

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Datas e personagens na História da Espectroscopia

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Espectroscopia Óptica

- 1665** - I. Newton: experiências de dispersão da luz (prisma)
- 1729 - 1760**: Bouguer: a *graduação* da luz (fotometria)
- 1752** - Th. Melvill: estuda a chama de sódio. Espectro de emissão
- 1777** - Scheele: reações químicas e espectro de radiação
- 1800** - W. Herschel: descobre a região espectral do infravermelho (IR)
- 1801** - J.W. Ritter: da radiação ultravioleta (no AgCl)
- 1802** - Th. Young: fenômeno de interferência. Calculou os valores de λ das cores reconhecidas por Newton.

Isaac Newton (1643 – 1727)



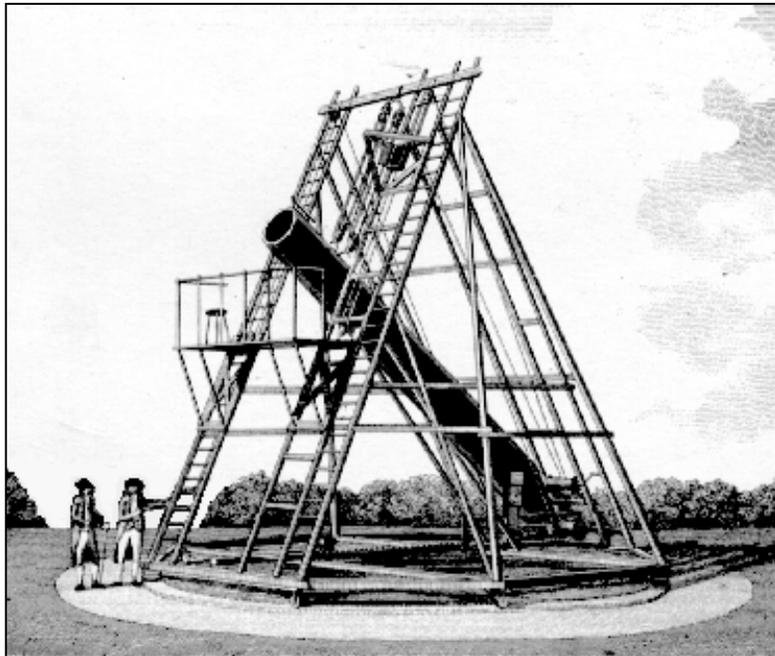
De seus estudos sobre a decomposição da luz solar ao passar por um prisma, concluiu que a luz branca é uma mistura de diferentes tipos de “raios luminosos”, refratados em ângulos ligeiramente diferentes, cada um produzindo uma cor espectral diferente. Em 1672 publicou seu primeiro livro sobre a luz e a cor. Seu trabalho mais importante foi sobre a mecânica celeste, que culminou com a Teoria da Gravitação Universal.



Scientific American **193** (6) 73 (1955),
La Recherche **20** (212) 876 (Juillet 1989) 3

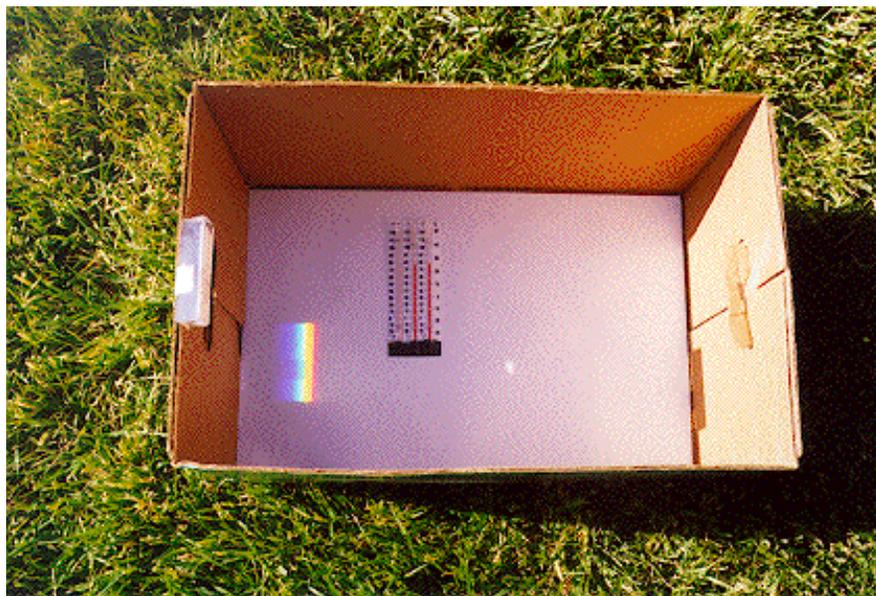


**Friedrich William Herschel
(1738-1822)**

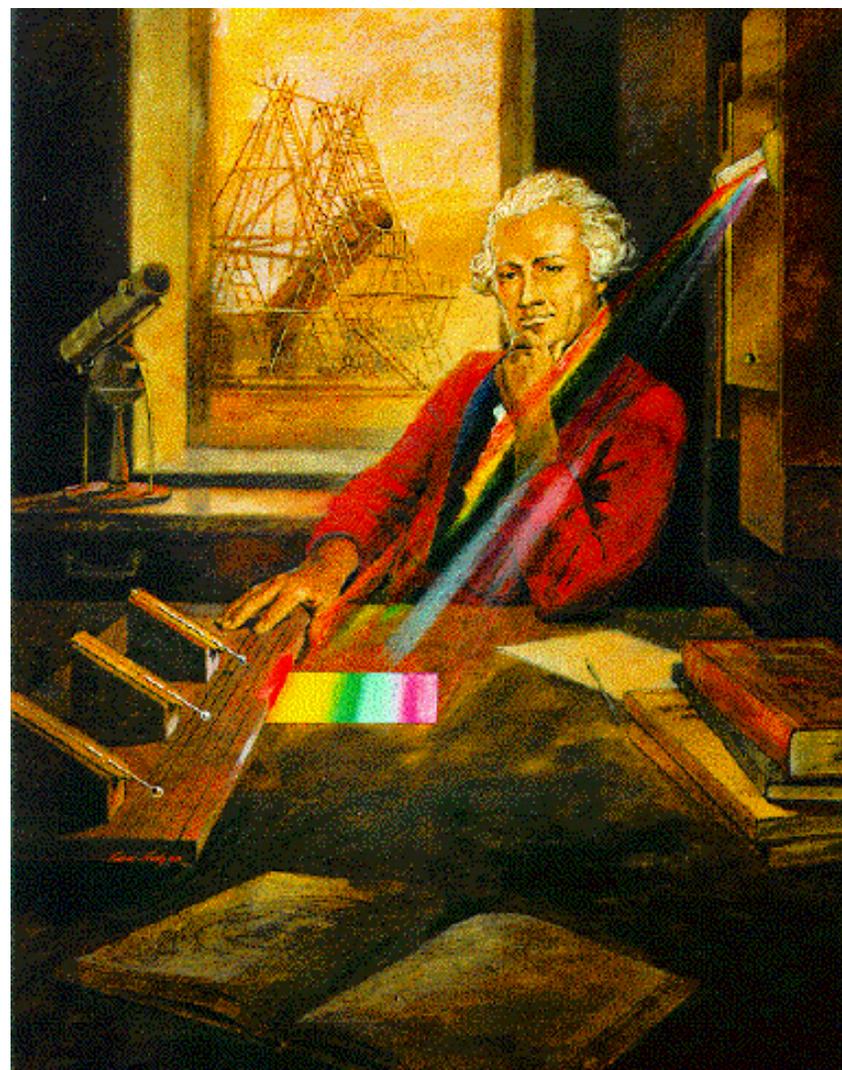


Filho de um músico, manifestou interesse pela astronomia em 1773. Construiu seus primeiros telescópios polindo os espelhos com ajuda de sua irmã Caroline. Em 13 de março de 1781, descobriu um novo planeta no céu, a qual chamou de *Georgium siderus* (hoje planeta Uranus). O planeta foi descoberto quando Herschel estava realizando novas medições das principais estrelas com seu telescópio refletor de 2.1 m. Ele notou um objeto de brilho incomum na constelação de Gêmeos. De início, supôs que fosse uma nebulosa e, em seguida, um cometa, mas seu movimento era peculiar. Entre 1786 e 1802 publicou os catálogos contendo os dados de 2500 objetos observados no céu com seu telescópio. Descobriu 2 luas de Urano e, mais tarde, duas luas de Saturno com um outro telescópio de 40 pés de distância focal

Em 1800 W. Herschell estuda os efeitos térmicos nas diferentes regiões do espectro. Utilizando um termômetro verificou que a região espectral acima da cor vermelha fornecia uma grande potência calorífica. A região **infravermelha** do espectro tinha sido descoberta.



Caltech



American Journal of Physics **28** (1) 42 (1960)
Journal Chemical Education **28** (5) 267 (1951)



Thomas Young
(1773-1829)

American J. Phys **28** (6) 530 (1960)
e **52** (4) 305 (1984). J. Vercoutter,
“*A la recherche de l’Egypte oubliée*”
Decouvertes Gallimard, 1986

Físico e médico inglês, foi responsável por muitas teorias e descobertas em óptica e em anatomia. Em 1799, durante sua prática médica em Londres, descobriu como funciona a focalização do olho humano e, em 1801, descobriu as causas do astigmatismo. Nesse mesmo ano começou uma série de experimentos sobre o fenômeno de interferência. Young aplicou sua teoria ondulatória da luz para explicar o comportamento das ondas de luz em filmes finos e calculou os λ para as diversas cores reconhecidas por Newton. Sua teoria não foi aceita pelo cientistas ingleses até os trabalhos dos físicos franceses Augustin Fresnel e François Arago. Ele e Helmholtz desenvolveram a teoria tricromática, a qual postula que há três tipos de cones na retina, cada um sensível a uma cor particular. Young se interessou também pela egiptologia e conseguiu dar a interpretação correta a uma dezena de hieroglíficos da pedra Rosetta. Young se envolveu também em medidas de tamanho de moléculas, medidas de tensão superficial e estudos de elasticidade. 6

- 1802** - W. Wollaston: estudos da difração da luz (fenda)
- 1811** – Arago: fenômeno da polarização rotatória.
- 1814** - J. Fraunhofer: observação de espectros de estrelas.
- 1822** - J. Herschel: espectro visível de chamas
- 1834** - Talbot: identificação dos corpos mediante seus espectros
- 1836** - J. Herschel: dispositivo para medir brilhos estelares
- 1842** - C. Doppler e Fizeau 1848: λ para uma fonte em movimento
- 1849**: Foucault: absorção ressonante num meio emissor

Macedonio Melloni (1798 – 1854)

Desenvolveu um detector térmico baseado em junções (termopares). Seus estudos da radiação térmica foram publicados em 1850: *“La Thermochrôse ou la Coloration Calorifique”*
Refugiado político na França de 1831 a 1837 retornou a Itália graças aos esforços de Arago.
(American J. Physics 28, 42, 1960)

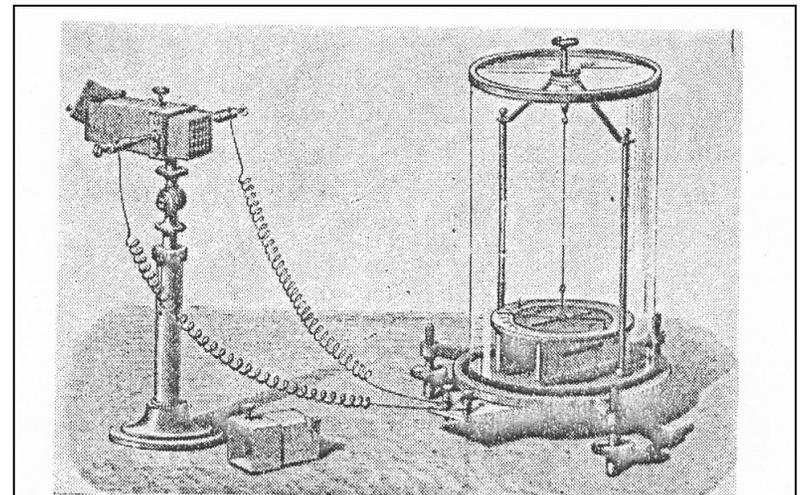


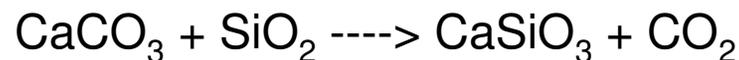
FIG. 5. The Nobili-Melloni “Thermo-multiplier.” From Deschanel’s *Natural Philosophy*, translated by J. D. Everett, (D. Appleton and Company, New York, 1892), 10th Edition, Part II, “Heat,” p. 441.

William Hyde Wollaston (1766 – 1828)



J. Chemical Education
43 (12) 673 (1966)

Químico britânico que ficou famoso por desenvolver um método físico-químico para processar o minério de platina, e neste processo descobriu os elementos paládio e ródio (1804). Wollaston também se notabilizou por suas observações das linhas escuras do espectro solar que conduziram à descoberta dos elementos químicos do sol e por seus trabalhos sobre dispositivos ópticos. O nome do mineral Wollastonita foi dado em sua homenagem. O mineral se forma pela interação da calcita, CaCO_3 , com a sílica, SiO_2 , em magmas vulcânicos aquecidos, pela reação:



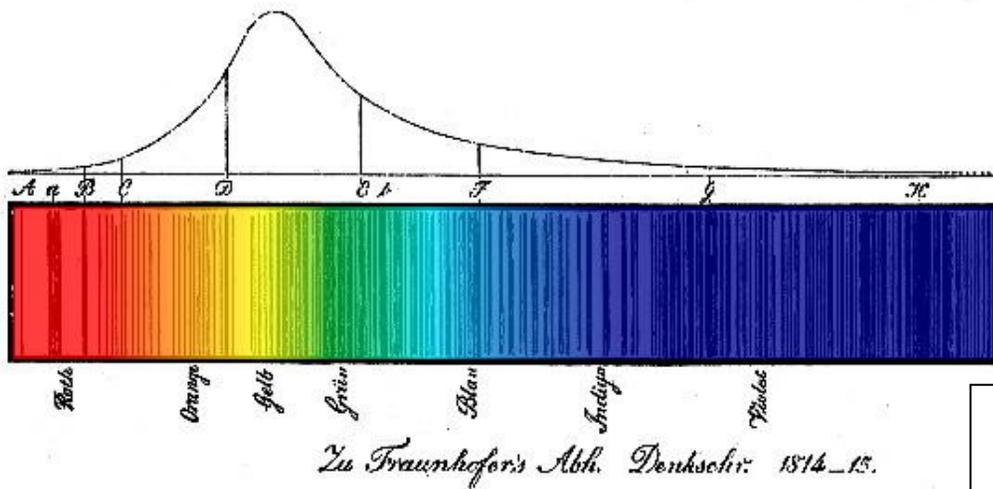


Joseph von Fraunhofer
(1787-1826)

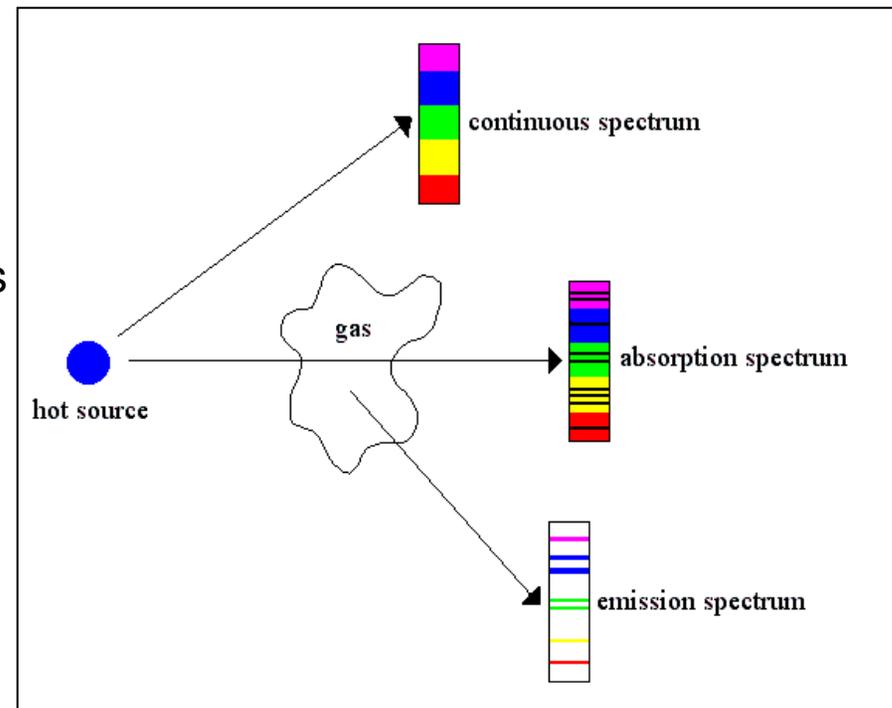
American Journal of Physics
43, 59 (1975)
35 (4) 344 (1967)

Aprendiz de vidreiro em Munich foi ajudado por Joseph Utzschneider para completar sua educação depois de um dramático acidente ocorrido em 1801. Realizou importantes contribuições no desenvolvimento de instrumental óptico e nos processos de fabricação de vidros e lentes objetivas. Ele aperfeiçoou os dispositivos passando usar uma fenda iluminada como fonte luminosa, uma lente colimadora antes do prisma, e uma luneta ocular para observar o espectro. Em 1813 descobriu as linhas escuras do espectro solar, também observadas por W.H. Wollaston anos antes. Usando instrumentos desenhados por ele mesmo, Fraunhofer descreveu mais de 500 dessas linhas, as quais mais tarde foram finalmente utilizadas para estabelecer a composição química da atmosfera solar.

Em 1821 Fraunhofer construiu as primeiras redes de difração com as quais mediu os comprimentos de onda de cores específicas e das linhas escuras do espectro solar. Fraunhofer é considerado fundador da indústria óptica alemã.



Desenho do espectro solar feito por Fraunhofer em 1814, mostrando muitas linhas pretas e finas. A curva superior indica a intensidade da luz nas diferentes regiões do espectro





John Herschel
(1792-1871)

*Filho de William Herschel, se graduou em Cambridge em 1813. Em 1824 publicou – em colaboração com James South - um catálogo das observações estelares que lhes renderam a medalha de ouro da Royal Astronomical Society e o prêmio Lalande da Academia de Ciências de Paris. Em 1819 descobriu o poder do hiposulfeto de sódio como solvente das sais de prata, mais tarde usado como agente fixador na fotografia. Em 1839 desenvolveu uma técnica para fazer fotografias em papel e publicou vários artigos sobre o processo fotográfico. Na década seguinte estendeu as pesquisas realizadas por seu pai para a região do infravermelho e, em 1840, descobriu a existência de **linhas de Fraunhofer** nessa região espectral. Em 1845 Herschel relatou a primeira observação da **fluorescência** da solução de quinina com a radiação solar.*

1853 - A. Beer: relação entre absorção da luz e a concentração do meio

1856 - Meyerstein: primeiro espectroscópio moderno de prismas

1859 - G.R. Kirchhoff propoe a teoria de absorção e emissão da luz

1861 - G.R. Kirchhoff e R. Bunsen: espectros de metais alcalinos

1861 - W. Crookes identifica o Talio (linha espectral côr verde);

P.J.C. Janssen observa a linha amarela do espectro solar que

N. Lockyer, E. Frankland atribuíram ao Hélio

1862 - G.G. Stokes: transparência do quartzo no UV

1863 - Mascart: absorção da radiação UV na atmosfera em 295 nm

1864 - W. Huggins e W. Miller: espectro de uma nebulosa

1868 - Huggins: mede o desvio para o vermelho da estrela Sirius

Jansen e Lockyer descobrem a linha do Hélio no espectro solar

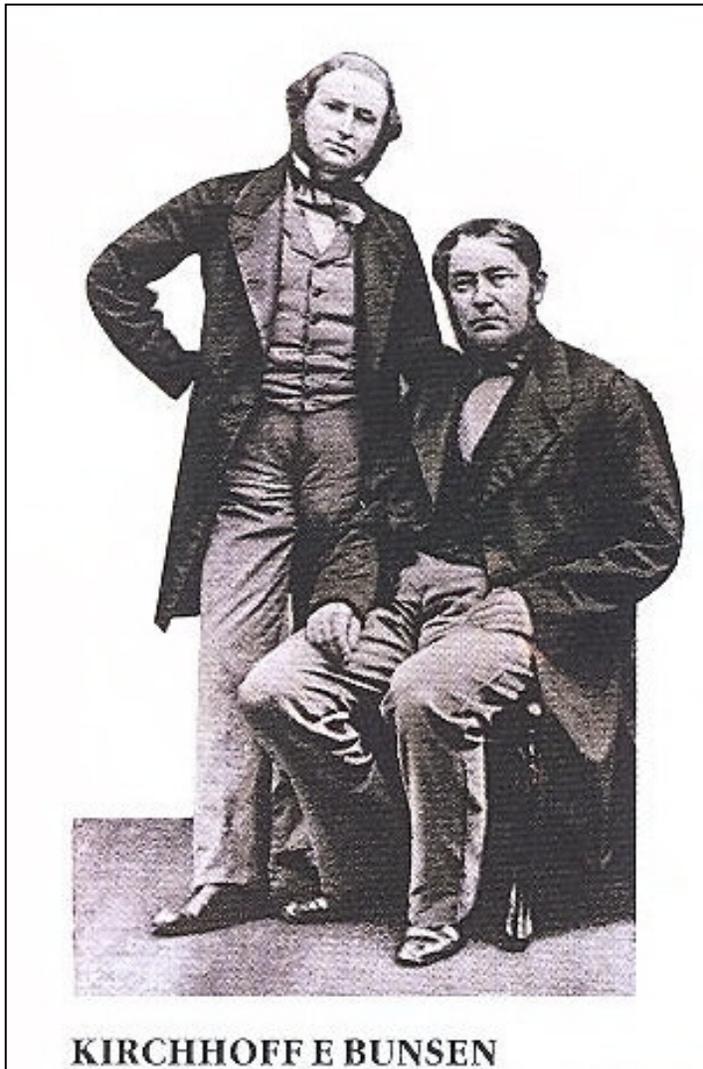


Library of Congress

Gustav Kirchhoff

(1824 – 1887)

Reconhecido por suas contribuições a teoria de circuitos elétricos e na compreensão do fenômeno da emissão térmica, também fez descobertas significativas na área de óptica. Em 1850, aos 26 anos, foi indicado Professor em Breslau (hoje Wroclaw, Polônia). Em 1854 foi trabalhar em Heidelberg, Alemanha. Formulou as famosas regras para análise de circuitos e, em 1857, observou que a corrente elétrica num circuito circula a aprox. a velocidade da luz. A conclusão de que a luz é uma onda eletromagnética foi feita por James Clerk Maxwell em 1862. Seus estudos na área de radiação térmica o levaram a propor a lei de Kirchhoff em 1859. Suas descobertas foram fundamentais para a formulação da teoria quântica por Max Planck, no início do século XX.



Graças à invenção do bico de gás de chama limpa pelo químico alemão Robert Bunsen (1811 – 1899), foi possível obter-se o padrão de linhas espectrais de diferentes vapores químicos. Em 1859 Kirchhoff mostrou que todas as substâncias puras tem espectros característicos. Ele e Bunsen inventaram um novo instrumento, denominado **espectroscópio**, para observar as linhas espectrais dos vapores químicos. Descobriram os elementos Cs e Rb analisando o espectro solar e explicando as linhas de Fraunhofer.

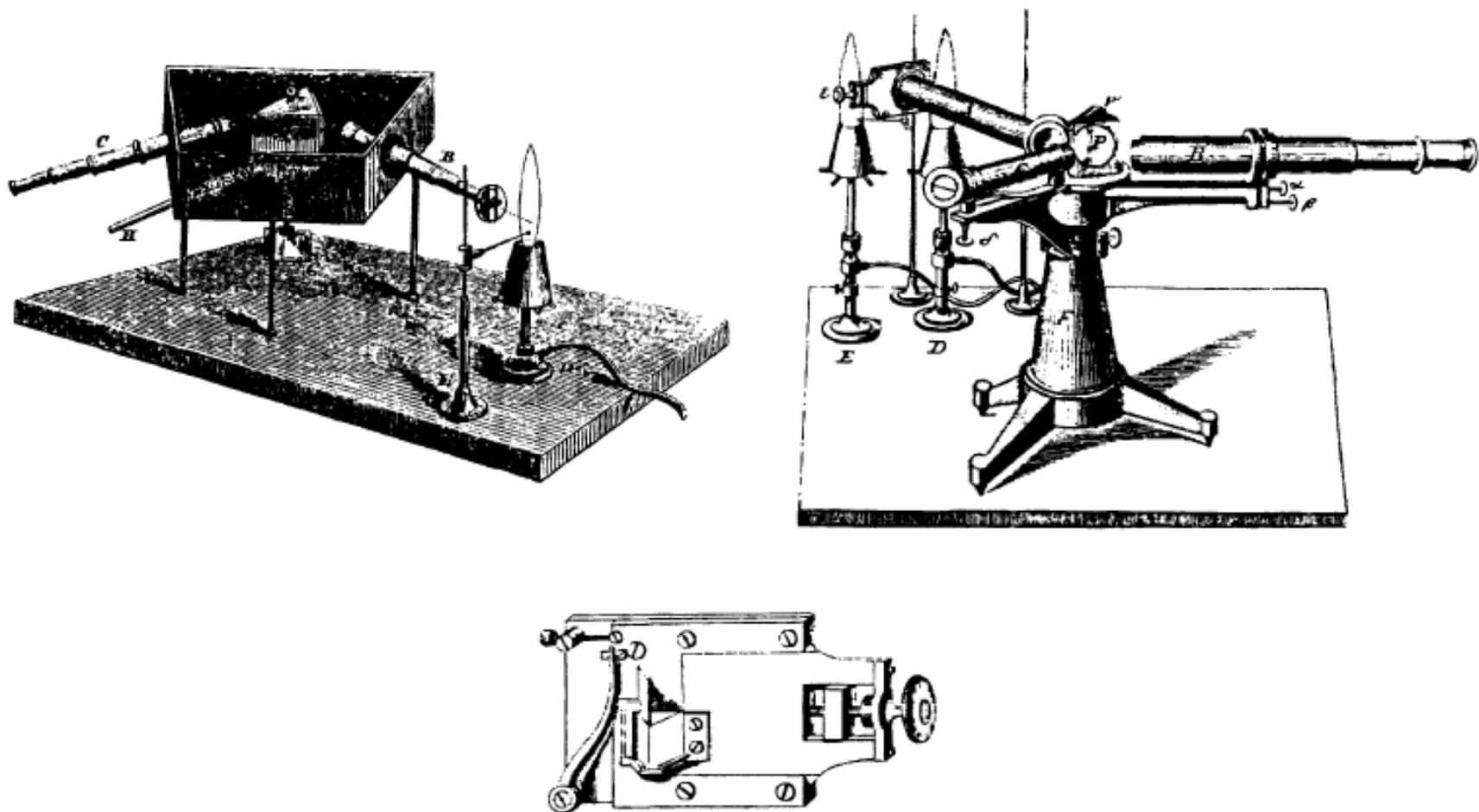


Fig. 8. Kirchoff and Bunsen's first (1860) and second spectrometers showing details of the comparator prisms - slit arrangement of the second model made by Steinheil (1861)

Journal of Analytical Atomic Spectrometry **3**, 285 (1988)

- 1868** - A.J. Angstrom: mede os λ das linhas de Fraunhofer
- 1875** - E.C. Pickering: primeiro catalogo de espectros estelares
- 1878** - Lommel descreve "anomalias" em espectros de fluorescência
- 1881** - S.P. Langley: "bolômetro"; Bell: detector fotoacústico
- 1882** - W. Abney e E.R. Festing: bandas IR e grupos orgânicos
- 1885** - J. Balmer: expressão matemática para o espectro de hidrogênio
- 1887** - H. Hertz: sob a ação de rad. UV certos metais emitem elétrons
- 1889/90** A.J. Angstrom: espectros do CO, CO₂, CS₂, C₆H₆
- 1892** - W.H. Julius: espectro IR do CH₃ em diferentes compostos
H. Rubens e F. Paschen: espectroscopia IR na Alemanha
- 1893** - V. Schumann: estende a espectroscopia UV até 120 nm
A. Michelson: interferômetro: medidas de λ com alta precisão.
Fabry e Perot: interferômetro: espectros de elementos
- 1900** - P.U. Villard: identifica a radiação γ
- 1905** - W.W. Coblentz: cataloga espectros IR de compostos
- 1906** - Th. Lyman: estende a espectroscopia UV até 50 nm

Anders Ångström (1814 – 1874)



**Anders Jöns Ångström
(1814-1874)**

Físico, matemático e astrônomo sueco, considerado um dos pais da espectroscopia. Foi o primeiro em examinar o espectro da aurora boreal desde seu observatório em Uppsala.

A unidade Ångström (Å) é amplamente utilizada como unidade para medidas do comprimento de onda da radiação eletromagnética assim como as dimensões interatômicas ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nanômetros}$)

Descobriu a relação entre as linhas de Fraunhofer no espectro solar e as discontinuidades nos espectros de gases aquecidos. Foi secretário da *Royal Society of Sciences* em Uppsala (1867) e Fellow da *Royal Society of London* da qual recebeu a medalha Rumford (1872).

Jean-Baptiste-Joseph Fourier (1768 – 1830)



Jean-Baptiste-Joseph Fourier
(1768-1830)

Matemático e egiptologista, ficou famoso por seus estudos das séries matemáticas. Em 1793 se envolveu na Revolução francesa. Foi prêso e ameaçado com a guilhotina. Depois foi professor da Escola Politécnica e, em 1798, acompanhou Napoleão e suas tropas na excursão ao Egito na qualidade de assessor científico.

Em Grenoble, Fourier completou seu trabalho matemático mais importante. Retornou a Paris em 1815, foi eleito para a Academia de Ciências francesa em 1817, chegando a ser Secretário da organização em 1822. Esse mesmo ano publicou sua conhecida obra *Analytical Theory of Heat*.

Heinrich Rudolph Hertz (1857 – 1894)



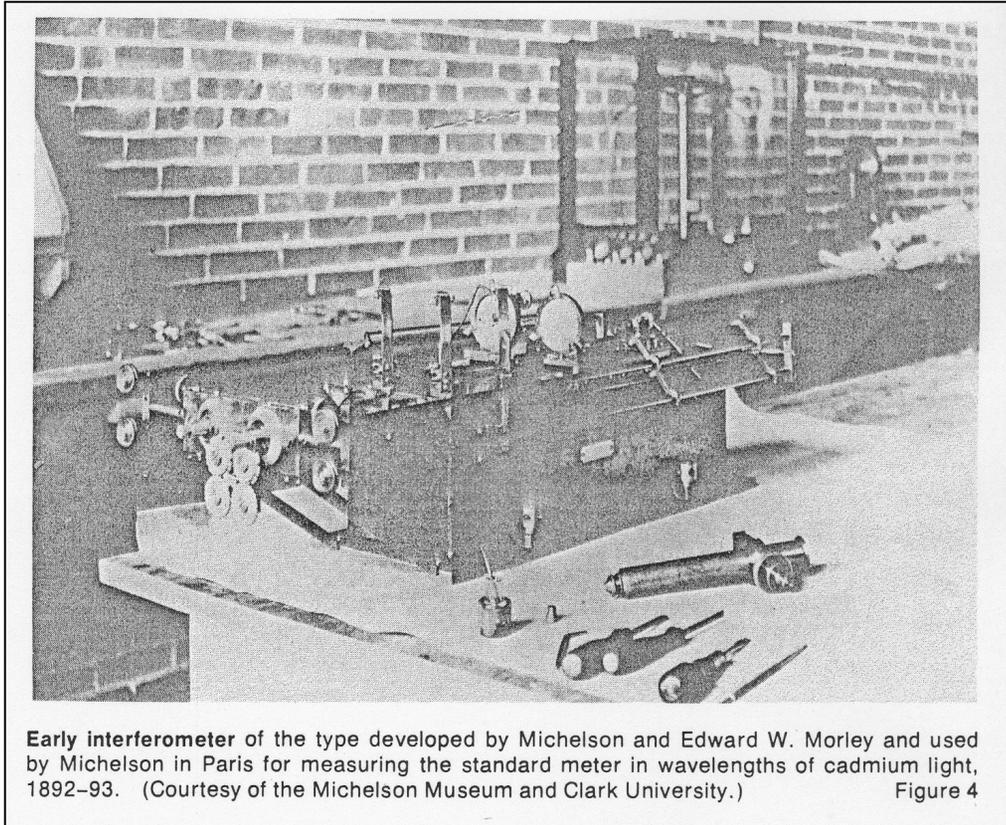
Heinrich Rudolph Hertz
(1857-1894)

Físico alemão, aluno de Helmholtz e Kirchhoff na universidade de Berlin. Seus experimentos da penetração de raios catódicos em metais o levaram a concluir que estes raios eram ondas eletromagnéticas. Pesquisou as ondas de rádio e determinou a sua velocidade. Hertz mostrou que as ondas de radio podiam ser refletidas, refratadas e difratadas.

Albert A. Michelson

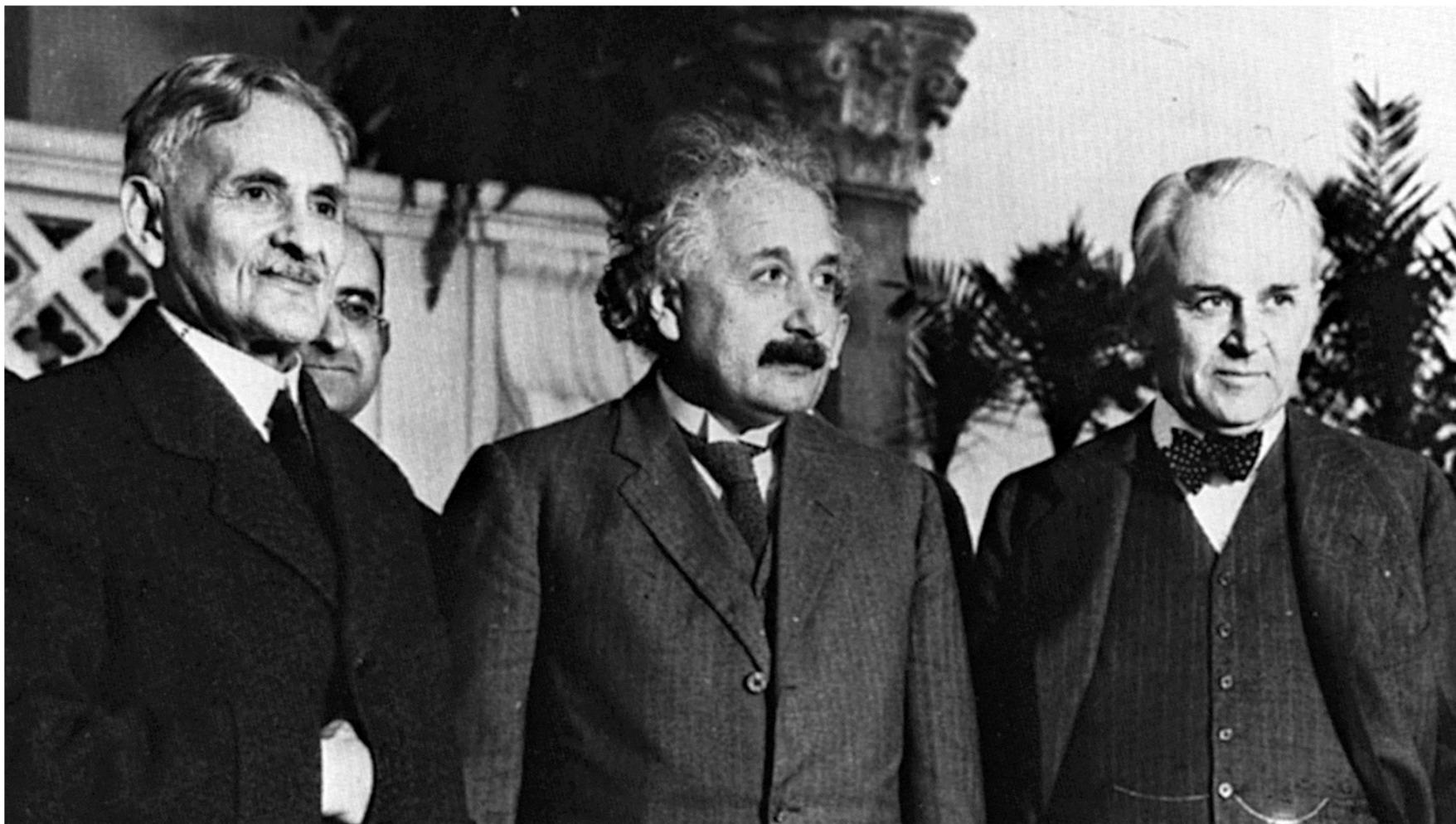


Albert Abraham Michelson
(1852-1931)



Early interferometer of the type developed by Michelson and Edward W. Morley and used by Michelson in Paris for measuring the standard meter in wavelengths of cadmium light, 1892-93. (Courtesy of the Michelson Museum and Clark University.) Figure 4

Físico experimental americano. Recebeu o Premio Nobel em 1907 pelo projeto e utilização de instrumentos óticos para medir com precisão a velocidade da luz. Michelson reconheceu o potencial de seu interferômetro na área de espectroscopia e analisou muitos espectros de linhas. Seu experimento mais famoso foi realizado com Edward Morley em 1887 (Physics Today **27** (4) 36, April 1974)



Michelson, Einstein e Milikan (Pasadena, California, 1931)



Charles Fabry (1867 - 1945)

Alfred Perot (1863 -1925)

De 1911 a 1929, Fabry utilizou o interferômetro para estudar o espectro do sol e das estrelas.

(American J. of Physics **66**, 797, 1998)

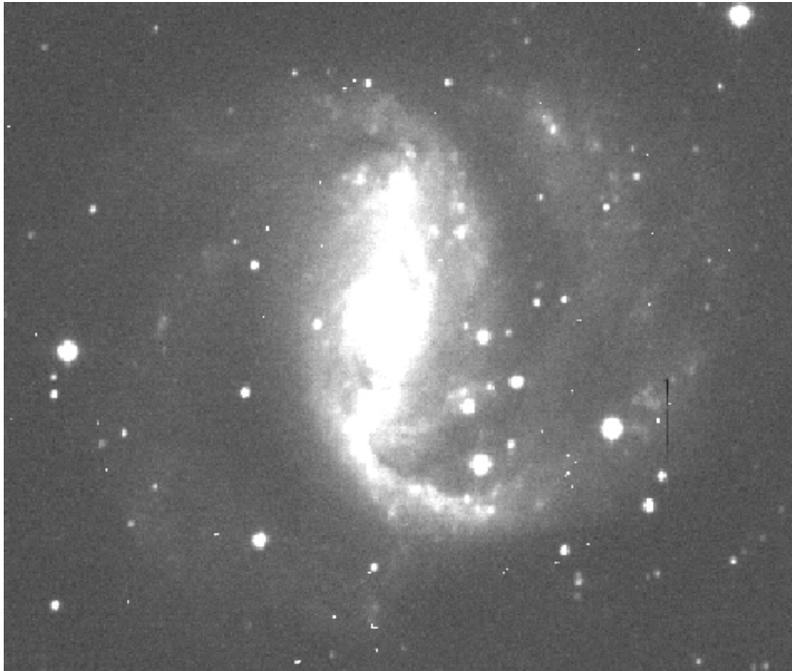


Imagem da galáxia NGC 1672
obtida com ajuda de um
interferômetro Fabry – Perot

Charles Fabry e Alfred Perot

Fabry foi o primeiro a observar a absorção da radiação UV pelas moléculas de ozônio, O_3

(American J. of Physics **66**, 797, 1998)

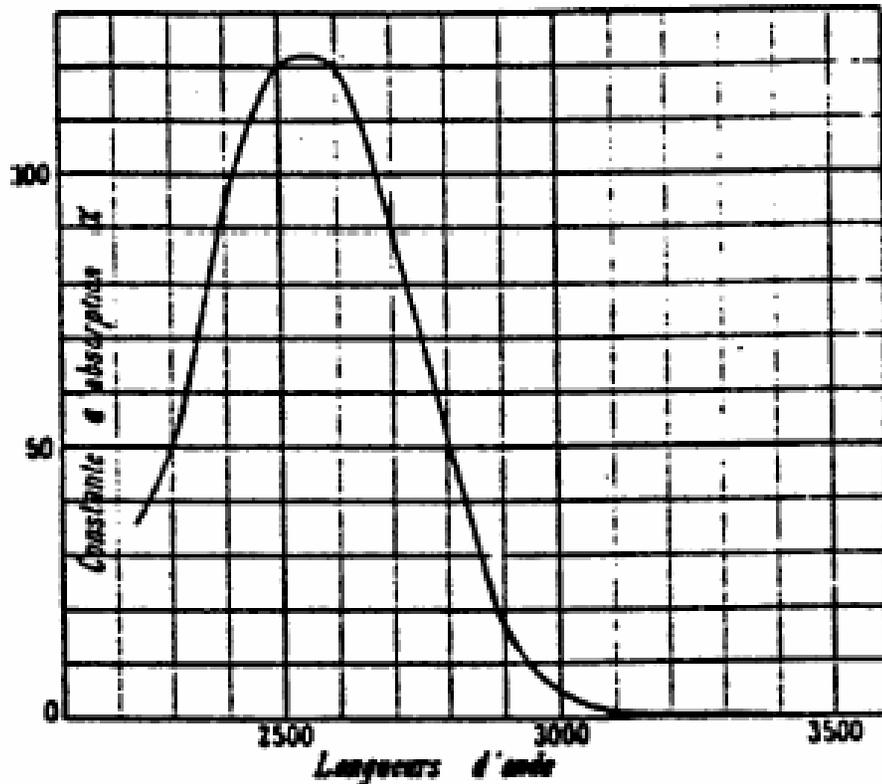


Fig. 2. Graph of the absorption coefficient α as a function of wavelength λ in the ultraviolet [from C. Fabry and H. Buisson (Ref. 13), p. 202]. The strong absorption region centered at about 255 nm is caused by the absorption of solar radiation by ozone in the Earth's upper atmosphere, as demonstrated by Fabry and Buisson.

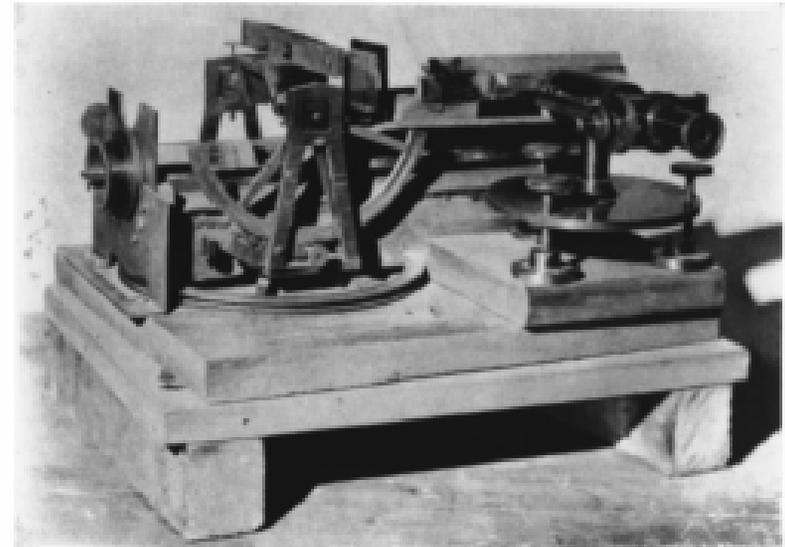


Fig. 4. The original (1898) model of the Fabry-Pérot interferometer. [Photo from C. Fabry and A. Pérot, *Les Annales de Chimie et Physique*, Vol. 16 (January, 1899), p. 122; courtesy of Masson Editeur and Gauthier-Villars, Paris.]

Espectroscopia Fotoeletrônica

"100 years of photoemission", Physics Today **41** (4) 66, 1988

Photoelectron spectroscopy, Physics Today **38** (12) 60, 1985

- 1887** – H. Hertz: descobre que sob a ação de rad. UV certos metais emitem e⁻
- 1888** - W. Hallwachs: Zn exposto a radiação UV perde sua carga negativa
- 1897** – J.J. Thomson: descoberta do elétron
- 1900** – Lennard: as partículas emitidas no processo de exposição UV são e⁻
- 1925** – Einstein : quantização da energia eletromagnética
- 1912** – A. Llewelyn Hughes: validade do modelo de Einstein
- 1914** – H. Robinson, WF Rawlinson: raios-X para excitar fotoelétrons
- 1923** – K. Kingdon, I. Langmuir: Cs coating diminui a função trabalho
- 1920** - A. Sommerfelds: teoria dos metais
- 1950** – K. Siegbahn: espectroscopia fotoeletrônica de alta resolução
(Premio Nobel 1981)



Albert Einstein (1879 – 1955)

Em 1905, Einstein publicou vários artigos, entre os quais um sobre a eletrodinâmica dos corpos em movimento. Neste artigo ele propõe o princípio de relatividade.

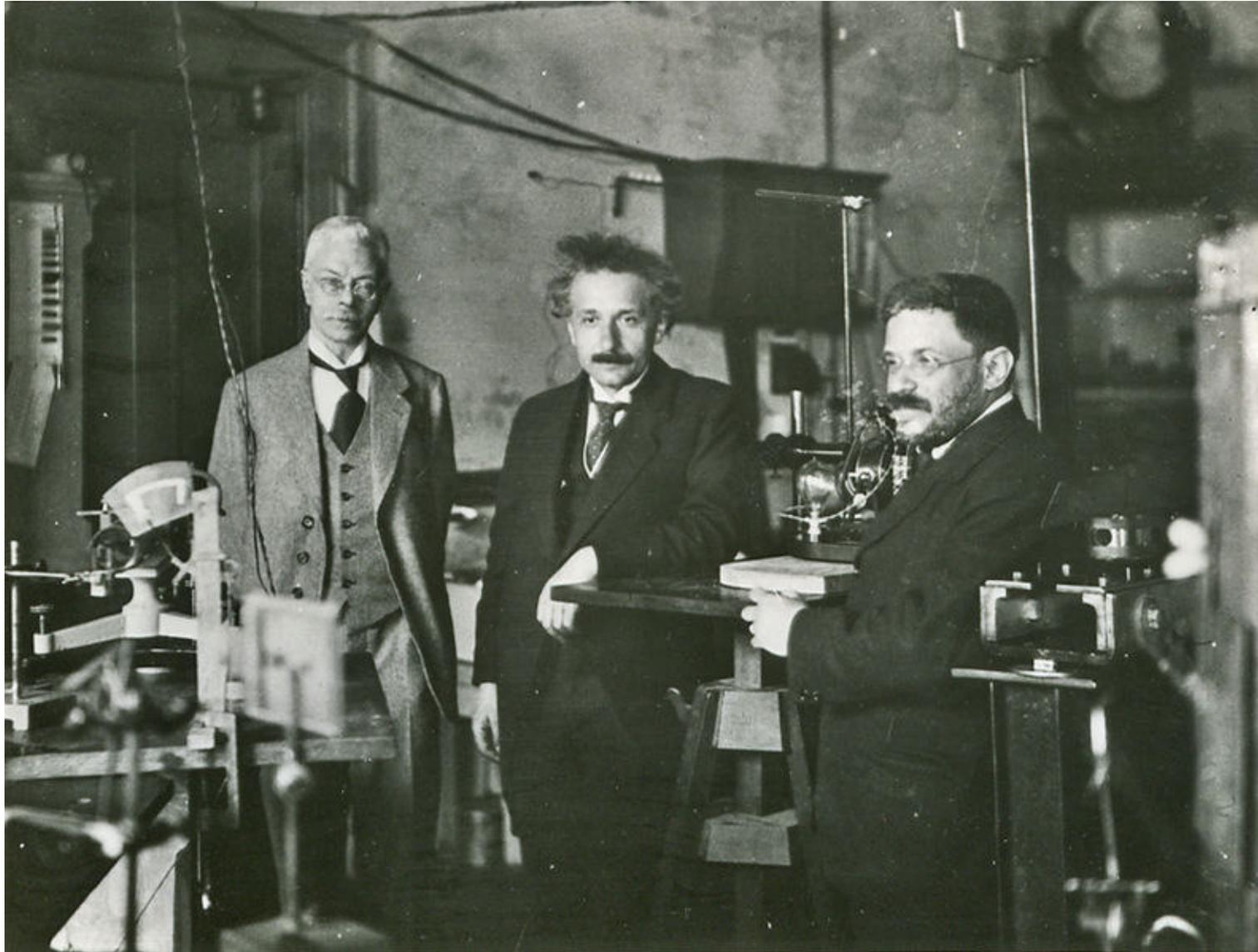
Num outro artigo publicado nesse mesmo ano, Einstein ofereceu uma explicação para as observações de Hertz e de Lennard sobre o **efeito fotoelétrico**. Ele propôs que a quantização da energia usada por Planck no problema do corpo negro fosse uma característica universal da luz. Por este trabalho Einstein recebeu o prêmio Nobel de física em 1921

Einstein tocava sonatas em Berlim junto com Max Planck. Em Princeton fez música de Câmara e na Holanda tocou com Ehrenfest

Pieter Zeeman (1865 – 1943)



Michael Faraday tinha a idéia intuitiva de que a luz de uma fonte podia ser modificada se puséssemos a fonte num intenso campo magnético. Ele não teve sucesso ao tentar realizar este experimento porque seu equipamento não possuía resolução suficiente para permitir a observação deste pequeno efeito. Em 1896, o físico holandês Zeeman repetiu a experiência com equipamentos mais sensíveis e observou que as linhas espectrais eram alargadas num forte campo magnético. Com campos mais intensos e melhor resolução, é possível ver as linhas se dividirem em componentes cuja separação aumenta de modo proporcional ao campo. A descoberta do efeito Zeeman, que tanto contribuiu para o nosso conhecimento da estrutura atômica, foi praticamente ignorada até que sua importância foi apontada por Lord Kelvin. Zeeman recebeu o prêmio Nobel de física de 1902.



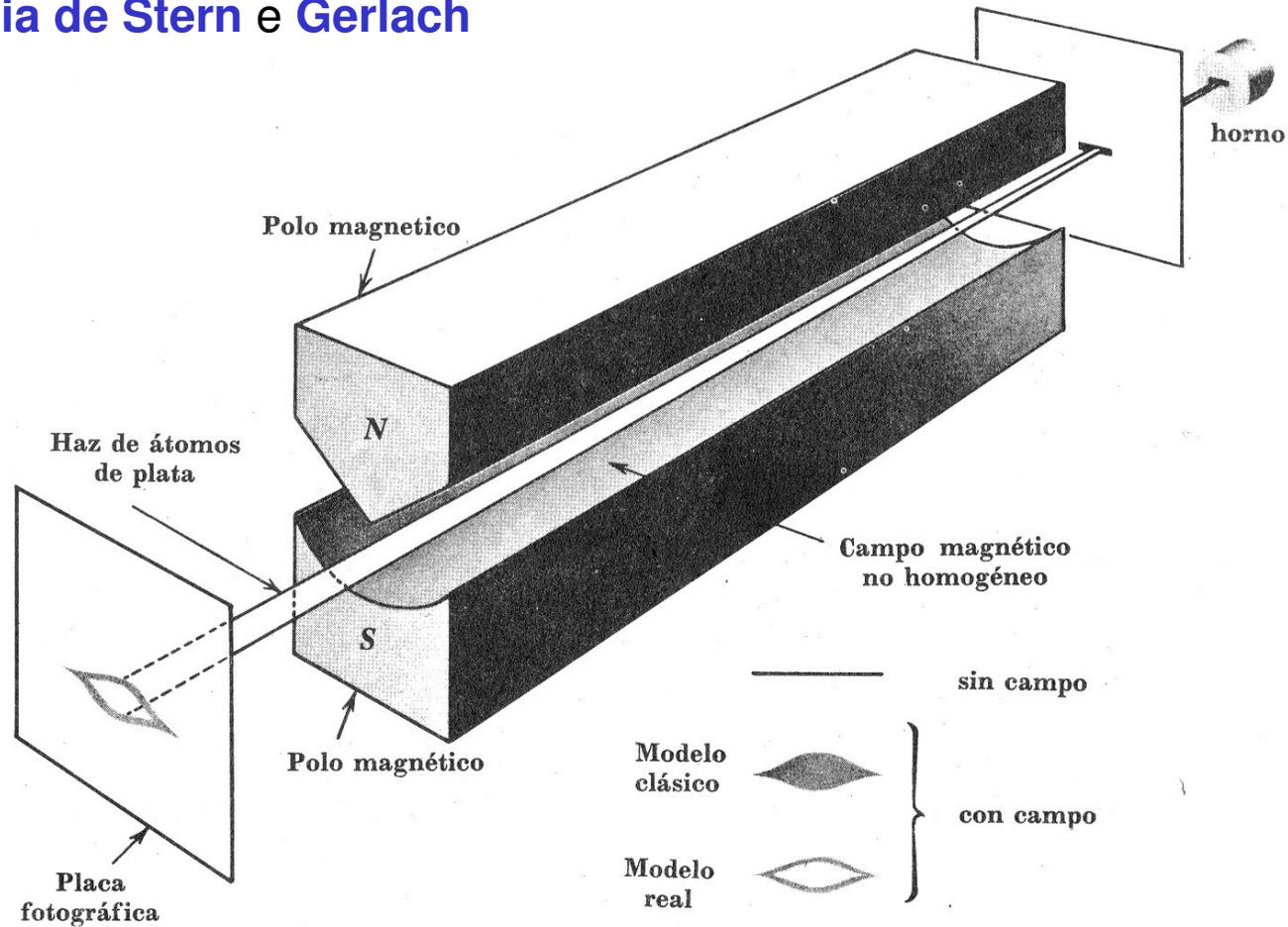
Zeeman, Einstein, Ehrenfest

- 1907** – Wener, espectros de absorção de complexos de metais de transição
- 1914** – Experimento de J. Franck e Gustav L. Hertz (sobrinho de H. Hertz)
- 1915/21** Y. Shibata: espectroscopia de complexos de metais de transição
- 1923** - Smerkal, Kramers e Heisenberg (1925), Schrodinger (1926), Dirac (1927): predição teórica do efeito Raman
- 1918- 1924** Millikan, Sawyer, Brown: espectroscopia UV a 3 nm
- 1928** - Raman: Observação do efeito Raman.
- 1928** - Observação do efeito Raman. Rocard descreve o efeito para uma vibração molecular e Cabannes prediz o espectro rotacional de moléculas anisotrópicas.
- 1928** - R.W. Wood: termo "anti Stokes" para a luz espalhada
- 1934** - Placzek: teoria semi clássica da intensidade das linhas Raman
- 1937** - Lehrer: primeiro espectrômetro IR (1942: introdução do duplo feixe)
S. Perkin e Ch.W. Elmer: fundação da *Perkin & Elmer*

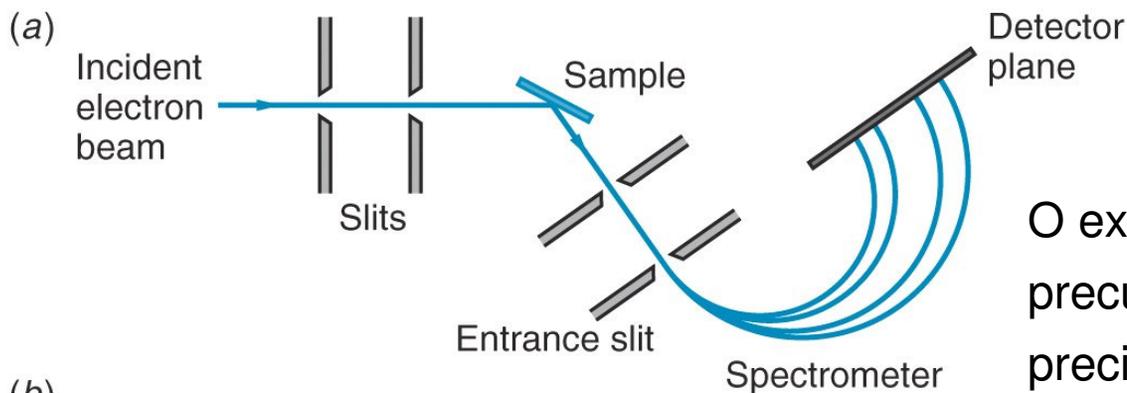
A quantização espacial, isto é, a noção de que um vetor momento angular atômico \mathbf{L} ou um vetor momento magnético μ só podem possuir um conjunto discreto de projeções sobre um eixo determinado, foi prevista teoricamente por Wolfgang Pauli, e comprovada experimentalmente em 1922 por **Otto Stern** e **Walther Gerlach**.

Nesse experimento, os átomos provenientes de um forno são colimados, passam por um campo magnético não uniforme e incidem sobre uma placa coletora. As imagens obtidas por Stern e Gerlach usando um feixe de átomos de prata, mostram que, na ausência do campo magnético, todos os átomos atingem a placa coletora em uma linha localizada na região central. No seu estado normal, o momento magnético de um átomo de prata é devido ao spin do elétron de valência. Na presença de um campo magnético não homogêneo eles observaram que a linha se divide em duas partes que correspondem as duas orientações de spin permitidas, $+1/2$ e $-1/2$.

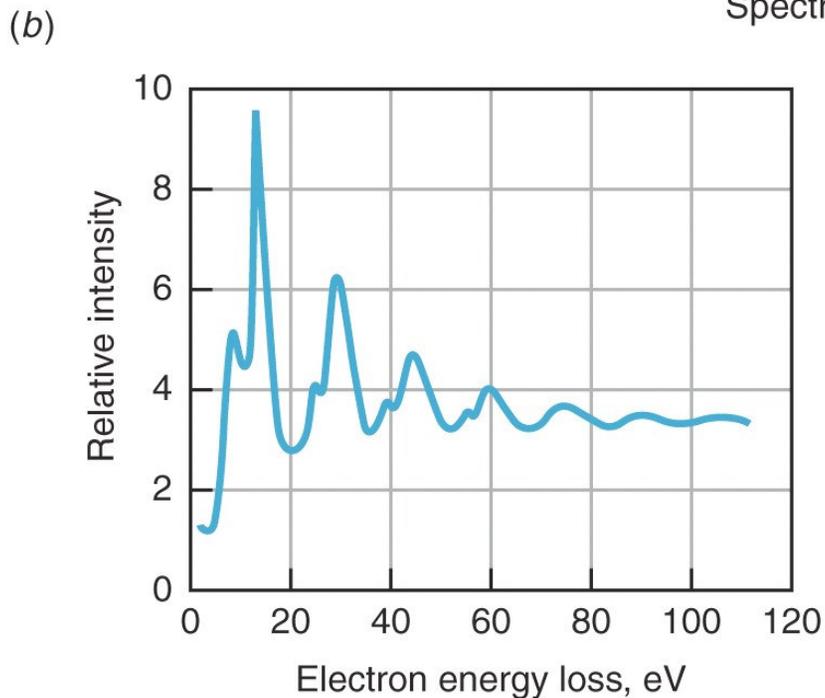
Experiência de Stern e Gerlach



Os átomos de prata produzidos no forno, são agrupados num feixe estreito que passa entre os pólos de um eletroímã e se deposita sobre uma placa de vidro. Os átomos de prata são eletricamente neutros, mas possuem um momento magnético. Na experiência observou-se que o feixe se divide em componentes discretas (dois sub-feixes), demonstrando a quantização espacial.



Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS)



O experimento de Franck e Hertz foi o precursor de uma técnica altamente precisa para medir os estados quantizados dos átomos, tanto em gases como em sólidos: a EELS. Nesta técnica, elétrons do feixe incidente colidem com os átomos da amostra, fazendo com que sofram algum processo (vibrações, rearranjos da rede cristalina, excitação eletrônica, etc.). A energia dos elétrons é analisada e o espectro resultante reflete a perda de energia dos elétrons espalhados pelo material.

Espectroscopia por perda de energia de eletrons (EELS).

60's - A.A. Maradudin, R.F. Wallis: vibrações de átomos superficiais
H. Ibach, e col.: estudos de EELS das vibrações da rede cristalina

1972 – D.L. Mills, V. Roundy: EELS de fônons superficiais e do bulk

1980 – Li, Tong, Mills: teoria do processo de excitação de fônons

2003 - R. Heid e K.P. Bohnen: revisão dos dados experimentais e teóricos
no campo da dinâmica de rede superficiais

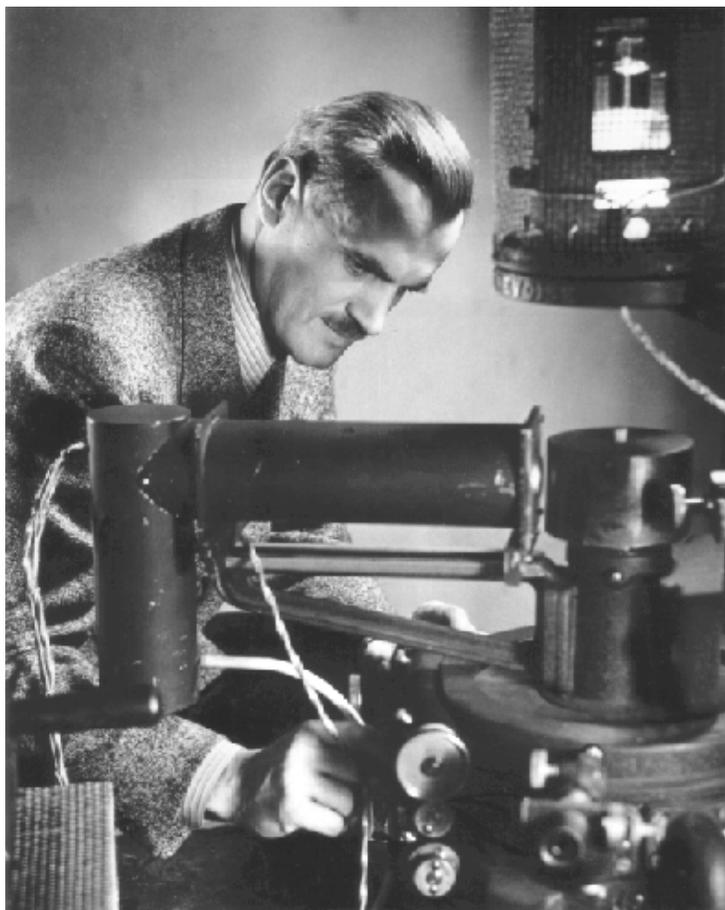
Ref: D.L. Mills, EELS history, Applied Physics A **87** (2007) 427.

Para explicar a observação da estrutura fina no átomo de hidrogênio e ao mesmo tempo conciliar a tabela periódica com o princípio de exclusão, **W. Pauli** sugeriu em 1925 que além dos números quânticos n , l e m o elétron possuía um quarto número quântico, que podia assumir apenas dois valores. No mesmo ano, **S. Goudsmit** e **G. Uhlenbeck**, propuseram que este quarto número quântico fosse a componente z , m_s de um momento angular intrínseco do elétron que chamaram de spin. A noção do spin do elétron resultou ser apropriada não somente para explicar a estrutura fina e o efeito Zeeman anômalo senão também para uma grande variedade de fenômenos atômicos. Em 1928 **Dirac** mostrou – com base num tratamento quântico relativístico - que partículas com a massa e a carga do elétron devem ter spin e o momento magnético atribuído por Goudsmit e Uhlenbeck. Qualquer partícula fundamental possui seu spin e seu momento magnético característicos. As conseqüências da existência do spin mostraram ser de grande valor prático, possibilitando o fenômeno de ressonância magnética.



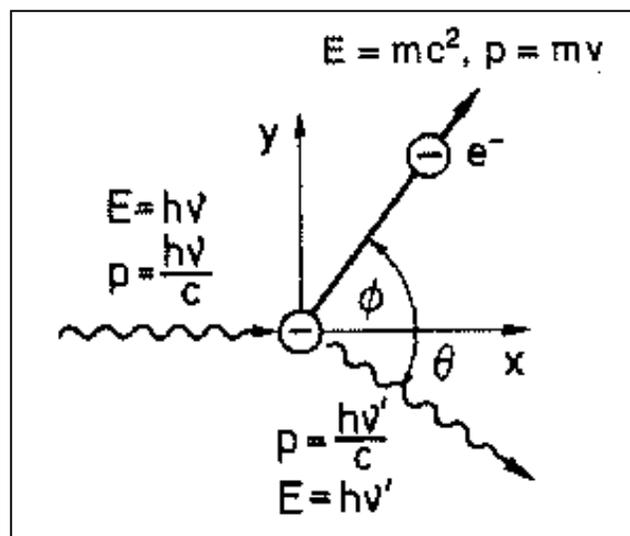
G. Uhlenbeck, H. Kramers, S. Goudsmit (1928)
Physics Today **42** (12) 34 (dec 1989)

Artur H. Compton (1892 – 1962)



Foi o primeiro a usar o nome fóton para o quantum de luz. Recebeu o prêmio Nobel de Física de 1927 pela descoberta e explicação do efeito que recebeu seu nome. Na colisão entre um foton de energia e um eletron, o eletron absorve parte da energia inicial e a energia do foton difratado é menor do que a do foton incidente.

American Journal of Physics **52** (5) 425 (1984)
Revista Bras Ensino Fisica **10**, 116 (dez 1988)



1895 - W.C. Roentgen descobre os raios X

1897 - Stokes e Wiechert: interpretação dos raios X como pulsos eletromagnéticos transversais produzidos pela colisão de partículas carregadas com um anteparo

1903 – J.J. Thomson: calcula a seção de choque quando ondas eletromagnéticas sofrem espalhamento por cargas livres

1904 – A.S. Eve descobre que a radiação γ espalhada por uma amostra são menos penetrantes que a radiação incidente

1905 – Bakla: evidência experimental da Teoria de Stokes – Thomson

1910 – D.C.H. Florance: a perda de intensidade da radiação γ espalhada por uma amostra aumenta com o ângulo de scattering

1912 - Laue sugere que os átomos em um cristal podem se comportar como uma rede de difração tridimensional para os raios X.

1912 - W.L. Bragg propõe um modelo simples para analisar a difração de raios X pelos cristais e investiga a interferência dos raios X difratados por planos de átomos.

1915 – Moseley: o espectro de raios-X torna-se a “assinatura” de um elemento

1915 - William Lawrence Bragg (1890 – 1971) e seu pai William Henry Bragg (1862 – 1942) dividem o prêmio Nobel de Física

1916 – Compton inicia suas experiências envolvendo raios X. Em 1919 viaga para Inglaterra onde conclui uma série de experiências (com raios X e raios γ).

Retornando a America do Norte, prepara mais uma série de experimentos do que veio a ser denominado Efeito Compton.

1917 – Einstein publica seu trabalho sobre o quantum de luz

1920 – J.A. Gray aprofunda o trabalho de Florance sobre a perda de intensidade da radiação γ espalhada por uma amostra

1921 – Compton percebe a inadequação da teoria classica de Stokes – Thomson e trabalha na elaboração da teoria quântica do efeito Compton (publicada em 1922)

1923 – Debye publica um trabalho desenvolvido independentemente sobre a teoria quântica do efeito, coincidente em muitos pontos com a teoria de Compton

1925 – Woo calcula a expressão da seção de choque utilizando a Eletrodinâmica Classica. Em 1926 Breit justifica a normalização usada por Woo e calcula a intensidade da radiação emitida

1925 – Bothe e Geiger: experiências conclusivas a respeito da correlação entre os elétrons que recuam e os elétrons ejetados pela ação da radiação secundária. As experiências confirmam a teoria corpuscular de Compton

1927 – Schrödinger publica um trabalho com uma abordagem diferente do Efeito Compton, onde os elétrons são considerados objetos que obedecem uma equação ondulatória quântica relativística. A radiação é considerada uma onda eletromagnética clássica

1928 – 1938 – J.W.M. DuMond fornece os argumentos que levaram a interpretação do espalhamento inelástico no Efeito Compton.

1929 – Klein e Nishina publicam o trabalho com a expressão de choque de espalhamento da radiação por elétrons livres

1931 – W.H. Houston: espectro de raios X: banda de emissão K do berílio

1933 – T.H. Osgood estuda o espectro de raios X da banda K num alvo de Al

Compton Scattering, American Journal of Physics **52** (5) 425 (1984)

Aspectos históricos do Efeito Compton, Revista Bras Ensino Física **10**, 116 (1988)

Espectroscopia de raios X

XAS : X - ray absorption spectroscopy

XES : X - ray emission

EXAFS : Extended X - ray absorption fine structure

XRF : X-ray fluorescence

1971 – D.E Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle: trabalhos pioneiros com Exafs

1972 – P. Horowitz e J.A. Howell: reconhecem o potencial da radiação de synchrotron para os estudos de fluorescência de raios X

1974 – C.J. Sparks: primeira observação do espalhamento Raman ressonante na região de raios X.

1975 – B.M. Kincaid, P. Eisenberg: a tecnica de Exafs se torna a aplicação mais importante da radiação de synchrotron

Research with x-rays; Physics Today **34** (5) 40 (may 1981)

Chandrasekhara V. Raman (1888 - 1970)



Físico indiano. Em 1917, trabalhando na Universidade de Calcutá em difração da luz, descobriu que quando uma luz intensa passa através de um meio transparente, uma pequena fração de luz é espalhada em todas as direções, com freqüências ligeiramente diferentes daquela do feixe incidente. A importância da descoberta de Raman foi amplamente reconhecida e recebeu o prêmio Nobel de Física em 1929. Raman trabalhou também em acústica de instrumentos musicais.

Utilizando um mecanismo para controlar o movimento do arco, ele mediu os efeitos da velocidade e da posição do arco, e desenvolveu a teoria da vibração que o arco produz nas cordas do violino. Ele investigou também a natureza harmônica dos instrumentos indianos.

1944 - 1957: M Linhard estudos em complexos de Co^{3+} e Cr^{3+}

1944 - M. Deutsch, L. Elliott, R. Evans: espectroscopia de raios γ

1958 - R.L. Mossbauer: efeito do mesmo nome

1960 - Maiman: descobrimento do Laser

1960 - Siegbahn, Tuner & Price: espectroscopia fotoeletrônica

1965 - A. Weber e Sergio Porto: espectros Raman com excitação de Laser

1970 – Yen, Elias e Huber: fluorescência do rubi por radiação síncrotron

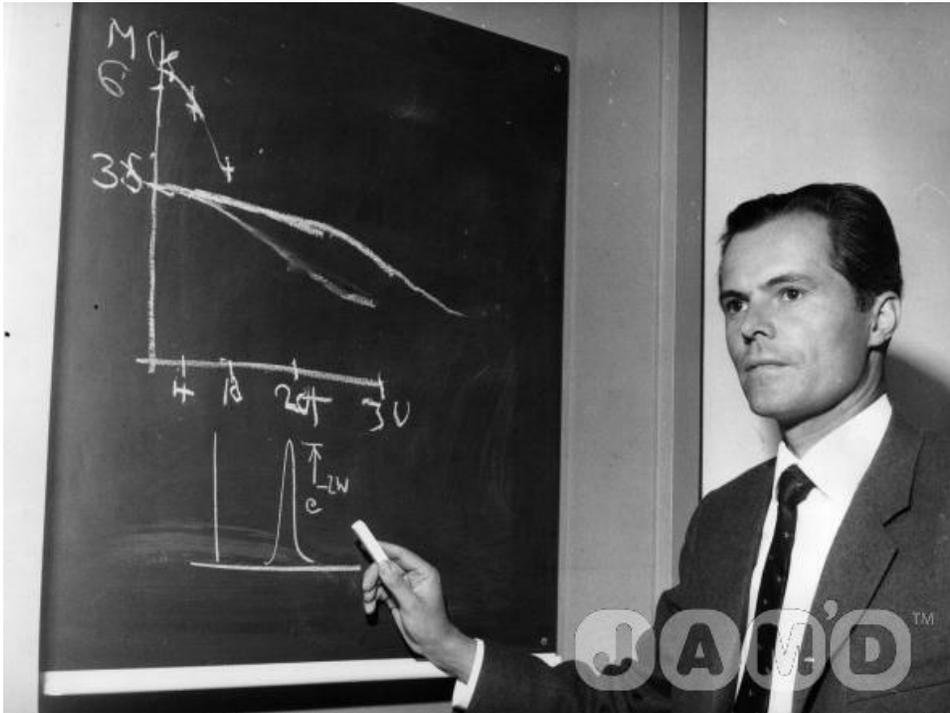


Kai M. Siegbahn (Nobel 1981)

“for his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy”

Rudolf Ludwig Mössbauer
(1929 -)

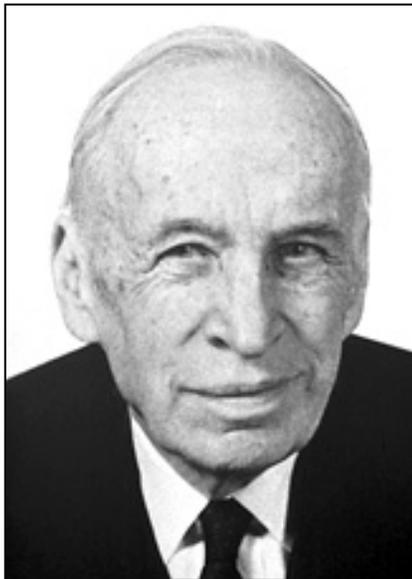
American Journal of Physics
29, 1, (1961); **33** (8) 646 (1965) e
34 (1) 95 e (3) 189 (1966)



Físico alemão. Sua descoberta da emissão e absorção sem recuo dos raios gama, realizada quando estava fazendo o doutorado em Munique, permitiu a observação (por Pound e Rebka em 1960) do desvio gravitacional para o vermelho previsto pela teoria da relatividade. Mössbauer recebeu o prêmio Nobel de física em 1961.

Ressonância Magnética

- 1905** - P. Langevin: momentos magnéticos na direção do campo aplicado
- 1921** - O. Stern e W. Gerlach: quantização do momento magnético
- 1921** - O. Stern: detecção do momento magnético nuclear
- 1922** - Einstein e Ehrenfest: transições entre níveis numa substância paramagnética
- 1931** - G. Breit e I. Rabi: níveis de energia do hidrogênio num campo magnético
- 1932** - J.H. Van Vleck: calculo da suscetibilidade paramagnética



Van Vleck



Bloembergen

Otto Stern (1888-1969)



Professor de física do *Carnegie Institute of Technology* e da Universidade de California, Berkeley. Suas contribuições em física experimental inclui o desenvolvimento do método de feixes moleculares, a observação direta da quantização espacial e o spin eletrônico. Stern e Gerlach verificaram que um feixe de átomos sujeitos a um campo magnético é desviado em conformidade com a orientação dos momentos magnéticos. Stern realizou medidas de momentos magnéticos atômicos, demonstrou a natureza ondulatória de átomos e moléculas e participou da descoberta do momento magnético do próton. Prêmio Nobel em 1943.

V. Gil, C. Geraldês. *Ressonância Magnética Nuclear*
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987

Isidor Isaac Rabi (1898 - 1988)



Doutorado na Universidade de Columbia em 1927 com uma tese sobre as propriedades magnéticas de cristais. Em 1940 trabalhou como diretor associado do laboratório do MIT, no desenvolvimento do radar e da bomba atômica. Em 1939, no seguimento das experiências de Stern e Gerlach submeteu um feixe de moléculas de hidrogênio, primeiro a um campo magnético não homogêneo e, depois, a um campo homogêneo ao mesmo tempo que aplicavam radiação de RF (radio-frequências). Rabi e seus colaboradores observaram que para certo valor de frequência bem definido, o feixe molecular absorvia energia. Esta seria a primeira observação de ressonância magnética nuclear.

Gil & Gerald. *Ressonância Magnética Nuclear*. Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987
American J. of Physics **56**, 299 (1988); Physics Today **41** (10) 82 (1988), **46** (10) 40 1993)

1937 – Rabi descreve a teoria fundamental para experimentos de ressonância magnética, estimulando o desenvolvimento das técnicas de ressonância por feixe molecular, a espectroscopia de RF, a NMR e os Masers

1937 – grupo de Rabi : medidas de momentos magnéticos nucleares usando feixes atômicos e campos inhomogêneos. Rabi e Zacharias tentam – sem sucesso – observar NMR usando um oscilador que produz um campo rotante

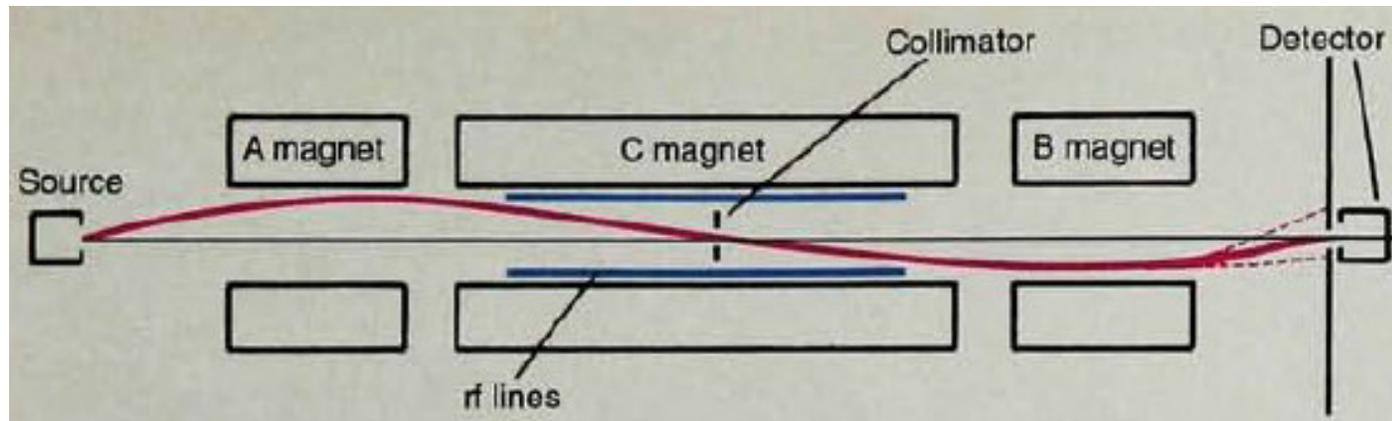
1937 – M.H. Hebb e E.M. Purcell publicam a teoria da desmagnetização adiabática que descreve a troca de energia entre o sistema de spins e a rede cristalina.

1938 – Rabi, Zacharias, Millman e Kusch: observação do primeiro espectro de ressonância magnética usando o método do feixe molecular. 1939 – Kellogg, Rabi, Ramsey, Zacharias: Observação do espectro do H_2

1940 – Luis Alvarez e Felix Bloch aplicam um método ressonante a feixes de neutrons para medir o momento magnético do neutron.

1940 – Kusch, Millman e Rabi aplicam o método a feixes de átomos paramagnéticos. Estas experiências foram seguidas por vários estudos de microondas sobre a estrutura hiperfina atômica

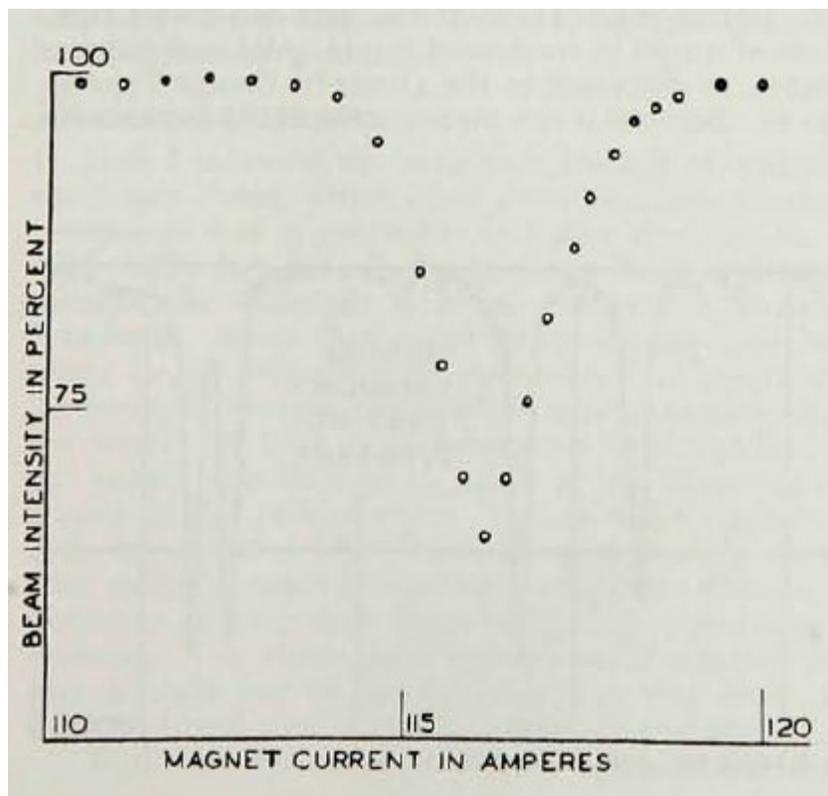
O método de feixes moleculares de Rabi



Um feixe de átomos neutros produzidos num forno, passa através de três conjuntos de ímãs. O primeiro ímã tem um campo inhomogêneo e se os átomos possuem momentos magnéticos eles serão desviados. O ímã 2 tem um campo uniforme (B_0), e o terceiro ímã tem um campo inhomogêneo com a direção do campo invertido em relação ao primeiro ímã. No centro do ímã 2 há um conjunto de bobinas que produzem um campo transversal B' ($B' < B_0$) que oscila com uma frequência ω . Se ω for diferente da frequência de precessão dos átomos ω_0 , não haverá inversão dos spin, mais se $\omega \approx \omega_0$ se observa uma diminuição da corrente no detector: ω esta **em ressonância** com ω_0 . Estes experimentos permitem determinar com precisão o valor do g atômico.

1938 – Rabi, Zacharias, Millman e Kusch: observação do primeiro espectro de ressonância magnética usando o método do feixe molecular

Figura: intensidade do feixe de LiCl em função da corrente que produz o campo magnético. A partir dos dados se pode obter o momento magnético nuclear do lítio (1 A corresponde a ≈ 18.4 Gauss. Freq. do campo oscilante: 3.518 MHz)



Da Figura:

Campo da ressonância: $H_0 = 2.14$ KG

Condição de ressonância: $\omega_0 = \gamma H_0$

onde γ é o fator giromagnético.

$$\Rightarrow \gamma = \omega_0 / H_0 \approx 1.64 \text{ kHz/G}$$

Valor tabelado ${}^7\text{Li}$: $\gamma = 1.655 \text{ kHz/G}$

Early magnetic resonance experiments.
Physics Today **46** (10) 40, oct 1993)

1947 – Nafe, Nelson e Rabi aplicam o método a feixes de hidrogênio atômico e descobrem um valor anormal na interação hiperfina. Kush e Foley mostram que o elétron tem um momento magnético anômalo. Estas descobertas estimulam as pesquisas de teoria quântica de campos não-relativista de Bethe, Schwinger, Weisskopf, e Oppenheimer e o desenvolvimento da Eletrodinâmica Quântica Relativista por Schwinger, Feynman e Tomonaga, entre outros.

1945 – O grupo de Purcell, Torrey e Pound em Harvard, e o grupo de Bloch, Hansen e Packard em Stanford, desenvolvem de forma independente o método de ressonância magnética nuclear que detecta a transição ressonante pelo seu efeito no sistema de radiofrequência (base da NMR moderna).

1955 – J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes usam o método de ressonância elétrica por feixe molecular para construir o primeiro maser.

1961 – M. Goldenberg, D. Kleppner, e N.F. Ramsey constroem o primeiro maser de hidrogênio

Ref: *Early magnetic resonance experiments*. Physics Today **46** (10) 40, oct 1993)₄₉

1932 - I. Waller: estudos da relaxação paramagnética

1934 - Cleeton e Williams: espectro de inversão da amônia

1945 - E. Zavoisky: primeira observação de Ressonância Paramagnética Eletrônica em $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 133 MHz. J. Frenkel: interpreta os resultados de Zavoisky como sendo RPE



Zavoisky (no centro) com S.A. Al'tschuler (esquerda) e Boris Kozyrev (direita) em 1968. EPR Newsletter **13** (1-2) 2003.

1946 - F. Bloch, W. Hansen e M. Packard (Stanford): detecção de RMN do ^1H em H_2O , a 7.77 MHz. Purcell, Torrey e Pound (Harvard): ^1H em parafina, a 30 MHz

1946 - Bleaney, Penrose e Good: espectroscopia de microondas, NH_3

1946 - R.L. Cumberow e D. Halliday: estudos de RPE nos EUA: sais de Mn a 2.93 GHz

1946, 1953 e 1956 - F. Bloch: Teoria semi-clássica da RMN



Felix Bloch



Purcell

M. Gerstein; *Purcell*; American J. of Physics **62** (7) 596 (1994)

J.S. Rigden; *Quantum states and precession: the two discoveries of NMR.*

Reviews of Modern Physics **58** (2) 433 - 448 (1986)



Felix Bloch, Prêmio Nobel em 1952 pela descoberta da ressonância magnética nuclear. (Stanford.edu)

1947 - D.M.S. Bagguley e J.E. Griffiths: estudos de RPE em Oxford, Cr^{3+} em cristais.

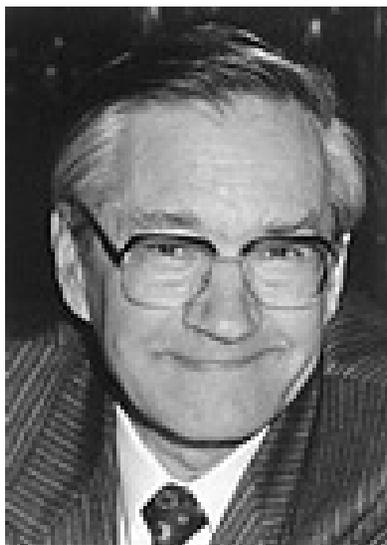
1947 - C.J. Gorter: estudos da relaxação paramagnética

1948 - Russell e Sigurd Varian formam a *Varian Corporation*



www.varianinc.com

- 1949** - H.C. Torrey: predição teórica da RMN pulsada
- 1949** - A.N. Holden, C. Kittel, F.R. Merritt, W.A. Yager: RPE em radicais livres
- 1949** - R.P. Penrose: trabalhos RPE sobre a estrutura hiperfina
- 1949** - C.A. Hutchison: estudos de RPE em centros de cor
- 1949** – W.D. Knight: deslocamento na frequência de ressonância do Li, Na, Al, Cu e Ga.
- 1950** – Proctor e Yu: momento magnético do ^{14}N . Dependência com composto
- W. Dickerson (MIT): fenômeno do deslocamento químico
- 1950** A.H. Cooke: estudos da relaxação paramagnética
- 1951** - E.L. Hahn: RMN pulsada
- 1951** - E. Hahn e D. Maxwell; H. Gutowski, D. McCall, C. Slichter: interação spin-spin.



Ernst



Erwin Hahn

- 1951** - M. Packard: deslocamento químico de compostos orgânicos
- 1952** - J. Shooley: aplicações da RMN na análise química
- 1952** - T.W. Griswold, A.F. Kip, C. Kittel: RPE em metais alcalinos
- 1953** - B. Bleaney e K.W.H. Stevens; K.D. Bowers, J. Owen (1955): RPE em Oxford
- 1953** - Primeiro espectrômetro de RMN Varian (30 MHz)
- 1953-55** – Introdução do efeito Overhauser nuclear (NOE) Carver, Slichter, Solomon
- 1956** - J. Owen, M. Browne, W.D. Knight, C. Kittel: RPE em metais de transição
- 1957** – Tratamento da relaxação pelo método da matriz densidade (AG Redfield)
- 1958-59** - técnica de rotação no ângulo mágico (Andrew, Bradsbury, Eades, Lowe)
- 1958** – técnica de desacoplamento heteronuclear (Sarles & Cotts)
- 1964** – tempo de relaxação spin-rede no sistema rotante (Schlichter & Ailion)
- 1965** – Técnica dos gradientes pulsados para medidas de coeficientes de difusão
(*Pulse Magnetic Field Gradient*) Stejkal & Tanner
- 1966** - R.R. Ernst e W.A. Anderson: RMN pulsada com transformada de Fourier
- 1968** - U. Haeberlen e J.S. Waugh: tratamento quântico da RMN
- 1970** – Introdução das técnicas pulsadas e da análise de Fourier (R. Ernst)

- 1972** - P.C. Lauterbur: a imagem por RMN (*zeugmatography*)
- 1973** – Técnica de Polarização Cruzada (*cross polarization*) A Pines, Gibby, Waugh]
- 1976** – Conceito da espectroscopia de RMN bi-dimensional (J. Jeener)
- 1976** – Técnica de desacoplamento em sólidos (Schaefer & Stejskal)
- 1977-1983** - espectroscopia de RMN bi-dimensional (R. Freeman, R. Ernst)
- 1974-78** - Introdução de técnicas de excitação seletiva
- 1976-81** – *Multiple Quantum NMR* (A Pines, Ernst e Aue)
- 1980** – Técnica COSY (*correlated spectroscopy*) de transferência de magnetização (Aue, Bortholdi, Ernst, 1979)
- 1981-84** – Aplicação da técnica NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) em sistemas biológicos (R. Ernst)
- 1981** – Espectroscopia de alta resolução de prótons em sólidos, CRAMPS (*combined rotation and multiple pulse spectroscopy*) Gerstein
- 1981** - Espectroscopia RMN bi-dimensional em problemas estruturais em sólidos
- 1985** – Primeiras imagens médicas para diagnóstico (PC Lautebur, P. Mansfield e WS Hinshaw, JMS Hutchison, RR Ernst, ZH Cho)

- 1989** – RMN em supercondutores de altas T (Slichter, Brinkmann, Berthier, Yasuoka)
- 1988/89** – Técnica de RMN *Exchange* para o estudo de movimentos moleculares lentos (Spiess, Wefing, Kaufmann, Hagemeyer e Schmidt-Rohr)
- 1995** – *Multiple Quantum* NMR aplicado a núcleos quadrupolares (L. Frydman)
- 1998** – Espectroscopia de alta resolução de ^1H e ^{19}F em sólidos utilizando rotação de ângulo mágico (H.W. Spiess, B. Bureau)
- 1997/98** – Implementação das técnicas de RMN em problemas de computação quântica



Lautebur



Mansfield

Referências bibliográficas

- Jose Maria F. Bassalo, *Crônicas da Física*, Tomo 2, 4 (Editora UFPA, Belém, 1990)
- René Taton (direção), *Historia Geral das Ciências* (Difusão Europeia do Livro, 1960)
- J. Rosmorduc, *Histoire de la Physique*, vol 1 ,2 (Tech & Doc Lavoisier, 1987 e 1991)
- N.C. Thomas; *Early History of spectroscopy*. J. Chem. Education **68** (8) 631 (1991)
- D. Shaw; *Fourier transform NMR spectroscopy*. 2nd edition, Elsevier, 1984.
- I. Ursu; *La Resonance Paramagnetique Electronique*. Dunod 1968
- N.F. Ramsey; *History of M.R.* Bulletin of Magnetic Resonance **7**, 94 (1985)
- J.S. Rigden; Discovery of NMR. Reviews of Modern Physics **58** (2) 433 - 448 (1986)
- B. Schrader (ed.) *Infrared and Raman spectroscopy* (VCH 1995)
- D. Williams (ed.) *Methods of experimental physics*. Vol. 13A (Academic Press 1976)
- J.A. Bennett, *History of Spectroscopy*, Annals of Science **49** (3) 284 (1992)
- Herzberg; *Molecular Spectroscopy*. Annal Rev. Phys. Chem. **36**, 1 - 30 (1985)
- Merzbacher, *Early history of quantum tunneling*; Physics Today **55** (8) 44 (2002) 58

H.C. Torrey, *History of NMR*; Physics Today **48** (9) 121 (1995)

McMilan, *History of synchrotron*. Physics Today **37** (2) 31 (1984)

Ferraro, *History of FT IR and Raman Spectr.* Spectroscopy **11**, 18 e **14**, 28 (1999)

H. Pfeifer, *History of NMR*, Magnetic Resonance in Chem. **37**, S154 (1999)

SG Levine, *History of chemical shift*. J. Chemical Education **78** (1) 133 (2001)

Ramsey, *Early magnetic resonance experiments*. Phys. Today **46** (10) 40 (1993)

MacDonald, *History of impedance spectr.* Electrochimica Acta **51**, 1376 (2006)

Zimmerer, *History of Luminescence spectr.*, J. Luminescence **119**, 1-7 (2006)

Mills, *History of Electron Energy Loss Spectroscopy*. Applied Phys. A **87**, 427 (2007)

Burns, *History of Optical spectroscopy*. J. Analytical Atomic Spectrometry **2** (4) 343 (1987) e **3** (1) 285 (1988)

Scott Barr, Early development infrared spectral region. Am. J. Phys. **28**, 42 (1960)

P. Thuiller, *Isaac Newton*. La Recherche **20** (212) 876 (Juillet 1989)

G. Margaritondo: *100 years of photoemission*. Physics Today **41** (4) 66 (1988)₅₉

Internet

www.epr-newsletter.ethz.ch (International EPR – ESR Society)

www.ismar.org (International Society of Magnetic Resonance)

<http://web.mit.edu/spectroscopy/history/spec-history.html>

www.molecularexpressions.com

www.varianinc.com

<http://nobelprize.org>