000+-compatible products (such as light sources, sampling chambers, and probes), consult the *Software and Technical Resources* CD or the Ocean Optics website at <http://www.oceanoptics.com/technical/operatinginstructions.asp>.

External Triggering Options

You can trigger the HR2000+ using a variety of External Triggering options through the 30-pin Accessory Connector on the spectrometer. See the External Triggering Options document located at <http://www.oceanoptics.com/technical/external-triggering.pdf>. This document contains instructions for configuring External Triggering options for the HR2000+.

Troubleshooting

Overview

The following sections contain information on troubleshooting issues you may encounter when using the HR2000+ Spectrometer.

HR2000+ Connected to PC Prior to Software Installation

Windows Operating Systems

If you connected your Ocean Optics USB device to the computer prior to installing your Ocean Optics software application, you may encounter installation issues that you must correct before your Ocean Optics device will operate properly.

Follow the applicable steps below to remove the incorrectly installed device, device driver, and installation files.

Note

If these procedures do not correct your device driver problem, you must obtain the *Correcting Device Driver Issues* document from the Ocean Optics website:
<http://www.oceanoptics.com/technical/engineering/correctingdevicedriverissues.pdf>.

Remove the Unknown Device from Windows Device Manager

► Procedure

1. Open Windows Device Manager. Consult the Windows operating instructions for your computer for directions, if needed.
2. Locate the **Other Devices** option and expand the **Other Devices** selection by clicking on the "+" sign to the immediate left.

Note

Improperly installed USB devices can also appear under the Universal Serial Bus Controller option. Be sure to check this location if you cannot locate the unknown device.

3. Locate the unknown device (marked with a large question mark). Right-click on the **Unknown Device** listing and select the **Uninstall** or **Remove** option.
4. Click the **OK** button to continue. A warning box appears confirming the removal of the Unknown Device. Click the **OK** button to confirm the device removal.
5. Disconnect the HR2000+ from your computer.
6. Locate the section in this chapter that is appropriate to your operating system and perform the steps in the following [Remove Improperly Installed Files](#) section.

Remove Improperly Installed Files

► Procedure

1. Open Windows Explorer.
2. Navigate to the **Windows | INF** directory.

Note

If the INF directory is not visible, you must disable the Hide System Files and Folders and Hide File Extensions for Known File Types options in Windows Folder Options. Access Windows Folder Options from Windows Explorer, under the **Tools | Folder Options** menu selection.

3. Delete the **OOI_USB.INF** in the INF directory. If your computer is running either the Windows 2000 or XP operating system, you must also delete the **OOI_USB.PNF** file in the INF directory.
4. Navigate to the **Windows | System32 | Drivers** directory.
5. Delete the **EZUSB.SYS** file.
6. Reinstall your Ocean Optics application and reboot the system when prompted.

7. Plug in the USB device.

The system is now able to locate and install the correct drivers for the USB device.

Mac Operating Systems

Since there are no device files for the USB2000-FLG Spectrometer in a Mac operating system, you should not encounter any problems if you installed the spectrometer before the SpectraSuite software.

Linux Operating Systems

For Linux operating systems, all you need to do is install the SpectraSuite software, then unplug and replug in the spectrometer. Technically, the driver files for Linux simply give nonprivileged users permission to use newly connected hardware. There isn't any long-term harm to plugging in the device before installing the software.

Older Version of OOIBase32 Installed

If the PC to be used to interface to your HR2000+ already has an older version of OOIBase32 software installed, you must install the latest version of OOIBase32. You can download the latest version of OOIBase32 from the Ocean Optics website at

<http://www.oceanoptics.com/technical/softwaredownloads.asp>.

You do not need to uninstall previous versions of OOIBase32 when upgrading to the latest version.

Appendix A

Calibrating the Wavelength of the HR2000+

Overview

This appendix describes how to calibrate the wavelength of your spectrometer. Though each spectrometer is calibrated before it leaves Ocean Optics, the wavelength for all spectrometers will drift slightly as a function of time and environmental conditions. Ocean Optics recommends periodically recalibrating the HR2000+.

About Wavelength Calibration

You are going to be solving the following equation, which shows that the relationship between pixel number and wavelength is a third-order polynomial:

$$\lambda_p = I + C_1p + C_2p^2 + C_3p^3$$

Where:

λ = the wavelength of pixel p

I = the wavelength of pixel 0

C_1 = the first coefficient (nm/pixel)

C_2 = the second coefficient (nm/pixel²)

C_3 = the third coefficient (nm/pixel³)

R_λ = the reference intensity at wavelength λ

You will be calculating the value for I and the three C s.

Calibrating the Spectrometer

Preparing for Calibration

To recalibrate the wavelength of your spectrometer, you need the following components:

- A light source capable of producing spectral lines

Note

Ocean Optics' HG-1 Mercury-Argon lamp is ideal for recalibration. If you do not have an HG-1, you need a light source that produces several (at least 4-6) spectral lines in the wavelength region of your spectrometer.

- An HR2000+ spectrometer
- An optical fiber (for spectrometers without a built-in slit, a 50- μm fiber works best)
- A spreadsheet program (Excel or Quattro Pro, for example) or a calculator that performs third-order linear regressions

Note

If you are using Microsoft Excel, choose **Tools | Add-Ins** and check **AnalysisToolPak** and **AnalysisToolPak-VBA**.

Calibrating the Wavelength of the Spectrometer

► Procedure

Perform the steps below to calibrate the wavelength of the spectrometer:

1. Place the software into Scope mode and take a spectrum of your light source. Adjust the integration time (or the A/D conversion frequency) until there are several peaks on the screen that are not off-scale.
2. Move the cursor to one of the peaks and position the cursor so that it is at the point of maximum intensity.
3. Record the pixel number that is displayed in the status bar or legend (located beneath the graph). Repeat this step for all of the peaks in your spectrum.
4. Use the spreadsheet program or calculator to create a table like the one shown in the following figure. In the first column, place the exact or true wavelength of the spectral lines that you used.

In the second column of this worksheet, place the observed pixel number. In the third column, calculate the pixel number squared, and in the fourth column, calculate the pixel number cubed.

Independent Variable	Dependent Variables			Values Computed from the Regression Output	
True Wavelength (nm)	Pixel #	Pixel # ²	Pixel # ³	Predicted Wavelength	Difference
253.65	175	30625	5359375	253.56	0.09
296.73	296	87616	25934336	296.72	0.01
302.15	312	97344	30371328	302.40	-0.25
313.16	342	116964	40001688	313.02	0.13
334.15	402	161604	64964808	334.19	-0.05
365.02	490	240100	117649000	365.05	-0.04
404.66	604	364816	220348864	404.67	-0.01
407.78	613	375769	230346397	407.78	0.00
435.84	694	481636	334255384	435.65	0.19
546.07	1022	1044484	1067462648	546.13	-0.06
576.96	1116	1245456	1389928896	577.05	-0.09
579.07	1122	1258884	1412467848	579.01	0.06
696.54	1491	2223081	3314613771	696.70	-0.15
706.72	1523	2319529	3532642667	706.62	0.10
727.29	1590	2528100	4019679000	727.24	0.06
738.40	1627	2647129	4306878883	738.53	-0.13
751.47	1669	2785561	4649101309	751.27	0.19

- Use the spreadsheet or calculator to calculate the wavelength calibration coefficients. In the spreadsheet program, find the functions to perform linear regressions.
 - If using Quattro Pro, look under **Tools | Advanced Math**
 - If using Excel, look under **Analysis ToolPak**
- Select the true wavelength as the dependent variable (Y). Select the pixel number, pixel number squared, and the pixel number cubed as the independent variables (X). After executing the regression, you will obtain an output similar to the one shown below. Numbers of importance are noted.

Regression Statistics

Multiple R 0.999999831
 R Square 0.999999663 ← R Squared
 Adjusted R Square 0.999999607
 Standard Error 0.125540214
 Observations 22

	<u>Coefficients</u>	<u>Standard Error</u>	
Intercept	190.473993	0.369047536	← First coefficient
X Variable 1	0.36263983	0.001684745	← Second coefficient
X Variable 2	-1.174416E-05	8.35279E-07	
X Variable 3	-2.523787E-09	2.656608E-10	← Third coefficient

7. Record the Intercept, as well as the First, Second, and Third Coefficients. Additionally, look at the value for R squared. It should be very close to 1. If not, you have most likely assigned one of your wavelengths incorrectly.

Keep these values at hand.

Saving the New Calibration Coefficients: USB Mode

Ocean Optics programs wavelength calibration coefficients unique to each HR2000+ onto an EEPROM memory chip in the HR2000+.

You can overwrite old calibration coefficients on the EEPROM if you are using the HR2000+ via the USB port. If you are using the HR2000+ via the serial port, consult the [Saving the New Calibration Coefficients: Serial Mode](#) section later in this appendix.

► Procedure

To save wavelength calibration coefficients using the USB mode, perform the following steps:

1. Ensure that the HR2000+ is connected to the PC and that you have closed all other applications.
2. Point your browser to <http://www.oceanoptics.com/technical/softwaredownloads.asp> and scroll down to **Microcode**. Select **USB EEPROM Programmer**.
3. Save the setup file to your computer.
4. Run the **Setup.exe** file to install the software. The **Welcome** screen appears.
5. Click the **Next** button. The **Destination Location** screen appears.
6. Accept the default installation location, or click the **Browse** button to specify a directory. Then, click the **Next** button. The **Program Manager Group** screen appears.
7. Click the **Next** button. The **Start Installation** screen appears.
8. Click the **Next** button to begin the installation. Once the installation finishes, the **Installation Complete** screen appears.
9. Click the **Finish** button and reboot the computer when prompted.
10. Navigate to the **USB EEPROM Programmer** from the Start menu and run the software.
11. Click on the desired HR2000+ device displayed in the left pane of the **USB Programmer** screen.
12. Double-click on each of the calibration coefficients displayed in the right pane of the USB Programmer screen and enter the new values acquired in Steps 5 and 6 of the [Calibrating the Wavelength of the Spectrometer](#) section in this appendix.
13. Repeat Step 12 for all of the new values.
14. Click on the **Save All Values** button to save the information, and then **Exit** the USB Programmer software.

The new wavelength calibration coefficients are now loaded onto the EEPROM memory chip on the HR2000+.

Saving the New Calibration Coefficients: Serial Mode

If you are connecting the HR2000+ Spectrometer to the serial port of the PC, you need to save the new wavelength calibration coefficients to the .SPEC file that OOIBase32 accesses when opened.

Note

You cannot save the calibration coefficients to the EEPROM memory chip on the HR2000+ when using the serial mode.

► Procedure

To save Wavelength Calibration Coefficients using the Serial mode, perform the following steps:

1. Open the OOIBase32 application.
2. Select **Spectrometer | Configure** from the OOIBase32 menu bar. The **Configure Spectrometer** screen appears.
3. Select the **Wavelength Calibration** tab to update the wavelength coefficients within OOIBase32.
4. Enter in the new values acquired from Steps 5 and 6 of the [Calibrating the Wavelength of the Spectrometer](#) section in this appendix.
5. Click the **OK** button to save the information in OOIBase32.

A: Calibrating the Wavelength of the HR2000+

Appendix B

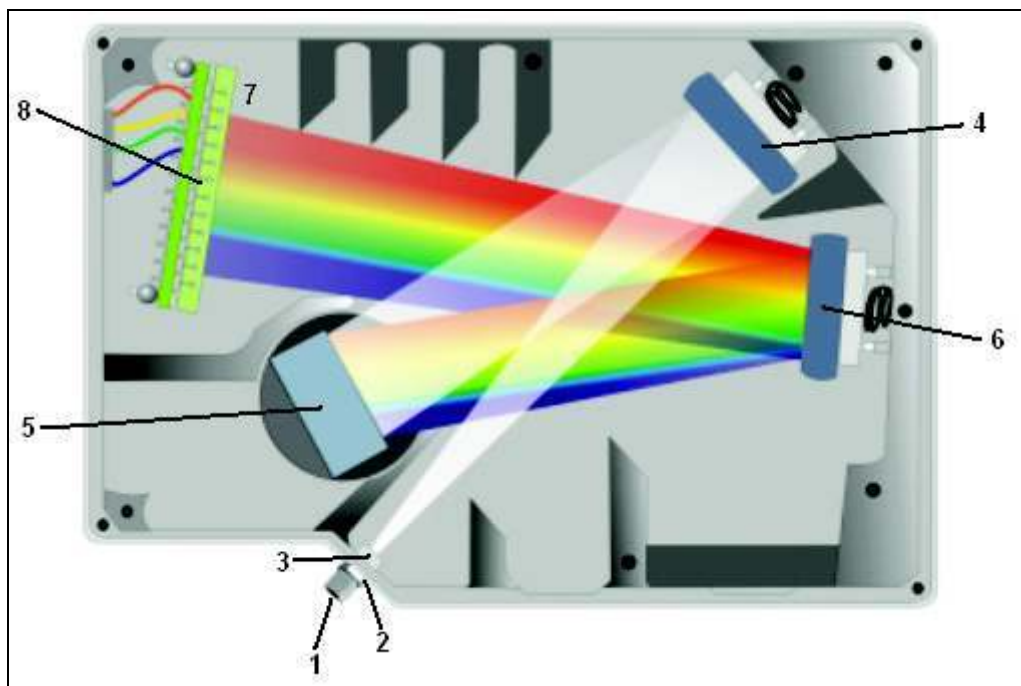
Specifications

Overview

This appendix contains information on spectrometer operation, specifications, and system compatibility. It also includes accessory connector pinout diagrams and pin-specific information.

How the HR2000+ Works

Below is a diagram of how light moves through the optical bench of an HR2000+ Spectrometer. The optical bench has no moving parts that can wear or break; all the components are fixed in place at the time of manufacture. Items with an asterisk (*) are user-specified.



HR2000+ Spectrometer with Components

See [HR2000+ Components Table](#) on the following page for an explanation of the function of each numbered component in the HR2000+ Spectrometer in this diagram.

HR2000+ Components Table

Ocean Optics permanently secures all components in the HR2000+ at the time of manufacture. Only Ocean Optics technicians can replace interchangeable components, where noted.

Item	Name	Description
1	SMA Connector	Secures the input fiber to the spectrometer. Light from the input fiber enters the optical bench through this connector.
2	Slit	A dark piece of material containing a rectangular aperture, which is mounted directly behind the SMA Connector. The size of the aperture regulates the amount of light that enters the optical bench and controls spectral resolution. You can also use the HR2000+ without a Slit. In this configuration, the diameter of the fiber connected to the HR2000+ determines the size of the entrance aperture. Only Ocean Optics technicians can change the Slit.
3	Filter	Restricts optical radiation to pre-determined wavelength regions. Light passes through the Filter before entering the optical bench. Both bandpass and longpass filters are available to restrict radiation to certain wavelength regions. Only Ocean Optics technicians can change the Filter.
4	Collimating Mirror	Focuses light entering the optical bench towards the Grating of the spectrometer. Light enters the spectrometer, passes through the SMA Connector, Slit, and Filter, and then reflects off the Collimating Mirror onto the Grating.
5	Grating	Diffraction light from the Collimating Mirror and directs the diffracted light onto the Focusing Mirror. Gratings are available in different groove densities, allowing you to specify wavelength coverage and resolution in the spectrometer. Only Ocean Optics technicians can change the Grating.
6	Focusing Mirror	Receives light reflected from the Grating and focuses the light onto the CCD Detector or L2 Detector Collection Lens (depending on the spectrometer configuration).
7	L2 Detector Collection Lens	An optional component that attaches to the CCD Detector. It focuses light from a tall slit onto the shorter CCD Detector elements. The L2 Detector Collection Lens should be used with large diameter slits or in applications with low light levels. It also improves efficiency by reducing the effects of stray light. Only Ocean Optics technicians can add or remove the L2 Detection Collection Lens.
8	CCD Detector (UV or VIS)	Collects the light received from the Focusing Mirror or L2 Detector Collection Lens and converts the optical signal to a digital signal. Each pixel on the CCD Detector responds to the wavelength of light that strikes it, creating a digital response. The spectrometer then transmits the digital signal to the OOIBase32 application.

HR2000+ Specifications

The following sections provide specification information for the CCD detector in the HR2000+, as well as the HR2000+ Spectrometer itself. HR2000+CG-UV-NIR specifications are listed in *Appendix C*:

[Error! Reference source not found.](#)

CCD Detector Specifications

Specification	Value
Detector	Sony ILX-511 linear silicon CCD array
No. of elements	2048 pixels
Sensitivity	75 photons per count at 400 nm 41 photons per count at 600 nm
Pixel size	14 μm x 200 μm
Pixel well depth	62,500 electrons
Signal-to-noise ratio	250:1 (at full signal)
A/D resolution	14 bit
Dark noise	12 RMS counts
Corrected linearity	>99.8%
Maximum pixel rate	Rate at which pixels are digitized is 1 MHz

HR2000+ Spectrometer

Specification	Value
Dimensions	148.6 mm x 104.8 mm x 45.1 mm
Weight	570 g
Power consumption	220 mA @ 5 VDC
Detector	2048-element linear silicon CCD array
Detector range	200-1100 nm
Gratings	14 gratings available

B: HR2000+ Specifications

Specification	Value
Entrance aperture	5, 10, 25, 50, 100 or 200 μm wide slits
Order-sorting filters	Installed longpass and bandpass filters
Focal length	f/4, 101 mm
Optical resolution	Depends on grating and size of entrance aperture
Stray light	<0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm
Dynamic range	2×10^8 (system); 1300:1 for a single acquisition
Fiber optic connector	SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
Data transfer rate: USB 2.0 Port Serial Port	Full scans into memory every 1 millisecond Full scans into memory every 600 milliseconds
Integration time	1 millisecond to 65 seconds
Interfaces	USB 2.0, 480 Mbps (USB 1.1 compatible); RS-232 (2-wire); SPI (3-wire); I ² C Inter-Integrated Circuit 2-wire serial bus
Operating systems: USB Port Serial Port	Windows 98/Me/2000/XP, Mac OS X, and Linux Any 32-bit Windows operating system
Onboard GPIO	10 user-programmable digital I/Os
Analog channels	One 13-bit analog input and one 9-bit analog output

System Compatibility

The following sections provide information on hardware and software requirements for the HR2000+.

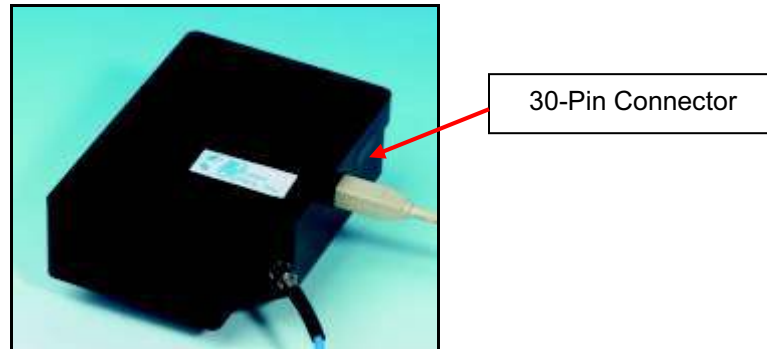
Compatibility for Desktop or Notebook PCs

To use the HR2000+, you must have a PC that meets the following minimum requirements:

- Operating systems: Windows 98/Me/2000/XP, Mac OS X, or Linux with USB port; any 32-bit Windows OS with serial port
- Computer interfaces: USB 2.0 @ 480 Mbps; RS-232 (2-wire) @ 115.2 K baud
- Peripheral interfaces: SPI (3-wire), I²C inter-integrated circuit

30-Pin Accessory Connector Pinout

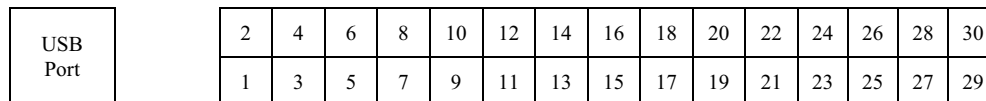
The HR2000+ features a 30-pin Accessory Connector, located on the side of the unit as shown:



Location of HR2000+ 30-Pin Accessory Connector

30-Pin Accessory Connector Pinout Diagram

When facing the 30-pin Accessory Connector on the front of the vertical wall of the HR2000+, pin numbering is as follows:



30-Pin Accessory Connector Pinout Diagram

30-Pin Accessory Connector – Pin Definitions and Descriptions

The following table contains information regarding the function of each pin in the HR2000+'s 30-Pin Accessory Connector:

Pin #	Function	Input/Output	Description
1	RS232 Rx	Input	RS232 receive signal – Communicates with a PC over DB9 Pin 3
2	RS232 Tx	Output	RS232 transmit signal – Communicates with a PC over DB9 Pin 2
3	GPIO (2)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
4	V5_SW	Output	Regulated 5 Volt power pin – Supplies 50 mA (maximum)
5	Ground	Input/Output	Ground

B: HR2000+ Specifications

Pin #	Function	Input/Output	Description
6	I ² C SCL	Input/Output	I ² C clock signal for communication to other I ² C peripherals
7	GPIO (0)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
8	I ² C SDA	Input/Output	I ² C data signal for communication to other I ² C peripherals
9	GPIO (1)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
10	Ext. Trigger In	Input	TTL input trigger signal – See External Triggering Options document for information.
11	GPIO (3)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
12	V _{CC} , V _{USB} , or 5V _{IN}	Input or Output	Input power pin for HR2000+ – When operating via USB, this pin can power other peripherals – Ensure that peripherals comply with USB specifications
13	SPI Data Out	Output	SPI Master Out Slave In (MOSI) signal for communication to other SPI peripherals
14	V _{CC} , V _{USB} , or 5V _{IN}	Input or Output	Input power pin for HR2000+ – When operating via USB, this pin can power other peripherals – Ensure that peripherals comply with USB specifications
15	SPI Data In	Input	SPI Master In Slave Out (MISO) signal for communication to other SPI peripherals
16	GPIO (4)	Input /Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
17	Single Strobe	Output	TTL output pulse used as a strobe signal – Has a programmable delay relative to the beginning of the spectrometer integration period
18	GPIO (5)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
19	SPI Clock	Output	SPI clock signal for communication to other SPI peripherals
20	Continuous Strobe	Output	TTL output signal used to pulse a strobe – Divided down from the master clock signal
21	SPI Chip Select	Output	SPI Chip/Device Select signal for communication to other SPI peripherals

Pin #	Function	Input/Output	Description
22	GPIO (6)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
23	Analog In (0-5V)	Input	13-bit analog-to-digital input with a 0-5V range
24	Analog Out (0-5V)	Output	9-bit programmable output voltage with a 0-5V range
25	Lamp Enable	Output	TTL signal driven Active HIGH when the Lamp Enable command is sent to the spectrometer
26	GPIO (7)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
27	Ground	Input/Output	Ground
28	GPIO (8)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)
29	Ground	Input/Output	Ground
30	GPIO (9)	Input/Output	General purpose software-programmable, digital input/output (channel number)

30-Pin J2 Accessory Connector - Part Numbers

The part numbers for the 30-pin accessory connector on the HR2000+ Spectrometer are as follows:

- The connector is Pak50™ model from 3M Corp. Headed Connector – Part Number **P50-030P1-RR1-TG**.
- The mating connector is Part Number **P50-030S-TGF**.
- Mating the two components requires two 1.27 mm (50 mil) flat ribbon cables (3M 3365 Series is recommended).

If you are customizing your HR2000+ Spectrometer system or configuring External Triggering, you may need these part numbers to complete your setup.

HR2000+ 15-Pin Accessory Cable Pinout

Pin #	Description	Pin #	Description
1	Single_strobe	9	GPIO-9
2	ContStrobe	10	GND_SIGNAL
3	V5_SW	11	SDA
4	ExtTrigIn	12	SCL
5	ExtTrigIn	13	LampEnable
6	GPIO-8	14	A_IN
7	A_OUT	15	GPIO-7
8	ExtTrigIn		

Index

Numbers

- 15-pin accessory cable
 - pinouts, 26
- 30-pin accessory connector
 - diagram, 23
 - part numbers, 25
 - pin definitions, 23

A

- accessories, 8
- Accessories, 3
- accessory connector
 - pinout, 23
- Adobe Acrobat Reader, 4

B

- breakout box, 3

C

- Calibrating, iii, 13
- calibration, 13
 - preparing for, 14
 - procedure, 14
- calibration coefficients
 - saving in Serial mode, 17
 - saving in USB mode, 16
- CCD, 21
- CCD Detector, 20
- collimating mirror, 20
- compatibility, 22
 - Desktop or Notebook PCs, 22
- Components Table, 20
- Configure Hardware, 6
- configuring, 6

D

- Default Spectrometer Configuration File, 6
- detector, 21
- Detector Collection Lens, 20
- document
 - audience, iii
 - purpose, iii
 - summary, iii

E

- EEPROM, 2
- External Triggering, 8

F

- filter, 20
- focusing mirror, 20

G

- grating, 20

I

- Installation, 5
 - USB mode, 5
- installed filter, 20
- Interface, 3

L

- L2 Detector Collection Lens, 20
- Lens, 20

M

memory chip, 2
mirror, 20

O

OOIBase32
 configuring, 6
Options
 Interface, 3

P

packing list, 4
passwords, 4
power supply (external), 2
product-related documentation, iii

S

Sampling
 Accessories, 3
 System, 2
serial number, 6
setup, 5
shipment components, 4
slit, 20
SMA Connector, 20
Software and Resources Library CD, 4
specifications, 19, 21
 detector, 21
 spectrometer, 21
SpectraSuite, 2
Spectrometer Configuration Screen, 7
spectrometer operation, 19
spectroscopic accessories, 8
System Requirements, 2

T

Triggering, 8
troubleshooting
 Linux systems, 11
 Mac systems, 11
 OOIBase32, 11
 Windows systems, 9
Troubleshooting, 9

U

upgrades, iv
USB mode, 5
USB-ADP-PC, 3
USB-CBL-1, 3

W

Wavelength Calibration
 about, 13
Wavelength Calibration Data File, 4
Wavelength Calibration Data Sheet, 4
what's new, iii

A Invenção do Conceito de Quantum de Energia segundo Planck

Nelson Studart

*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos,
13565-905, São Carlos, São Paulo*

Recebido em 22 de Novembro de 2000. Aceito em 29 de Dezembro de 2000.

Há cem anos, a idéia do quantum provocou uma revolução na ciência e a busca de uma nova base conceitual para a toda a física, como enfatizou Einstein. Neste artigo, discuto os aspectos essenciais dos trabalhos de Planck de 1900 sobre a radiação do corpo negro e a hipótese da quantização da energia.

A hundred years ago, the quantum concept provoked a revolution in science and the search of a new conceptual basis for whole physics, as emphasized by Einstein. In this paper, I discuss the essential features of Planck's works in 1900 on the blackbody radiation and the hypothesis of energy quantization.

I Introdução

Tropeçavas nos astros desastrada
Quase não tínhamos livros em casa
E a cidade não tinha livreria
Mas os livros que em nossa vida entraram
São como a radiação do corpo negro
Apontando pra a expansão do Universo
Porque a frase, o conceito, o enredo, o verso
(E, sem dúvida, sobretudo o verso)
É o que pode lançar mundos no mundo.
Caetano Veloso em Livros (1a. estrofe)

Em 14 de dezembro de 1900, Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1957) apresentou, em uma reunião da Sociedade Alemã de Física, o trabalho intitulado *Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia no Espectro Normal* [1], em que introduziu o conceito de quantização da energia e deu origem a uma das revoluções da física no século XX. Os versos de Caetano Veloso, do seu disco *Livro*¹, torna o tema bastante atual para o grande público ao focar a radiação cósmica de fundo, o fóssil remanescente do Universo primordial e a principal evidência da existência do *big bang* e expansão do Universo.

As origens da teoria quântica, em particular o significado e a repercussão da hipótese de Planck, têm sido analisadas em vários artigos e livros com o devido rigor histórico. Dentre eles, gostaria de destacar os de Leon

Rosenfeld[3], Martin Klein [4, 5, 6, 7], Hans Kangro[8, 9], Max Jammer[10], e Mehra e Rechenberg[11] que relevam sobremaneira o papel de Planck como inventor da teoria quântica.

Mais do que celebrar este importante acontecimento, pretendo neste artigo discutir as origens da teoria quântica de um modo didático – pelo menos na concepção do autor – com a esperança de que este texto possa ser usado em disciplinas de Física Moderna e Mecânica Quântica, com ênfase em seus aspectos históricos, bem como na disciplina de Evolução de Conceitos da Física, ou mesmo, de História da Física.²

A invenção do quantum de energia é um dos muitos exemplos na história da ciência que revela que “conceitos científicos são criados por ações da imaginação e inteligência humanas e não são como objetos que são ‘descobertos’ como entidades que já existem”. [13] Como enfatiza Arons, alertar os estudantes para este fato é uma tarefa revestida de caráter pedagógico inestimável.

Uma outra característica relevante desta invenção é a demonstração cabal da eficiência da interação entre o pesquisador teórico e o experimental provido de uma infra-estrutura laboratorial adequada. A ligação estreita entre Planck e seus colegas Heinrich Rubens (1865-1922) e Ferdinand Kurlbaum (1857-1927), do *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* – o mais importante laboratório físico-técnico alemão, centro de referência de pesos e medidas e precursor do atual Laboratório Nacional de Física e Tecnologia da Alemanha

¹Agraciado este ano com o *Grammy*, a mais importante premiação musical dos Estados Unidos, na categoria *World Music*.

²Uma introdução bastante simples aos conceitos da física quântica numa abordagem quase-histórica pode ser encontrada na Ref. [12].

– foi fundamental para que a hipótese da quantização da energia fosse formulada. Como veremos, foi a constatação, por Rubens, de que seus dados experimentais se ajustavam muito bem à fórmula de Planck para a distribuição espectral da radiação térmica, obtida através da interpolação entre dois limites de frequências, que levou Planck a procurar as razões básicas para a obtenção da famosa lei da radiação do corpo negro quando “após algumas semanas do mais extenuante trabalho da minha vida, a escuridão se desfez e uma inesperada vista começou a surgir”.³

Os trabalhos seminiais sobre a quantização da energia foram apresentados por Planck, perante a Academia Alemã de Física, nas sessões de 19 de outubro e 14 de dezembro de 1900. Na primeira comunicação, uma nova fórmula para a distribuição espectral da radiação normal (corpo negro) é proposta. Na segunda, Planck introduz a hipótese de quantização da energia seguindo um método não-ortodoxo inspirado nas idéias da mecânica estatística de Ludwig Boltzmann (1844-1906). No início de 1901, aparece no *Annalen der Physik* o trabalho completo, em que Planck apresenta uma dedução mais elaborada da sua distribuição espectral.⁴

II A Radiação do Corpo Negro

Um corpo aquecido emite radiação eletromagnética em um largo espectro contínuo de frequências, principalmente na região do infravermelho (sensação de calor), mas com intensidade variável que atinge um máximo em um determinado comprimento de onda. É bem conhecido, por exemplo, que um metal a 600°C, (por exemplo, em um forno elétrico) apresenta uma fraca coloração avermelhada enquanto que o mesmo material (por exemplo, em uma siderúrgica) apresenta uma cor azulada a temperaturas bem mais altas. O Sol, cuja temperatura na superfície é de cerca de 6.000°C, é o exemplo mais familiar de emissão de radiação térmica, cujo espectro abrange toda a região visível incluindo a de comprimentos de onda maiores (infravermelho) e menores (ultravioleta).

De uma maneira geral, matéria e radiação interagem e atingem o equilíbrio termodinâmico através de trocas de energia. Sejam e a potência emissiva, *i.e.* a quantidade de energia radiante emitida por unidade de área e por unidade de tempo, e a a absorvidade ou absorvância, *i.e.* a fração de energia incidente sobre a superfície que é absorvida. W. Ritchie (1833)⁵ verificou o princípio de proporcionalidade entre emissão e absorção total, em sua famosa experiência com dois corpos radiantes A e B , usando um termômetro dife-

rencial. No equilíbrio térmico, o princípio estabelece que

$$\frac{e_A}{a_A} = \frac{e_B}{a_B}. \quad (1)$$

Suponha que um dos corpos apresente a especificidade de que $a_N = 1$, ou seja o corpo N absorve toda a radiação que incide sobre ele. Daí, denominamos N de corpo negro. É evidente, da Eq. (1), que

$$e_N = \frac{e_A}{a_A} \quad \text{tal que} \quad e_N > e_A \quad (2)$$

para qualquer corpo A . Assim, o corpo negro possui uma potência emissiva maior do que a de qualquer outro corpo. Evidentemente, um objeto com estas características é um corpo ideal que não pode ser encontrado na prática, mas pode ser construído, numa boa aproximação, através de uma caixa oca (um forno, por exemplo) com paredes internas metálicas e uma pequena abertura que permite a passagem de radiação, como ilustrado na Fig. 1. A caixa deve ser revestida de um excelente isolante térmico e espelhada externamente, refletindo toda radiação eventualmente incidente, exceto na abertura. A radiação, que entra na cavidade, tem uma probabilidade muito pequena de escapar, permanecendo assim em seu interior e sendo espalhada pelas paredes da cavidade até atingir o equilíbrio térmico. Desta forma, toda a radiação incidente é absorvida pelo corpo.

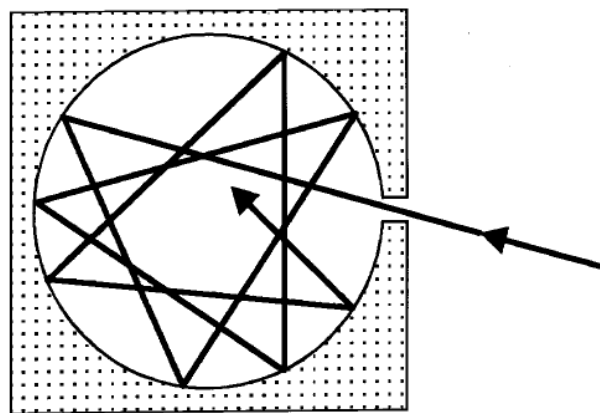


Figura 1. Representação esquemática de um corpo negro.

A radiação contida na cavidade pode ser decomposta em suas componentes espectrais através de uma função distribuição $\rho(\nu, T)$ tal que $\rho(\nu, T)d\nu$ é a densidade de energia (energia por unidade de volume) da radiação com frequência no intervalo compreendido entre ν e $\nu + d\nu$ quando a cavidade está a uma temperatura absoluta T . O espectro emitido pela cavidade

³M. Planck, citado na Ref. [4], p. 468.

⁴A versão para o português deste trabalho encontra-se neste número da RBEF.

⁵Citado na Ref. [9], p. 7.

é especificado pelo fluxo de energia $R(\nu, T)$ que, obviamente, deve ser proporcional a $\rho(\nu, T)$, com a constante de proporcionalidade advinda de fatores geométricos.⁶ Na verdade, temos

$$R(\nu, T) = \frac{c}{4}\rho(\nu, T), \quad (3)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo. É esta intensidade de energia que é medida experimentalmente.

II.1 Leis Universais do Espectro

Em 1859, Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) apresentou perante a Academia de Berlim o trabalho *Sobre a relação entre a emissão e absorção de calor e luz*, em que provou que “para raios de mesmo comprimento de onda e a mesma temperatura, a razão entre a potência emissiva e a absorvidade são as mesmas para todos os corpos”.⁷ O teorema foi demonstrado com “base em considerações teóricas bastante simples” e estabelece que, para quaisquer corpos em equilíbrio térmico trocando radiação com comprimento de onda λ , a Eq. (1) é satisfeita.⁸ Somente em um segundo artigo, Kirchhoff introduziu a noção de “um corpo *perfeitamente negro*”⁹, como fiz na seção I, e mostrou que a potência emissiva de um corpo negro depende só da temperatura e da frequência da radiação, tal que

$$e_N = F(\nu, T), \quad (4)$$

onde $F(\nu, T)$ é uma função universal independente da forma, tamanho e composição química do corpo.

Com base na termodinâmica e na teoria eletromagnética da radiação, é possível deduzir duas leis relativas à dependência da radiação do corpo negro com a temperatura:

1. A partir de resultados experimentais de J. Tyndall (1864) de que a emissão total de um fio de platina a 1.200°C é 11,7 vezes maior que a correspondente emissão a 525°C, Josef Stefan (1835-1893) concluiu, em 1879, que a energia total é proporcional à quarta potência da temperatura absoluta, pois $(1473/798)^4 \simeq 11,7$. Este resultado fortuito¹⁰ foi demonstrado rigorosamente por Boltzmann (1884) com base na existência

de uma pressão de radiação – que mostrou ser $p = U/3$ usando a teoria eletromagnética de James Clerk Maxwell (1831-1879) –, e considerando a radiação como uma máquina térmica, sujeita às leis da termodinâmica, para concluir que

$$U = \sigma T^4, \quad (5)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann.¹¹

2. A outra lei, chamada *lei de deslocamento*, data de 1893, e foi demonstrada por Wilhelm Wien (1864-1928). A lei estabelece que a distribuição espectral da densidade de energia é dada pela equação

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (6)$$

em que $f(\nu/T)$ é uma função apenas da razão entre a frequência e a temperatura. Esta relação pode ser deduzida através do efeito Doppler que surge quando radiação incide sobre um espelho hipotético móvel.¹² Observe que a lei de Stefan-Boltzmann está contida na lei de deslocamento de Wien, desde que

$$\begin{aligned} U &= \int \rho(\nu, T) d\nu = \int \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \\ &= T^4 \int x^3 f(x) dx = \sigma T^4. \end{aligned}$$

A lei de Wien pode ser escrita, de uma outra forma, em termos do comprimento de onda da radiação ao invés da frequência. Ora, $\rho(\nu, T) d\nu = \rho(\lambda, T) d\lambda$, e como $\lambda\nu = c$, temos $|d\nu|/\nu = |d\lambda|/\lambda$. Portanto

$$\rho(\lambda, T) d\lambda = \frac{c^4}{\lambda^5} f\left(\frac{c}{\lambda T}\right) d\lambda = \lambda^{-5} \varphi(\lambda T) d\lambda. \quad (7)$$

A origem do nome “lei de deslocamento” deve-se ao fato de que o comprimento de onda, no qual a intensidade de radiação é máxima, varia com a temperatura de acordo com a relação

$$\lambda_{\max} T = b \quad \text{ou} \quad \lambda_{\max} \propto \frac{1}{T}. \quad (8)$$

Esta relação é facilmente deduzida da Eq. (7), simplesmente calculando o comprimento de onda para o qual $\rho(\lambda, T)$ é máximo. Obviamente, o valor de b depende da forma da função $f(c/\lambda T)$.

⁶Para o cálculo deste fator, ver Ref. [15], p. 387.

⁷Citado na Ref. [10], p. 2.

⁸Deve ser mencionado, por razões históricas, que Kirchhoff se interessou pelo estudo dos processos de emissão e absorção a partir de suas investigações das raias do espectro solar.

⁹É curioso assinalar que o termo *corpo negro* já havia sido usado, não com este significado, por Isaac Newton (1642-1727) no livro *Optics* (1704). Ver Ref. [10], p. 50.

¹⁰Na verdade, Tyndall mediu uma radiação que estava longe de ser a de um corpo negro.

¹¹Veja a dedução da lei T^4 na Ref. [14]. Considere um gás ideal de radiação com energia E , densidade de energia U e pressão $p = (1/3)U$. Usando a relação termodinâmica $(\partial E/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ e o fato que $(\partial E/\partial V)_T = U$, pois U é uma função apenas da temperatura, segue, após algumas manipulações, que $dU/U = 4(dT/T)$. Integrando obtém-se o resultado desejado.

¹²Ver apêndice XXXIII da Ref. [16].

A lei de Wien foi verificada experimentalmente inúmeras vezes – a confirmação mais cuidadosa foi a de Friedrich Paschen (1865-1947) –, e constituiu um considerável avanço pois permitia determinar a distribuição espectral para qualquer temperatura, uma vez que se conhecesse a distribuição em uma dada temperatura. Otto Lummer (1860-1925) e Ernst Pringsheim (1859-1917), em Berlim, confirmaram a validade da Eq. (8), encontrando que $b = 0,294 \text{ cm.grau}$.¹³

II.2 Fórmulas Empíricas da Distribuição Espectral

No entanto, nem os princípios e relações básicas da termodinâmica nem do eletromagnetismo, por si só, permitem achar a forma funcional de $f(\nu/T)$ ou $\varphi(\lambda T)$. Sua determinação era um dos maiores problemas da física teórica no final do século XIX.

Uma das conjecturas propostas, em 1896 pelo próprio Wien[17], foi baseada em argumentos dúbios de que a distribuição de energia deveria ser do tipo daquela proposta por Maxwell para a distribuição de velocidades de moléculas de um gás. Wien argumentou que o número de moléculas é proporcional a $\exp(-mv^2/k_B T)$ – expressão que deveria ser válida também para moléculas no sólido – e “uma visão atualmente aceita é que as cargas elétricas das moléculas podem excitar ondas eletromagnéticas...[e] como o comprimento de onda λ da radiação emitida por uma dada molécula é uma função de v , v é também uma função de λ ”. Assim, usando a sua lei, dada pela Eq. (7), propôs que a distribuição espectral seria ser dada por

$$\varphi(\lambda T) = C \exp(-c/\lambda T)$$

ou

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \alpha \exp\left(-\beta \frac{\nu}{T}\right), \quad (9)$$

onde C , c , α e β são constantes. Merece ser destacado o papel desempenhado pelo *Physicalisch-Technische Reichsanstalt* e os experimentos aí realizados a partir de 1896 através das figuras proeminentes de Otto Lummer, membro do laboratório desde 1889, e seus colegas e colaboradores Ernst Pringsheim, Heinrich Rubens e Ferdinand Kurlbaum. As medidas da distribuição espectral eram difíceis de serem obtidas com a precisão necessária para decidir dentre várias fórmulas empíricas propostas. Uma descrição detalhada dos resultados experimentais pode ser encontrada na Ref. [9]. A Fig. 2 mostra os resultados de Lummer e Pringsheim ao final de 1899. A fórmula de Wien ajustava-se satisfatoriamente aos resultados experimentais ‘preliminares’.

¹³Planck vai usar este valor para determinar a constante h e a constante de Boltzmann k_B .

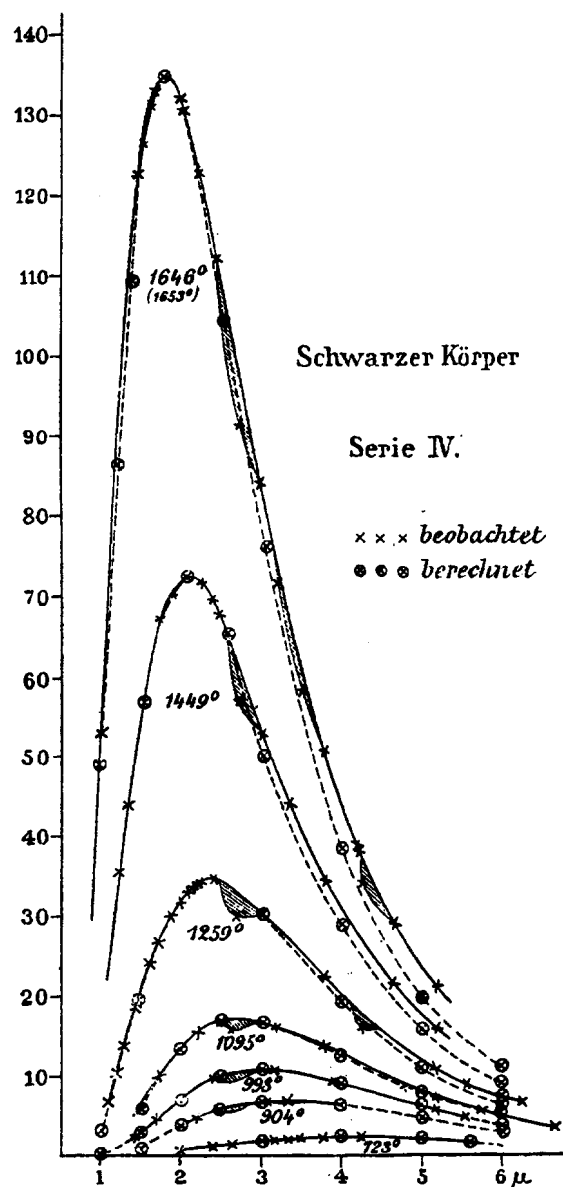


Figura 2. Intensidade espectral como função do comprimento de onda obtida por Lummer e Pringsheim em novembro de 1899. Extraído da Ref. [9], p. 176.

III A Teoria de Planck sobre a Radiação do Calor

A partir do desafio de se encontrar uma fórmula precisa e bem fundamentada da distribuição espectral, nasceu a teoria quântica introduzida por Planck.

Em 1897, Planck, com quase 40 anos – assim como Galileo (1546-1642), fez suas descobertas com uma

idade já avançada se comparada com àquela de outros grandes cientistas na época de suas maiores contribuições –, começou a investigar o problema da radiação do corpo negro. De acordo com o teorema de Kirchhoff, a radiação possuía um caráter universal, de modo que Planck procurou uma abordagem que se baseasse na eletrodinâmica e na irreversibilidade do processo que conduzia a radiação ao equilíbrio térmico. A questão principal seria determinar como a radiação e a matéria interagem e atingem o equilíbrio. Como podemos explicar que um sistema conservativo formado de radiação eletromagnética e uma coleção de osciladores harmônicos – que Planck chamou ressonadores – chega ao equilíbrio sem invocar outras hipóteses além das leis da teoria eletromagnética e da termodinâmica? A escolha dos osciladores harmônicos, como um modelo simples para a matéria, pode ser justificada pelo teorema de Kirchhoff que assegura a independência da distribuição da radiação do corpo negro em relação à composição da matéria.

Em 1899, Planck provou um teorema bastante importante que estabelece uma relação entre a densidade de energia $\rho(\nu, T)$ e a energia média $\bar{u}(\nu, T)$ do conjunto de osciladores harmônicos que representava os átomos na superfície interna da cavidade no corpo negro em equilíbrio termodinâmico. O resultado pode ser escrito como¹⁴

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{u}(\nu, T). \quad (10)$$

Como a radiação e os osciladores estão em equilíbrio, a frequência ν tem duplo significado: representa a frequência da radiação incidente assim como uma possível frequência dos modos de oscilação dos átomos na parede da cavidade.

A Eq. (10) pode ser obtida, em linhas gerais, pela determinação da energia irradiada por segundo por uma carga acelerada. Este é um cálculo essencial na teoria eletromagnética e pode ser encontrado em inúmeros livros-textos. O resultado é importante para a compreensão das propriedades da radiação eletromagnética, não apenas no corpo negro, mas também daquela emitida por átomos, estações de rádio, estrelas e até na origem da cor azul dos céus.[19] A famosa fórmula para a potência irradiada por um dipolo oscilante é dada por $P(t) = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} \mathbf{a}^2$, em que \mathbf{a} é a aceleração da carga q . No caso de oscilador harmônico (dipolo oscilante), $a = -(2\pi\nu)^2 x$, e tomando-se a média temporal, transforma-se em $P = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} (2\pi\nu)^4 \langle x^2 \rangle$ em que o valor médio é tomado em intervalos de tempo longos

comparados com o período de oscilação, mas suficientemente pequenos para desprezarmos a radiação nestes intervalos. Como a energia total média dos osciladores $\bar{u} = m(2\pi\nu)^2 \langle x^2 \rangle$, então $P = \frac{2}{3} \frac{q^2}{mc^3} (2\pi\nu)^2 \bar{u}$. Por outro lado, o trabalho fornecido por segundo ao oscilador por um campo de radiação com densidade de energia $\rho(\nu)$ é dado por $P = \frac{\pi q^2}{3m} \rho(\nu)$, que resulta da solução da equação do movimento do oscilador harmônico na presença de um campo elétrico com frequência ν .¹⁵ Igualando as duas expressões, temos o resultado do teorema de Planck, Eq. (10).

É evidente que Planck precisava calcular a energia média de um oscilador harmônico a uma temperatura T para determinar, através da Eq. (10), a distribuição espectral. Poderia usar o resultado já conhecido do teorema da equipartição da energia – que não levaria à resposta correta como discutiremos a seguir. No entanto, Planck preferiu usar uma abordagem “termodinâmica”, talvez devido ao seu continuado interesse nesta linha de pesquisa desde o seu doutorado, cuja tese consistiu numa reanálise do trabalho de Rudolf Clausius (1822-1888) sobre a segunda lei da termodinâmica em termos da noção de entropia.

Usando a fórmula de Wien, dada pela Eqs. (6) e (9), e a Eq. (10), temos $\rho(\nu, T) = (\alpha c^3/8\pi)\nu \exp(-\beta\nu/T)$. Deste resultado, temos que $T^{-1} = -\frac{1}{\beta\nu} \ln(\frac{8\pi}{\alpha c^3} \frac{u}{\nu})$. Mas, como $T^{-1} = \partial S/\partial u$ (a volume constante), a equação pode ser integrada e a entropia do oscilador S pode ser escrita em termos de sua energia u [antes denotada por $\bar{u}(\nu, T)$] como

$$S = -\frac{u}{\beta\nu} \ln \frac{u}{Ae\nu}, \quad (11)$$

em que $A = \alpha c^3/8\pi$ e e é a base do logaritmo natural. Com a entropia assim definida, Planck determinou a entropia da radiação em equilíbrio com o conjunto de osciladores e mostrou que esta satisfazia a segunda lei da termodinâmica. Mais ainda, Planck ficou impressionado com a simplicidade da Eq. (11) que implicava que $\partial^2 S/\partial u^2 \propto -u^{-1}$.

Planck mostrou ainda que qualquer outra fórmula proposta para $\rho(\nu, T)$ deveria ser tal que $\partial^2 S/\partial u^2$ fosse uma função negativa da energia u de modo a satisfazer a segunda lei da termodinâmica.

IV A Fórmula Empírica de Planck

No início de 1900, as duas equipes do *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* em Berlim, formadas por

¹⁴Derivações simplificadas encontram-se no Apêndice A da Ref. [10], p. 407 e Ref. [18], p. 870.

¹⁵A dedução pode ser vista no Apêndice XXXIV da Ref. [16].

Lummer e Pringsheim e Rubens e Kurlbaum, independentemente conseguiram medir a radiação numa região ainda inexplorada de grandes comprimentos de onda. O primeiro time varreu a região de $\lambda = 12 - 18 \mu\text{m}$, e $T = 300 - 1.650\text{K}$, concluindo que a fórmula de Wien não era válida para estes valores de comprimentos de onda mais longos. Em outubro de 1900, o trabalho experimental muito cuidadoso de Rubens e Kurlbaum na região do infravermelho mais longínquo $\lambda = 30 - 60 \mu\text{m}$, e $T = 200 - 1.500^\circ\text{C}$ mostrava, sem nenhuma dúvida, que, para comprimentos de onda longos dentro de uma grande faixa de temperatura, a fórmula de Wien era inadequada. Kurlbaum apresentou estes resultados na

mesma sessão da Academia Alemã de Física, de 19 de outubro, em que Planck apresentou a sua fórmula.

A Fig. 3 mostra os pontos experimentais da intensidade de radiação do corpo negro como função da temperatura para $\lambda = 51,2 \mu\text{m}$ comparados com as curvas relativas às fórmulas de Wien, Eq. (9), de Thiesen (que não discutirei neste artigo), de Lord Rayleigh, Eq. (19), e a de Planck, Eq. (15). Em 7 de outubro, Rubens visitou Planck e lhe informou que, para longos comprimentos de onda ou baixas frequências, $\rho(\nu, T) \propto T$. Planck descobriu a sua fórmula da radiação neste dia, e informou a Rubens seu resultado, através de um cartão postal na noite de mesmo dia.¹⁶

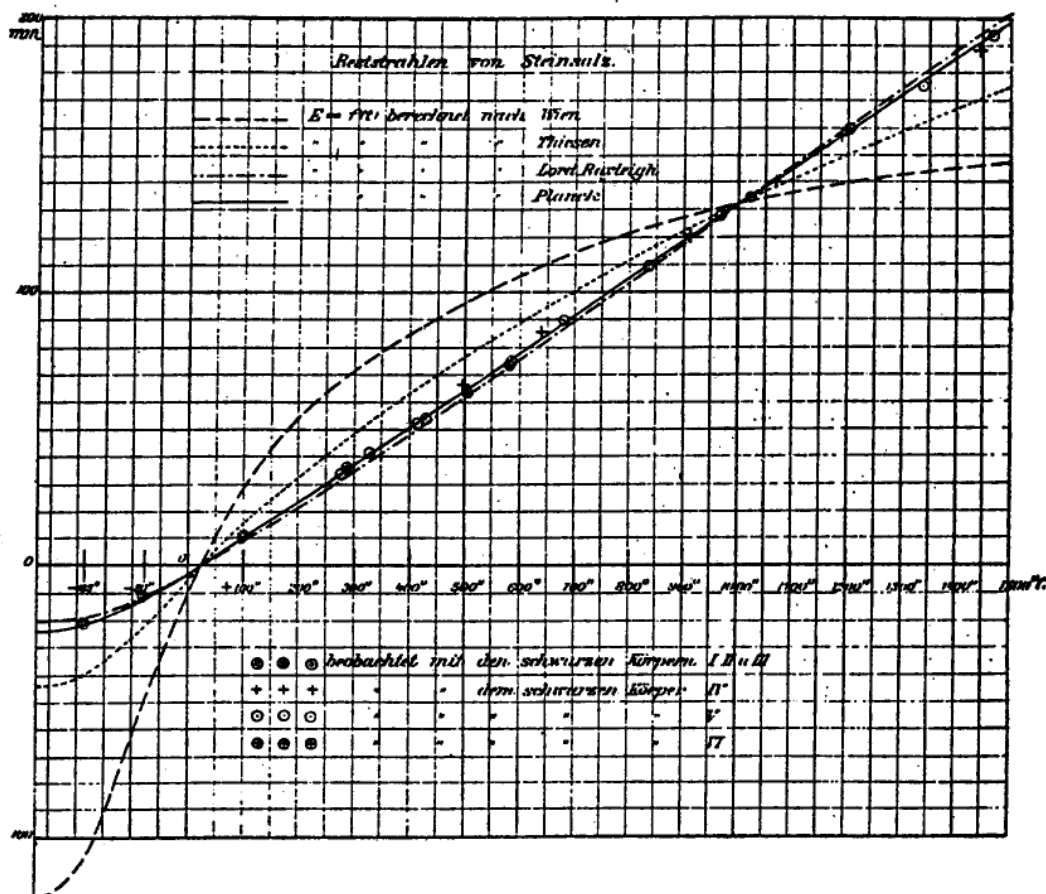


Figura 3. Curvas da energia da radiação versus temperatura, medida através dos raios residuais (“reststrahlen”) usando pedras de sal ($\lambda = 51,2 \mu\text{m}$), e comparados (“berechnet nach” significa “calculado após”) com as fórmulas de Wien, Lord Rayleigh, Thiesen e Planck. Ref. [9], p. 204.

Em sua comunicação em 19 de outubro,¹⁷ Planck apresentou a sua fórmula para a distribuição espectral da radiação do corpo negro, obtida pela interpolação entre os resultados previstos para $\rho(\nu, T)$ nos

limites extremos da frequência. Para altas frequências, $\partial^2 S / \partial u^2 \propto -u^{-1}$ e para baixas frequências $\partial^2 S / \partial u^2 \propto -u^{-2}$, como pode ser facilmente visto, já que se $\rho(\nu, T) \propto T$, então também $u \propto T$. Usando $T^{-1} =$

¹⁶Ver Ref. [9], p. 205.

¹⁷A versão em português é o artigo seguinte deste número da RBEF.

$\partial S/\partial u$, chega-se à dependência desejada. Planck então propôs uma expressão “quase tão simples quanto a expressão de Wien, e que mereceria ser investigada uma vez que a expressão de Wien não é suficiente para cobrir todas as observações” dada por

$$\frac{\partial^2 S}{\partial u^2} = -\frac{1}{u(\alpha + u)}, \quad (12)$$

em que “uso a derivada segunda de S em relação a u porque esta quantidade tem um significado físico simples. Esta é, de longe, a mais simples de todas as expressões que leva S a ser uma função logarítmica de U ”. Integrando a Eq. (12), temos $\partial S/\partial u = (1/\alpha) \ln[(\alpha + u)/u] + c$, onde c é uma constante arbitrária. Usando $\partial S/\partial u = T^{-1}$, $(1/\alpha) \ln[(\alpha + u)/u] + c = T^{-1}$, e encontramos $c = 0$, porque no limite de altas temperaturas ambos os lados da equação devem se anular. Assim, a energia do oscilador é dada por

$$u = \frac{\alpha}{e^{\alpha/T} - 1}, \quad (13)$$

e usando a Eq. (10), a distribuição de energia vem a ser dada pela expressão

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\alpha \nu^2}{e^{\alpha/T} - 1}. \quad (14)$$

A lei de deslocamento de Wien, Eq. (6) torna claro que α deve ser uma função linear de ν . Uma expressão geral, em termos de duas constantes genéricas A e B , pode ser escrita como

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{A\nu^3}{e^{B\nu/T} - 1}. \quad (15)$$

E Planck conclui: “Assim, permiti-me chamar a sua atenção para esta nova fórmula, que considero ser, exceto a expressão de Wien, a mais simples possível do ponto de vista da teoria eletromagnética da radiação.”

V A Lei “Clássica” da Radiação Térmica

Farei aqui uma pequena digressão, por razões de completude histórica, para assinalar a contribuição de Lord Rayleigh (John William Strutt, 1842-1919) à investigação da radiação do corpo negro que se tornou marcante como sendo o resultado clássico da distribuição espectral, baseado na mecânica estatística clássica de Maxwell-Boltzmann.

Em uma curta nota, publicada em junho de 1900, Rayleigh[20] aplicou a “doutrina de Maxwell-Boltzmann da partição da energia”, *i.e.*, o teorema da equipartição da energia às oscilações eletromagnéticas da radiação na cavidade e encontrou uma fórmula radicalmente contrária à fórmula de Wien. Seu método consistia em calcular o número de ondas estacionárias, ou seja a distribuição de modos eletromagnéticos permitidos com frequência no intervalo entre ν e $\nu + d\nu$, $\mathcal{N}(\nu)d\nu$, dentro da cavidade. É bem conhecido que¹⁸

$$\mathcal{N}(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (16)$$

Para encontrar a densidade de energia, devemos saber a energia média de cada oscilador. O teorema da equipartição da energia estabelece que cada termo da energia proporcional ao quadrado da coordenada, momentum (ou amplitude da onda) contribui sempre com a mesma quantidade para a energia média, exatamente $(1/2)k_B T$. Lembre-se que no caso do oscilador $\varepsilon = p^2/2m + (1/2)m\omega^2 x^2$, e no caso da radiação eletromagnética $\varepsilon \propto (E_0^2 + B_0^2)$. Assim, teremos

$$\bar{u}(T) = k_B T. \quad (17)$$

A lei obtida por Rayleigh para a radiação do corpo negro possa ser expressa através do produto do número de ondas eletromagnéticas dentro da cavidade pela energia de cada uma delas. O resultado é

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{\mathcal{N}(\nu)d\nu}{V} \times \bar{u}(T) = \frac{8\pi}{c^3} (k_B T) \nu^2 d\nu. \quad (18)$$

A lei de radiação de Rayleigh é conhecida como *lei de Rayleigh-Jeans*, após a contribuição de James Jeans (1877-1946), em maio de 1905, ao introduzir o fator $1/8$ no cálculo de $\mathcal{N}(\nu)d\nu$, que fora esquecido por Rayleigh em um trabalho de 1905.¹⁹ Como o seu resultado era consideravelmente diferente da aclamada fórmula de Wien, Rayleigh introduziu um fator exponencial, tal que a expressão completa modificada é

$$\rho(\nu, T)d\nu = c_1 T \nu^2 \exp(-c_2 \frac{\nu}{T}). \quad (19)$$

Rayleigh conclui sua nota²⁰ com o seguinte comentário: “Se a Eq. (19) representa as observações, eu não estou em posição de afirmar. Espera-se que uma resposta a esta questão possa ser encontrada brevemente pelas mãos de destacados experimentais que têm se ocupado deste assunto.”

¹⁸Veja por exemplo, Ref. [21], p. 45.

¹⁹Neste ano, Rayleigh e Jeans trocaram várias cartas na Nature. Ver cronologia de eventos na Ref. [18], p. 872.

²⁰Na verdade, os fatores numéricos só foram calculados no artigo de 1905, sem o termo exponencial.

Digno de registro é o fato que Planck poderia ter usado o teorema da equipartição da energia, $\bar{u}(T) = k_B T$, na sua Eq. (10), e obtido o mesmo resultado. Isto foi feito por Albert Einstein (1879-1955) em seu trabalho de 1905, em que introduziu o conceito de quantum de luz.[22]

Planck não se referiu a este resultado de Rayleigh em seus trabalhos, mas obviamente o conhecia, porque fora publicado na prestigiosa *Philosophical Magazine* e Rubens, na visita domiciliar de 7 de outubro, lhe comunicara que, para baixas frequências, o resultado observado correspondia à fórmula de Lord Rayleigh, dada pela Eq. (19).

Embora a lei de Rayleigh-Jeans, Eq. (18), satisfaça a lei de deslocamento de Wien, dada pela Eq. (6) com $f(\nu/T) = (\nu/T)^{-1}$, a fórmula falha no limite de grandes frequências e conduz a uma divergência na densidade de energia total, como também apontado por Einstein,[22]

$$U = \int \rho(\nu, T) d\nu \propto \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty. \quad (20)$$

Este resultado ficou conhecido posteriormente como a “catástrofe do ultravioleta”, graças a Paul Ehrenfest (1880-1933).²¹

VI A Introdução dos Quanta

Na reunião de 14 de dezembro de 1900, Planck comunicou aos membros da Sociedade Alemã de Física a dedução teórica de sua fórmula, proposta em 19 de outubro, e no que veio a chamar de um “ato de desespero” teve que introduzir a hipótese da descontinuidade da energia dos osciladores. A nota é curta e de difícil compreensão. [1] Três semanas depois, Planck enviou um trabalho completo para o *Annalen der Physik*, onde apresentava uma dedução mais aprimorada de sua expressão para a distribuição espectral.

Nos dois meses que separaram as duas reuniões, Planck mudou radicalmente a sua linha de pensamento, exposta nos trabalhos anteriores, ao adotar as idéias de Boltzmann acerca da relação entre entropia e probabilidade. Mais ainda, teve que inventar um dos conceitos mais básicos da teoria física. E o fez usando um método

não-ortodoxo claramente diferente daquele empregado por Boltzmann.

Planck havia mostrado nos trabalhos anteriores que um ponto chave, para uma teoria do espectro de radiação térmica, era a determinação teórica da entropia em função da energia de um oscilador harmônico com frequência ν , como na Eq. (11) no caso de uso da fórmula de Wien.²² Se sua expressão para $\rho(\nu, T)$, Eq. (15), estivesse correta, então, seguindo os mesmos passos na obtenção da Eq. (11), poder-se-ia obter a entropia do oscilador. Como, em sua fórmula, $u = A'\nu[\exp(B\nu/T) - 1]^{-1}$, invertendo esta equação para $T^{-1} = \partial S/\partial U$, e então integrando, chega-se ao resultado

$$S = \frac{A'}{B} \left[\left(1 + \frac{u}{A'\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{u}{A'\nu}\right) - \frac{u}{A'\nu} \ln \frac{u}{A'\nu} \right], \quad (21)$$

em que A e B são as constantes que aparecem na Eq. (15) e $A' = Ac^3/8\pi^2$. Para deduzir formalmente a Eq. (21), Planck tinha que procurar outro método e o encontrou no trabalho de Boltzmann.

Segundo Boltzmann, a entropia de um sistema em um dado estado é proporcional à probabilidade daquele estado que, em notação moderna, pode ser escrita como²³

$$S = k_B \ln W, \quad (22)$$

em que W é o número de “complexos” - como chamou Planck -, *i.e.* o número de arranjos microscópicos compatíveis com o dado estado macroscópico, e k_B é a constante de Boltzmann. Como determinar W ? Planck argumenta que:

Então, à energia total

$$u_N = Nu \quad (23)$$

de um tal sistema, formado por N ressonadores, corresponde uma certa entropia total

$$S_N = NS \quad (24)$$

do mesmo sistema, em que S representa a entropia média de um ressonador particular. Esta entropia S_N depende da desordem com a qual a energia total u_N se reparte entre os diferentes ressonadores individuais.

²¹O termo apareceu pela primeira vez no seu quarto capítulo de seu artigo publicado no *Ann. Phys.* **36**, 91 (1911), reimpresso na Ref. [23].

²²Esta tese é defendida por Klein. Conferir a Ref. [4], p. 469.

²³Na verdade, apesar desta fórmula constar da lápide de seu túmulo, Boltzmann nunca a escreveu nesta forma. Quem o fez, foi Planck em seu artigo de 1901 no *Annalen der Physik*. Mais ainda, quem realmente introduziu a constante k_B foi Planck. “Em várias ocasiões, nos últimos anos de vida, Planck comentou que, embora a constante fosse compreensivelmente conhecida como a constante de Boltzmann, este nunca lhe atribuíra algum significado físico nem nunca procurou estimar o seu valor numérico” [[4], p. 471]. Planck ainda deu grande ênfase ao seu caráter universal, em sua comunicação de 14 de dezembro de 1900.

Próximo passo:

Importa agora encontrar a probabilidade W , de modo que os N ressonadores possuam em conjunto a energia total u_N . Para isto, será necessário que u_N não seja uma quantidade contínua, infinitamente divisível, mas antes uma grandeza discreta, composta de um número inteiro de partes finitas iguais. Denominemos ε a tal parte elementar de energia; teremos, portanto:

$$U_N = P\varepsilon, \quad (25)$$

onde P representa um número inteiro, em geral grande. Deixaremos, no momento, indeterminado o valor de ε .

Planck diz que “a análise combinatória” mostra que o número de repartições possíveis é

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!P!}. \quad (26)$$

Uma dedução simplificada desta fórmula foi dada por Ehrenfest e Onnes (1914).[23] A Eq. (26) expressa o número de maneiras que N ressonadores R_1, R_2, \dots, R_N , podem ser distribuídos pelos vários graus de energia determinados pela série de múltiplos $0, \varepsilon, 2\varepsilon \dots$. Considere um exemplo especial para introduzirmos um símbolo para a distribuição: $N = 4$ e $P = 7$. Uma das possíveis distribuições é: R_1 tem energia 4ε , R_2 tem energia 2ε , R_3 tem 0ε e R_4 tem 4ε . O símbolo para esta distribuição, lido da esquerda para a direita, indica a energia de R_1, R_2, R_3, R_4 , na distribuição escolhida que tem $u = 7\varepsilon$, pode ser escrito como $\parallel \varepsilon \varepsilon \varepsilon \varepsilon \blacksquare \varepsilon \varepsilon \blacksquare \blacksquare \varepsilon \parallel$. Para valores gerais de N e P , o símbolo terá P vezes o sinal ε e $(N - 1)$ vezes o sinal \blacksquare . A questão é saber quantos símbolos *diferentes* podem ser formados na maneira indicada do número dado de ε e \blacksquare . É evidente que os $(N - 1 + P)$ elementos ε e \blacksquare podem ser arranjados de $(N + P - 1)!$ maneiras diferentes entre os terminais $\parallel \parallel$. Mas, é fácil de ver, que cada vez, $(N - 1)!P!$ das combinações possíveis darão o mesmo símbolo para a distribuição (combinações que são formadas permutando os P elementos ε ou os $(N - 1)$ elementos \blacksquare . Assim, o resultado final é a divisão dos dois termos.

O cálculo da entropia agora é direto. Usando a fórmula de Stirling, $W = (N + P)^{N+P}/N^N P^P$,²⁴ e

a Eq. (22), a entropia do ressonador em função da sua energia é escrita como

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{u}{\varepsilon}\right) \ln\left(1 + \frac{u}{\varepsilon}\right) - \frac{u}{\varepsilon} \ln \frac{u}{\varepsilon} \right]. \quad (27)$$

Observe que esta expressão é exatamente igual à Eq. (21). Até aqui, o tamanho dos elementos ε é completamente arbitrário. Contudo, S deve depender de ν , além de u , e como k_B é uma constante universal, a dependência com a frequência deve aparecer em ε .²⁵ Além de u , e como k_B é uma constante universal, a dependência com a frequência deve aparecer em ε . Usando $\partial S/\partial U = 1/T$, Planck encontra a energia média dos osciladores como

$$u = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}. \quad (28)$$

De modo a satisfazer a lei de Wien, o elemento de energia ε deve ser proporcional à frequência do oscilador

$$\varepsilon = h\nu, \quad (29)$$

em que h é a segunda constante universal da teoria. Usando a Eq. (10), chega-se ao mesmo resultado obtido no trabalho anterior de Planck:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (30)$$

A parte final de seu trabalho é destinada a obter os valores numéricos das constantes h e k_B a partir dos resultados experimentais: a constante de Stefan σ é uma combinação de h e k_B , e a razão de $\lambda_{\max} T$ fornece uma segunda equação para h e k_B . Encontrou $h = 6,55 \times 10^{-27}$ erg.s e $k_B = 1,346 \times 10^{-16}$ erg/K.

Na comunicação de 14 de dezembro de 1900, Planck comenta que podiam ser deduzidas de sua teoria “outras relações...que parecem, para mim, ser de considerável importância para outros campos da física e também da química”. Possivelmente, uma referência à determinação da constante de Boltzmann, porque da entropia de um gás ideal mostra-se que $k_B = R/N_0$, onde R é a constante dos gases e N_0 o número de Avogadro. Como R era bem conhecida, Planck conseguiu encontrar o melhor valor para N_0 , que na época, só era estimado indiretamente a partir de modelos ultra simplificados da teoria cinética.

Planck determinou ainda, a partir de sua teoria, a carga do recém-descoberto elétron de acordo com a equação $e = F(k_B/R)$, onde F é a constante de Faraday, a carga de um átomo-grama de íons monovalentes.

²⁴Rosenfeld [3] sugere a seguinte linha de raciocínio de Planck: Se a entropia dos N osciladores era do tipo $k_B \log W$, então para se obter a Eq. (21), W deveria ser uma expressão do tipo $(N + P)^{N+P}/N^N P^P$.

²⁵Planck mostrou que, uma outra forma de escrever a lei Wien, é $S = f(u/\nu)$. [Ver Eq.(10) de seu artigo de 1901].

Ele achou o valor $e = 4,69 \times 10^{-10}$ esu. Planck ressaltou a importância da determinação destas constantes básicas que a sua teoria tornou possível.

VII Conclusões

Embora 1900 seja considerado atualmente o ano do nascimento da física quântica, a idéia revolucionária dos quanta de energia não despertou nenhuma atenção nos quatro anos seguintes. Foi apenas em 1905, com o trabalho de Einstein introduzindo a hipótese dos quanta de luz (fótons) que o conceito de Planck começou a ser reconhecido. Várias explicações foram aventadas. Klein[4] argumenta que a teoria da radiação não era o centro das atenções em física na época, tendo em vista as grandes descobertas na virada do século: raios-X (1895), radioatividade (1896), elétron (1897), dentre outras. Além disto, um conjunto de eminentes cientistas, liderados por Wilhelm Ostwald (1853-1932), atacava com furor os fundamentos da teoria cinética. E em sua teoria, como vimos, embora Planck não tenha usado o método de Boltzmann (a distribuição mais provável é aquela que maximiza a entropia do sistema), se baseia na relação fundamental entre a entropia e probabilidade.

Apesar da maioria dos historiadores reconhecer Planck como o fundador da teoria quântica, há pelo menos uma exceção ilustre. Thomas Kuhn (1923-1976), o grande filósofo e historiador da ciência, sustenta[24] que o conceito da descontinuidade quântica nasceu nos trabalhos de Einstein, seguido de Hendrik Lorentz (1853-1928) e Ehrenfest entre os anos de 1906-1908 e não no trabalho de Planck, embora obviamente este fosse uma importante contribuição. Para Kuhn, o raciocínio de Planck foi completamente clássico: “embora a estrutura do contínuo de energia seja determinado pelo elemento de energia h , o movimento dos osciladores de Planck permanece contínuo...e nenhum dos trabalhos publicados, manuscritos conhecidos, ou fragmentos autobiográficos sugere que a idéia de restringir as energias dos ressonadores a um conjunto discreto de valores lhe ocorreu até que outros o forçaram a reconhecer durante 1906 e nos anos seguintes”. Realmente, nas suas *Lectures* sobre a radiação do calor[25], durante o semestre de verão de 1906-97 na Universidade de Berlim, em que apresenta em detalhes a sua teoria, não há menção à descontinuidade, nenhuma fórmula como $u = nh\nu$. A única discretização aparece ao computar a probabilidade de uma distribuição de energia, como fizera em

seu trabalho de 1900.

Apenas em outubro de 1908, numa carta a Lorentz, Planck referiu-se à quantização de energia e a necessidade de uma descontinuidade:²⁶

[A excitação dos ressonadores] não corresponde à conhecida lei do pêndulo simples; pelo contrário, existe um certo limiar; o ressonador não responde a todas excitações muito pequenas; e se responde às maiores, o faz somente de modo que sua energia seja um múltiplo inteiro do elemento de energia $h\nu$, tal que o valor instantâneo da energia é sempre representado por tal múltiplo inteiro.

Em suma, eu poderia dizer que faço duas hipóteses:

- A energia do ressonador em um dado instante é $gh\nu$ (g um número inteiro ou 0);
- A energia emitida e absorvida por um ressonador durante um intervalo de tempo contendo bilhões de oscilações (e portanto também a energia média de um oscilador) é a mesma que a equação do pêndulo.

Teria sido Planck mais um “sonâmbulo” da ciência na provocativa concepção[26] de Arthur Koestler (1905-1983)? Uma discussão desta controvérsia está fora do escopo deste artigo por falta de espaço e competência do autor e sugiro as Refs. [27], [28] e [29] ao leitor interessado.

Para concluir, gostaria de salientar uma das verificações experimentais mais marcantes e precisas da lei de Planck e retornar aos versos de Caetano. O Universo está repleto de uma radiação cósmica de fundo a uma temperatura de 2,73K, que é a mais importante evidência da teoria do *big bang*, apoiada na expansão e resfriamento do Universo com o tempo. Esta radiação é o mais antigo fóssil referente a um período em que a matéria (prótons e elétrons) estava em equilíbrio térmico com a radiação eletromagnética com todas as frequências. Quando o Universo se esfriou a $T = 3000\text{K}$ – a matéria já era constituída de hidrogênio atômico –, a interação com a radiação de dava apenas nas frequências das respectivas linhas espectrais do hidrogênio. Nesta época, a maior parte da radiação se separou da matéria, esfriando-se, a entropia constante, até a atual temperatura de 2,73K.

A primeira evidência da radiação fóssil foi encontrada por Arno Penzias (1933-) e Robert Wilson (1936-) em 1964. Um lúcido e atraente relato da

²⁶Citação da Ref. [29], p. 238.

história desta descoberta e sua explicação é dado na Ref.[31]. A distribuição espectral da radiação de fundo, as *microondas cósmicas*, foi obtida a partir dos anos 90 pela missão Cosmic Background Explorer (COBE).[36] A Fig. 4 mostra a intensidade espectral como função da frequência, com intensidade máxima na região de microondas. Os desvios da lei de Planck são mínimos (algumas partes por milhão) e são devidos a flutuações primordiais que levaram ao aparecimento das galáxias.

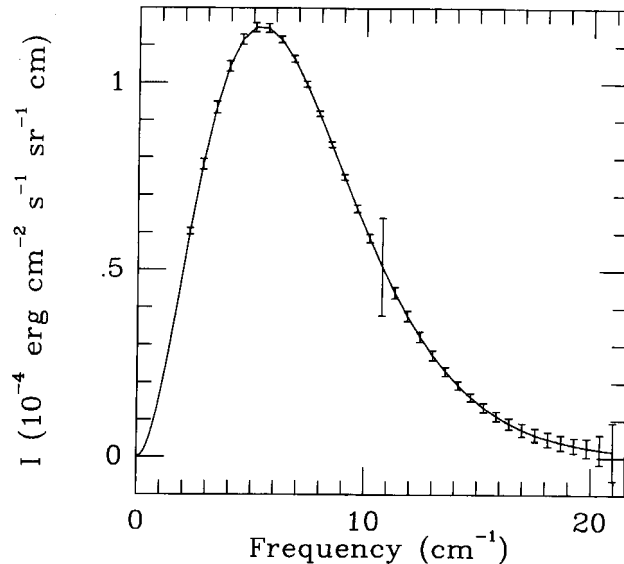


Figura 4. Distribuição espectral da radiação cósmica de fundo correspondente à radiação de um corpo negro a temperatura $T = 2,73$ K.

VIII Dados Biográficos

Planck nasceu em Kiel, Alemanha, no dia 23 de abril de 1858, filho de um professor de direito constitucional da universidade local, Julius Wilhelm, e de Emma (née Patzig) Planck. Seu pai vinha de uma família de acadêmicos (pai e avô eram professores de teologia da Universidade de Göttingen). Recebeu a educação inicial em Kiel e Munique e estudou física e matemática nas Universidades de Munique (1874-1877) e Berlim (1877-1888). Foi aluno de Hermann von Helmholtz (1821-1894) e Gustav Kirchhoff em Berlim. Obteve o doutorado *summa cum laude* da Universidade de Munique, em 1879, com uma tese sobre a concepção de entropia no trabalho de Rudolf Clausius da segunda lei da termodinâmica e no ano seguinte tornou-se *Privatdozent* em Munique. Em 1885, foi para a Universidade de Kiel, como *Extraordinariat* (professor associado) e

quatro anos depois sucedeu Kirchhoff na Universidade de Berlim, tendo assumido a cátedra de física teórica em 1892 e permanecendo aí até a sua aposentadoria em 1926. Foi membro da Academia Prussiana de Física, desde 1894, e foi eleito membro da *Royal Society* de Londres em 1926. Foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física, em 1918, “por seu trabalho sobre o estabelecimento e desenvolvimento da teoria dos quanta elementares”.

Sua carreira científica inicial foi devotada ao estudo da segunda lei da termodinâmica, especialmente o conceito de entropia com aplicações ao problema de equilíbrio físico e químico, como transição de fases e dissociação eletrolítica. Foi profundamente influenciado por Clausius e sempre muito preocupado em definições claras dos conceitos fundamentais. Muito embora não simpatizasse muito, naquela época, com o trabalho de Boltzmann, ficou ao seu lado na famosa disputa contra Ostwald e os partidários do ‘Energismo’. Por volta de 1894, desviou a sua atenção para um novo campo de estudos: a radiação do calor. Possíveis razões foram a sua crença na importância dos argumentos termodinâmicos no eletromagnetismo e o interesse geral nos fenômenos das ondas eletromagnéticas provocado pelas bem sucedidas experiências de Heinrich Hertz (1857-1894).

Planck publicou 235 trabalhos sobre ciência e filosofia, conforme consta da lista da Academia Prussiana de Ciências, incluindo muitos discursos relacionados com as suas funções como “Secretário Perpétuo” da Academia Prussiana (que não tinha o cargo de presidente), no período de 1918-1938, e conferências sobre assuntos gerais. Em física, os principais campos foram Termodinâmica (primeiro e continuado amor), Teoria Quântica (a partir de 1900), e Teoria da Relatividade Especial (principalmente no período 1906-1908).²⁷

A Fig. 5 é o retrato de um Planck já maduro, que desfrutou de enorme prestígio na Alemanha e junto à comunidade científica, não apenas pela importância de seu trabalho, mas também por suas qualidades pessoais: caráter, integridade moral, patriotismo e liderança. Era muito benquisto por seus colegas e alunos. Quando rejeitou o convite da Universidade de Viena para suceder Boltzmann, optando por permanecer em Berlim, seus alunos festejaram alegremente com uma passeata de tochas. Segundo vários historiadores, seu conservadorismo em física o tornou relutante em aceitar o conteúdo revolucionário de sua própria teoria quântica. Durante anos, tentou ajustar o seu conceito de quantum

²⁷Foi Planck quem corrigiu o erro de Einstein em definir $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, e como consequência, obtendo, em sua teoria relativística, diferentes massa transversal e longitudinal do elétron. Usando $\mathbf{F} = dp/dt$, Planck mostrou que uma boa definição de momentum seria $\mathbf{p} = m_0\mathbf{v}/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ e portanto uma massa isotrópica dependente da velocidade.[32]

dentro da estrutura da física clássica. Foi presidente da Sociedade Kaiser Wilhelm para a Promoção da Ciência de 1930 a 1937, reassumindo em 1945-1946, um período particularmente muito difícil para a ciência alemã.



Figura 5. Max Planck

Durante o nazismo, Planck permaneceu na Alemanha, mas se opôs a algumas políticas governamentais, tendo tentado em vão, em 1933, dissuadir Hitler da expulsão de cientistas judeus das universidades alemãs. Criticou ainda a proposta de cientistas alemães, liderados por Philipp Lenard (1862-1957) e Johannes Stark (1874-1957) da criação de uma ‘física ariana’. Um depoimento importante sobre as posições de Planck nesta época foi dado Werner Heisenberg (1901-1976).^[33] Fez uma defesa apaixonada de Einstein nos tempos duros da repressão. Em um discurso na Academia, em 11 de maio de 1933, afirmou: “Eu acredito exprimir a opinião de meus colegas de Academia e da maioria dos físicos alemães ao dizer que o Sr. Einstein não é apenas um dos físicos fora de série, mas o Sr. Einstein é o físico, cujos trabalhos publicados em nosso século, atingiram a profundidade e importância que somente pode ser igualada às realizações de Johannes Kepler e Isaac Newton”.²⁸

Planck apreciava música tendo sido um bom pianista – chegou a pensar em seguir uma carreira profissional. Casou-se com Marie Merck, falecida em 1909, e em segundas núpcias com sua prima, Marga von

Hösslin. Planck sofreu muito com as duas guerras. Na primeira, um de seus filhos, de um total de cinco, morreu e outro foi enforcado pela Gestapo, em 1945, acusado de participação em um complô para matar Hitler.²⁹

Einstein apreciava muito o trabalho e a pessoa de Planck. Em seu obituário (1948), Einstein escreveu:^[35]

Um homem a quem foi dado abençoar o mundo com uma grande idéia criativa não precisa do louvor, da posteridade. Sua própria façanha já lhe conferiu uma dádiva maior... Foi a lei da radiação de Planck, que forneceu a primeira demonstração rigorosa - independente de outras suposições - das magnitudes absolutas dos átomos. Mais que isso, ele mostrou convincentemente que, além da estrutura atômica da matéria, há uma espécie de estrutura atômica da energia, regida pela constante universal h , que Planck introduziu. [A sua descoberta] abalou toda a estrutura da mecânica e da eletrodinâmica clássicas e impôs à ciência uma nova missão: a de encontrar uma nova base conceitual para toda a física.

Agradecimentos: Sou muito grato ao Prof. Arthur Miller, do *London College*, por disponibilizar, há tempos, referências bibliográficas relevantes e por conversas sobre o ensino da história da física. Agradeço ainda ao Prof. Guilherme F. Leal Ferreira por discussões sobre o artigo e ao Prof. Salomon Mizrahi pela leitura atenta do manuscrito.

References

- [1] M. Planck, *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum*, Verh. Deutsch. Phys. Ges., Bd. 2, S. 237 (1900). Tradução para o inglês nas Refs. [2] e [8].
- [2] D. ter Haar, *The Old Quantum Theory*, Pergamon Press, Oxford (1967).
- [3] L. Rosenfeld, *La Première Phase de l'Évolution de la Théorie des Quanta*, Osiris 2, 149 (1936).
- [4] M. J. Klein, *Max Planck and the Beginnings of the Quantum Theory*, Arch. Hist. Exact Sciences 1, 459 (1962).
- [5] M. J. Klein, *Planck, Entropy, and Quanta, 1901-1906*, The Natural Philosopher 1, 83 (1963).
- [6] M. J. Klein, *Thermodynamics and Quanta in Planck's Work*, Physics Today, Nov. (1966), p. 23.

²⁸Citação na Ref. [34].

²⁹Alguns historiadores sugerem uma vingança pessoal de Hitler pela sua defesa de Einstein e contra a expulsão dos cientistas judeus.

- [7] M. J. Klein, *The Beginnings of the Quantum Theory*, em *History of Twentieth Century Physics*, Academic Press, Nova York (1977).
- [8] H. Kangro (organizador), *Planck's Original Papers in Quantum Physics*, Taylor & Francis, Londres (1972).
- [9] H. Kangro, *Early History of the Planck's Radiation Law*, Taylor & Francis, Londres (1976).
- [10] M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, 2a. edição, Vol.12 da coleção *The History of Modern Physics*, 1800 - 1950, American Institute of Physics, Nova York (1989).
- [11] J. Mehra e H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Vol. 1, Parte 1, Springer-Verlag, Berlim (1982).
- [12] W. H. Cropper, *The Quantum Physicists*, Oxford, Nova York (1970).
- [13] A. B. Arons, *Teaching Introductory Physics*, John Wiley & Sons, Nova York (1997), p. 141.
- [14] S. G. Brush, *Heat Conduction and the Stefan-Boltzmann Law*, Arch. Hist. Exact Sciences **11**, 38 (1973); reimpresso em *The Kind of Motion we Call Heat*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, (1986), p. 469.
- [15] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Internation Student Edition, McGraw-Hill, Nova York (1965).
- [16] Max Born, *Física Atômica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 4a. edição, Lisboa (1965).
- [17] W. Wien, *On the Division of Energy in the Emission-Spectrum of a Black Body*, Phil. Mag. S. **43**, 214 (1897). Tradução do *Annalen der Physik*, **1**, viii, p. 662 (1896).
- [18] A. Pais, *Einstein and the Quantum Theory*, Rev. Mod. Phys. **51**, 863 (1949).
- [19] Veja, por exemplo, F. S. Crawford, Jr., *Waves*, Berkeley Physics Course, Vol. 3, seção 7.5, McGraw Hill, Nova York, (1968). Veja também o apêndice VIII da Ref. [16].
- [20] Lord Rayleigh, *Remarks upon the Law of Complete Radiation*, Phil. Mag. **49**, 539 (1900).
- [21] R.M. Eisberg, *Fundamentos da Física Moderna*, Guanabara Dois, Rio (1979).
- [22] A. Einstein, *Concerning an heuristic point of view toward the emission and the transformation of light*, Am. J. Phys. **33**, 367 (1965) - tradução do artigo publicado em Ann. Phys. **17**, 132 (1905). Uma outra versão para a língua inglesa está na Ref. [2], p. 91.
- [23] P. Ehrenfest and H. Kamerlingh Onnes, *Simplified Deduction of the Formula of Combinations which Planck Uses as the Basis of His Radiation Law*, Proc. Amsterdam Academy 17, 870 (1914) e reimpresso em *Collected Scientific Papers of P. Ehrenfest*, editado por P. Martin, North-Holland, Amsterdam (1959) p. 353.
- [24] T. S. Kuhn, *Black-body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912*, Oxford U. P., Oxford (1978).
- [25] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation*, Dover, New York (1959).
- [26] A. Koestler, *The Sleepwalkers*, Penguin, Londres (1989). Existe uma tradução antiga para o português: *Os Sonâmbulos*, Editora Ibrasa, São Paulo (1961).
- [27] M. J. Klein, A. Shimony, e T. J. Pinch, *A Review Symposium*, Isis **70**, 429 (1979).
- [28] P. Galison. *Kuhn and the Quantum Controversy*, British J. Phil. Sci. **32**, 71 (1981).
- [29] T. S. Kuhn, *Revisiting Planck*, Hist. Stud. Phys. Sci. **14**, 231 (1984)..
- [30] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation*, Dover, Nova York (1959).
- [31] S. Weinberg, *Os Três Primeiros Minutos*, Guanabara Dois, Rio (1989).
- [32] A. I. Miller, *Albert's Einstein Theory of Relativity*, Addison-Wesley, Reading, (1981), p. 329.
- [33] W. Heisenberg, *Diálogos sobre Física Atômica*, Editorial Verbo, Lisboa (1975), p. 212.
- [34] E. Broda, *Max Planck in the Social Context*, palestra apresentada na Summer Workshop on the Physics of Non-Conventional Energy Sources, Trieste, 10 a 28 de julho (1983).
- [35] A. Einstein, *Escritos da Maturidade*, Nova Fronteira, Rio (1994), p. 241.
- [36] J. C. Mather *et al.* *Astroph. J.* **354**, L37 (1990), contém os primeiros resultados preliminares.