



Schola quantorum: progresso, racionalidade e inconsistência na antiga teoria atômica

Parte I: desenvolvimento histórico, 1913-1925

Valter ALNIS BEZERRA



RESUMO

Neste artigo, o primeiro de uma série, traça-se um panorama histórico do desenvolvimento conceitual da antiga teoria atômica, no período que se estende desde o primeiro modelo de Bohr para a estrutura atômica, de 1913, até a proposta do princípio de exclusão, por Pauli, em 1925. Inicialmente apresentam-se argumentos no sentido de estabelecer a validade e a importância de se estudar um programa de pesquisa como o da antiga teoria atômica, e procura-se contextualizar aquele programa dentro do quadro da teoria quântica como um todo. Em seguida, são discutidos temas como: a estrutura dos espectros atômicos, o estatuto do princípio de correspondência, a condição geral de quantização de Sommerfeld em termos de integrais de fase, o modelo elíptico-relativístico do átomo, a teoria de Bohr-Kramers-Slater da radiação, a teoria de Kramers da dispersão, o conceito de spin, o problema da configuração eletrônica dos átomos, e a estrutura da tabela periódica, entre outros. Procura-se apresentar uma história que privilegie as inter-relações conceituais, e são feitas abundantes referências tanto às fontes primárias como à literatura secundária relevante. O panorama histórico assim elaborado servirá de base para um segundo artigo, a ser publicado proximamente, no qual será analisada criticamente a leitura feita por Imre Lakatos da antiga teoria atômica. Embora originalmente preparado com vistas a servir de referência para o artigo que se lhe seguirá, o presente texto pode também ser lido de forma autônoma, funcionando como uma breve introdução histórica (se bem que não exaustiva) a esse importante e fascinante período da física do século XX.

PALAVRAS-CHAVE • Antiga teoria atômica. Teoria quântica. Princípio de correspondência. Condição de quantização. Efeito Zeeman. Efeito Stark. Séries espectrais. Teoria BKS. Spin. Princípio de exclusão. Inconsistência. Bohr. Sommerfeld. Kramers. Slater. Pauli. Einstein.

Parece-me que o hidrogênio... mais do que qualquer outra substância, está destinado a abrir novos caminhos para o conhecimento da estrutura da matéria e de suas propriedades. A esse respeito, as relações numéricas entre os comprimentos de onda das quatro primeiras linhas espectrais do hidrogênio deveriam atrair particularmente a nossa atenção.

J. J. Balmer, em 1885, *apud* Max Jammer, 1966, p. 65.

INTRODUÇÃO

A chamada antiga teoria atômica (doravante abreviada ATA) de Niels Bohr, Arnold Sommerfeld e outros abrange um período que se estende de 1913, ano da publicação do famoso trabalho de Bohr, “On the constitution of atoms and molecules” (Sobre a constituição de átomos e moléculas), publicado em três partes na *Philosophical Magazine* (Bohr, 1913a), até 1925, ano em que a hipótese do spin e o princípio de exclusão foram propostos publicamente por Wolfgang Pauli. A ATA antecede, portanto, a mecânica quântica moderna de Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger e outros. A ATA é uma das principais linhas de pesquisa que se desenvolveram dentro daquilo que poderíamos denominar antiga teoria quântica (ATQ), que abrange desde a proposta da hipótese de quantização, por Max Planck, em 1900, até a hipótese do spin, em 1925.¹ Dentro da ATQ havia outras linhas de investigação além da teoria atômica propriamente dita, como por exemplo o estudo da radiação por Albert Einstein.² (Em particular, a linha einsteiniana iria se encontrar com a linha de Bohr por ocasião da teoria de Bohr-Kramers-Slater, em 1924.)³ Cabe notar que é durante o período da ATA (mais especificamente, com a condição geral de quantização de Sommerfeld)⁴ que se dá uma transformação importante, graças à qual passa a ser possível falar pela primeira vez em uma *mecânica* quântica, no sentido de uma *teoria geral dos estados quânticos*, aplicável não só ao modelo atômico, mas aos sistemas físicos mais diversos.

O trabalho de Bohr (1979 [1913a]) aparece num momento por assim dizer estratégico da física contemporânea. Em primeiro lugar, porque em 1911 havia sido proposto por Ernest Rutherford o modelo do átomo nucleado com elétrons planetários, em substituição ao chamado “modelo de bolo de passas” de J. J. Thomson. O modelo de Rutherford conseguia dar conta do resultado do experimento de espalhamento de partículas α por núcleos atômicos, resultado que não podia ser explicado pelo modelo de

¹ Na fase anterior da ATQ, que vai de 1900 até 1912, o problema que predominava era o problema da radiação, especialmente do chamado corpo negro, e nesse estudo despontavam nomes como os de Planck, Wien, Einstein, Jeans, Rayleigh e Debye. A abordagem era fundamentalmente baseada nas teorias existentes da termodinâmica, da mecânica estatística e da teoria cinética dos gases, mas existiam problemas para conciliar esse quadro de referência essencialmente clássico com a hipótese quântica de Planck. Esse período foi estudado em detalhe por Thomas Kuhn em seu livro *Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894-1912* (Kuhn, 1978). Ver também Jammer, 1966, Cap. 1; Whittaker, 1973b, Cap. 3; Ter Haar, 1967, caps. 1 e 2; e Mehra & Rechenberg, 1982a, Cap. 1.

² Uma referência fundamental representando essa linha de pesquisa é o artigo de Einstein, “On the quantum theory of radiation” (Einstein, 1967 [1917]).

³ A teoria de Bohr-Kramers-Slater será discutida na Seção 7.

⁴ A teoria de Sommerfeld será discutida na Seção 4.

Thomson.⁵ Em segundo lugar, nas décadas anteriores havia ocorrido um grande avanço na espectroscopia, possibilitando um conhecimento detalhado dos espectros dos vários elementos químicos. Os primeiros grandes êxitos empíricos da ATA se referiam justamente à explicação das séries espectrais, a começar pelo hidrogênio e hélio ionizado (além, é claro, do experimento de Rutherford e da explicação do resultado do experimento de Franck-Hertz).

Entre 1913 e 1924, é Bohr quem desponta como figura-chave dos desenvolvimentos na mecânica quântica, sendo acompanhado a partir de 1915 por Sommerfeld; a teoria recebeu também contribuições decisivas de Paul Ehrenfest, Peter Debye, Alfred Landé e outros. Essa fase é marcada por sucessivos e im-

portantes êxitos empíricos, como a explicação da estrutura fina dos espectros, a explicação dos efeitos Stark e Zeeman, algumas propriedades dos espectros de átomos alcalinos, a predição do háfnio e finalmente os espectros de raios X. Com a formulação do conceito de spin e do princípio de exclusão por Pauli – já em 1925, porém ainda ligado ao quadro da ATA – finalmente torna-se possível explicar a estrutura eletrônica dos átomos e a tabela periódica. Em 1924 é formulada a teoria de Bohr-Kramers-Slater (BKS) da radiação, teoria que, por várias razões, ocupa uma posição-limite tanto em relação à ATA como à moderna mecânica quântica (MQ).^{6,7}



Figura 1. Niels Bohr por volta de 1917.

⁵ É interessante notar que Bohr foi aluno tanto de Thomson, em Cambridge, como de Rutherford, em Manchester.

⁶ O texto canônico sobre a ATA e a ATQ, no qual todos os desenvolvimentos relevantes são apresentados e discutidos em detalhe, é o clássico *Atomic structure and spectral lines* de Arnold Sommerfeld. Essa obra, originalmente publicada em alemão (com o título *Atombau und Spektrallinien*), recebeu diversas edições, cada uma incorporando substanciais revisões e modificações, num esforço para acompanhar os rápidos desenvolvimentos que ocorriam na física atômica nos anos 20. A sucessão de reedições e traduções atesta a popularidade desse texto meticuloso e abrangente, e é bem possível que muitos físicos do período tenham se familiarizado com a nova física em suas páginas. Ao longo do presente artigo, faremos referência a duas edições em inglês, Sommerfeld (1928) e Sommerfeld (1931), traduzidas respectivamente da terceira edição alemã, de 1922, e da quinta edição alemã, de 1931. Em particular, é interessante

A moderna MQ surge em 1925, pelas mãos de Heisenberg (na formulação matricial) e de Schrödinger (na formulação ondulatória), com contribuições também de Pauli, Max Born, Pascual Jordan e Paul Dirac. Ao contrário do que ocorria na ATA, que ainda incorporava certos conceitos de caráter clássico e possibilitava a formulação de modelos visualizáveis, na moderna MQ os conceitos envolvidos são completamente não-clássicos, e o formalismo matemático, em termos de vetores de estado e operadores no espaço de Hilbert, é totalmente abstrato, não admitindo mais nenhuma forma (pelo menos nenhuma forma *consensual*) de visualização.

Como se sabe, a MQ de Schrödinger e Heisenberg viria finalmente a suplantar por completo a ATA. Poder-se-ia pensar que, ainda que um estudo da ATC possa ter certa importância (de um ponto de vista puramente histórico), com a moderna MQ esse processo chegaria ao seu fim: em outras palavras, a MQ seria, em certo sentido, a teoria “definitiva”. O sucesso retumbante, a aceitação maciça e o uso amplamente difundido da MQ parecem apontar nesse sentido. Além do êxito da MQ na explicação das ligações químicas, da penetração de barreira de potencial, da estabilidade da matéria coesa (*bulk matter*), dos fenômenos de espalhamento, das propriedades dos semicon-

observar a grande transformação ocorrida na obra entre uma edição e outra. A edição inglesa de 1928 possui apenas um volume, ao passo que a edição de 1931 se compõe de dois volumes, o primeiro dedicado à Antiga Teoria Quântica (correspondendo ao volume único da edição anterior) e o segundo dedicado à nova mecânica ondulatória. Portanto, temos uma situação peculiar, na qual, entre duas edições de uma mesma obra, teve lugar nada menos que uma das maiores revoluções científicas da era moderna – o advento da nova mecânica quântica de Schrödinger e Heisenberg. (É interessante registrar que Sommerfeld, no prefácio à nova edição, sustenta a tese de que “somente é possível compreender a nova teoria erigindo-a a partir da teoria antiga” [Sommerfeld, 1931, p. vi].) No presente artigo, sempre que se fizer referência a *Atomic structure and spectral lines*, será indicada a paginação referente a ambas as edições. Cabe lembrar, porém, que o texto pode apresentar diferenças bastante significativas entre uma edição e outra.

7 Uma das melhores narrativas do desenvolvimento histórico da teoria quântica (incluindo a ATA) ainda é a obra clássica de Max Jammer, *The conceptual development of quantum mechanics* (Jammer, 1966). Além de proporcionar um panorama conciso e bem articulado, é uma verdadeira mina de referências. Porém a mais completa história da teoria quântica, pelo menos no que diz respeito ao grau de detalhe historiográfico, é a obra monumental de J. Mehra e H. Rechenberg, em vários volumes, intitulada *The historical development of quantum theory*. Para os propósitos deste artigo, interessam-nos sobretudo as duas partes do Volume 1, intitulado *The quantum theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: its foundation and the rise of its difficulties, 1900-1925* (Mehra & Rechenberg, 1982a; 1982b). Essa obra também contém a mais completa bibliografia de fontes primárias sobre a ATQ e a ATA de que tenho conhecimento, localizada ao final da Parte 2 do Volume 1 (Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 727-861). Outras obras de caráter histórico que podem ser úteis são: a introdução de D. Ter Haar a sua coletânea *The old quantum theory* (Ter Haar, 1967) e a introdução de B. L. Van der Warden a sua coletânea *Sources of quantum mechanics* (Van der Waerden, 1967), além do segundo volume de *A history of the theories of aether and electricity* de E. Whittaker (Whittaker, 1973b). Uma obra popular, que, sem a pretensão de ser uma história da teoria quântica, pode ser útil para elucidar conceitos, é o segundo volume de *The rise of the new physics* de A. D’Abro, que escreveu também várias outras obras clássicas de divulgação (D’Abro, 1951).

dutores etc, a MQ é capaz de explicar diversos conceitos que pareciam um tanto misteriosos na ATA, como a quantização dos níveis de energia, a origem dos números quânticos, as regras de seleção, o princípio de exclusão, a estrutura fina dos espectros etc. Desse modo, pareceria que a ATA está para a MQ assim como uma teoria “refutada”, abandonada, está para uma teoria “confirmada”, inabalável. Consideremos, por exemplo, a seguinte passagem de Dirac. Visando apresentar seu ponto de vista com relação a uma outra teoria posterior (a teoria quântica do campo), Dirac recorre a uma analogia com a ATA, e escreve o seguinte:

Precisamos aceitar o fato de que existe algo fundamentalmente errado com a nossa teoria da interação do campo eletromagnético com os elétrons. Por “fundamentalmente errado” quero dizer que a mecânica está errada, ou a força de interação está errada. *O que está errado com a teoria é tão sério quanto aquilo que estava errado com a teoria das órbitas de Bohr.* [...] São necessárias algumas novas equações relativísticas, e novos tipos de interações devem ser postos em jogo. Quando essas novas equações e novas interações forem imaginadas, os problemas que hoje nos confundem serão automaticamente solucionados, e não mais teremos que lançar mão de processos ilógicos como a renormalização de infinitos. Esta é um completo contra-senso em termos físicos, e eu sempre me opus a ela. Trata-se apenas de uma regra prática [*rule of thumb*] que produz resultados. A despeito dos seus êxitos, é preciso estar preparado para abandoná-la completamente, e encarar todos os êxitos que foram alcançados usando a eletrodinâmica quântica na forma usual – com os infinitos removidos por processos artificiais – como sendo meros acidentes, nos casos em que fornecem as respostas certas, *do mesmo modo que os êxitos da teoria de Bohr foram considerados meramente acidentais quando corretos* (Dirac, 1983, p. 53-5; grifos meus).

Fica mais do que claro que Dirac tem da ATA uma opinião muito negativa: o sucesso da ATA teria sido “acidental”. Porém, com todo o respeito devido a um dos pais da moderna mecânica quântica, será esta uma descrição adequada da situação? Acreditamos que não, como procuraremos argumentar a seguir.

É certo que a moderna MQ constitui uma teoria admiravelmente bem-sucedida sob o ponto de vista empírico. Porém o extraordinário sucesso da MQ e sua predominância na física do século XX não nos devem impedir de apreciar a sofisticação conceitual da ATA e a importância histórica que ela teve no desenvolvimento global da teoria quântica. Em particular, certos conceitos que seriam fundamentais na moderna MQ têm sua origem ainda dentro do quadro da ATA. Entre eles podemos destacar o princípio de correspondência, que viria a assumir grande importância na obra de Bohr

e no debate sobre fundamentos da MQ, e que faz sua primeira aparição já em 1913; e a condição de quantização de Wilson-Sommerfeld, em termos de integrais de fase, que é uma precursora das modernas condições de quantização em termos de comutadores. Há também o conceito de spin, que descreve uma propriedade intrinsecamente quântica, cuja incorporação plena só seria alcançada pela MQ numa fase posterior.

Com o conceito de spin tocamos num aspecto interessante, que é o das razões pelas quais a MQ moderna ainda não pode ser considerada o “estágio final” do processo evolutivo do qual também faz parte a ATA. Por exemplo, a MQ ordinária (isto é, não-relativística) parece ser incapaz de dar conta de certos aspectos – como o spin, o princípio de exclusão e a conexão spin-estatística.⁸ Por outro lado, ainda persiste uma certa inconsistência no uso da MQ ordinária, na medida em que, juntamente com ela, são costumeiramente utilizadas teorias clássicas do campo, como por exemplo o eletromagnetismo.⁹ Finalmente, não poderíamos deixar de mencionar aqui, ainda que apenas de passagem, a existência de questões imensamente polêmicas que persistem com respeito à *interpretação* e aos *fundamentos conceituais* da MQ,¹⁰ e que deram origem a uma literatura especializada que continua a crescer de maneira assombrosa. Isso indica que, pelo menos em alguns aspectos, a MQ ainda não é a última palavra: para além

⁸ Esse é, pelo menos, o entendimento usual e amplamente difundido da questão. Cabe registrar que J.-M. Lévy-Leblond defende, desde meados dos anos 60, a tese de que a visão do spin como um efeito essencialmente relativístico é equivocada, uma vez que seria possível construir uma mecânica quântica consistente, dotada de spin (no sentido de momento angular interno quantizado), porém pressupondo apenas a invariância galileana, sem a invariância de Lorentz (ver, por exemplo, Lévy-Leblond, 1974; essa possibilidade é também mencionada por Jammer, 1966, p. 153). O artigo citado de Lévy-Leblond contém uma interessante “antologia” de citações de livros-texto consagrados, mostrando como está arraigada a idéia do spin como um efeito intrinsecamente relativístico. Seria mais correto, portanto, dizer que a MQ relativística foi capaz de *incorporar* o spin (e, historicamente, foi de fato a primeira a fazê-lo), no bojo de uma teoria que teve também *outros* êxitos empíricos e conceituais importantes. Não seria possível, no âmbito deste artigo, discutir mais extensamente esse tema.

⁹ A inconsistência, aqui, pode ser salientada por meio de um exemplo simples. No cálculo quântico das funções de onda para um átomo monoelétrônico, de início postula-se, digamos, um potencial coulombiano, pensado para partículas pontuais, com carga bem definida (e também massa bem definida). Porém a resolução da equação de Schrödinger produz autofunções que descrevem várias “nuvens” de densidade de probabilidade para um elétron *especialmente estendido*. Ainda que essas densidades de probabilidade indiquem regiões onde a probabilidade de se encontrar o elétron é máxima, elas a rigor *nunca se anulam* – aliás, a sua integral precisa ser tomada sobre *todo o espaço* para que seja igual a 1 (ver, por exemplo, Eisberg & Resnick, 1979, Cap. 7; Tipler, 1981, Seções 7.1 a 7.3). Portanto, a noção de elétron com que se trabalha no final é inconsistente com a noção pressuposta no início. A rigor, não se poderia supor um elétron pontual (ou esférico com raio bem definido) – tal como é feito pela eletrodinâmica – e ao mesmo tempo abraçar uma concepção probabilística e ondulatória de elétron – tal como faz a MQ. Faz-se necessário entender também a carga e a massa das partículas sob uma perspectiva quântica, algo que só seria feito pela teoria quântica do campo (em particular a eletrodinâmica quântica).

¹⁰ Para mencionar apenas algumas: complementaridade, inseparabilidade, não-localidade, realismo, completude, variáveis ocultas, colapso da função de onda, problema da medida, decoerência, sistemas macroscópicos...

dela jazem a mecânica quântica relativística e a teoria quântica do campo (sem falar na mecânica de De Broglie–Bohm). É para tais teorias mais sofisticadas que devemos migrar se desejarmos uma compreensão melhor do mundo microscópico.

É certo que a existência de tais dificuldades não nos autoriza a simplesmente recolocar a ATA e a MQ em pé de igualdade. Não deixa de haver na relação ATA-MQ uma assimetria, por assim dizer, pragmática, pelo simples motivo de que: (a) a MQ efetivamente suplantou a ATA após 1925, e essa foi uma substituição progressiva, em qualquer acepção razoável de “progressividade”; e (b) é a MQ, e não a ATA, a teoria que adotamos e utilizamos hoje. Não obstante, o que se pretende enfatizar por meio dos argumentos dos parágrafos anteriores é que tanto a MQ moderna como a ATA devem ser vistas, numa perspectiva ampla, como constituindo duas fases – não necessariamente as únicas – dentro do desenvolvimento global da Teoria Quântica. São duas fases que, em distintas épocas, tiveram importância equivalente, e hoje demandam igual atenção por parte dos historiadores e filósofos da ciência.

Uma indicação adicional da importância de se realizar uma reflexão sobre a ATA reside no fato de que vários dos personagens que viriam a desempenhar um papel central no desenvolvimento e na divulgação da moderna MQ – Bohr, Pauli, Born, Ehrenfest, Landé, Louis de Broglie e outros, uma verdadeira *schola quantorum*¹¹ – formaram-se e projetaram-se cientificamente ainda dentro do “paradigma” da ATA.¹² Portanto, foi em relação àquele pano de fundo que esses cientistas elaboraram seus pontos de vista inovadores e revolucionários. A MQ que hoje conhecemos não surgiu num vácuo conceitual, mas sim em resposta às dificuldades enfrentadas pelas predecessoras, e às vezes como resultado de uma elaboração conceitual sobre estruturas anteriores.

Esperamos ter convencido o leitor da importância de um estudo da Antiga Teoria Atômica, tanto no plano histórico-conceitual quanto no plano filosófico-metodológico. É para esse estudo que nos voltamos a partir de agora, principiando, na Parte I deste trabalho, pelos aspectos históricos. Nesta parte histórica foi necessário fazer uso considerável do formalismo matemático. O leitor menos habituado com as teorias físicas do século XX poderá talvez estranhar esse traço em um trabalho de cunho histórico e filosófico. Porém o emprego do formalismo resulta inevitável, principalmente em se tratando de um programa de pesquisa que, desde o início, teve como uma de suas bandeiras a precisão quantitativa das predições. Assim, a quantidade de formalismo que o

¹¹ Esta expressão – um trocadilho com *schola cantorum* – foi utilizada anteriormente, creio eu, por Mario Bunge. (O termo *schola cantorum* originalmente denotava uma escola de formação de músicos.)

¹² O uso incidental desse termo tipicamente kuhniano parece ser inofensivo aqui, e não deve ser entendido como implicando uma tomada de posição com respeito ao modelo de ciência de T. S. Kuhn.

leitor irá encontrar aqui não é senão aquela que se mostrou inevitável para que pudéssemos discutir de maneira precisa os desenvolvimentos teóricos e experimentais relevantes. Essa precisão descritiva se mostrará importante por ocasião da análise filosófica que será efetuada na Parte II deste trabalho, a ser publicada proximamente (Bezerra, 2004).

O panorama histórico-conceitual desenvolvido nesta Parte I, embora tenha sido originalmente preparado com vistas a servir de referência para a Parte II, pode, não obstante, também ser lido de forma independente, funcionando como uma breve introdução histórica à Antiga Teoria Atômica. Na Parte II, de caráter mais filosófico, trataremos de apresentar uma crítica detalhada à leitura que Imre Lakatos (1978) faz do caso da Antiga Teoria Atômica utilizando a sua “metodologia dos programas de pesquisa científica”. Procuraremos mostrar que a leitura do episódio da ATA feita originalmente por Lakatos apresenta equívocos e omissões importantes. Mais geralmente, mostraremos que uma leitura de inspiração lakatosiana, independentemente de ser complementada de modo a sanar algumas das omissões mais importantes, depara-se com certas dificuldades que parecem insuperáveis. Um caso especialmente importante nesse sentido será o da teoria BKS. Esta teoria, a despeito de possuir enorme importância no desenvolvimento conceitual da MQ moderna (como procuraremos mostrar), não pode ser enquadrada satisfatoriamente no modelo lakatosiano, e constitui uma “anomalia historiográfica” para esse modelo. Tanto a Parte I como a Parte II pertencem a um projeto de pesquisa que venho desenvolvendo desde fins de 2001, versando sobre a utilização de modelos de racionalidade científica na historiografia da física do campo e da teoria quântica.

I. OS POSTULADOS DA ANTIGA TEORIA ATÔMICA

A base axiomática do programa de pesquisa de Bohr consistia nos seguintes cinco postulados fundamentais, registrados no final de seu artigo pioneiro em três partes, *Sobre a constituição de átomos e moléculas* (Bohr, 1979 [1913a], p. 195-6):¹³

¹³ A trilogia de Bohr foi publicada originalmente na *Philosophical Magazine* (Bohr, 1913a), estando reproduzida em fac-símile no Volume II dos *Collected works* (Bohr, 1981, p. 159-233). Porém a versão de mais fácil acesso para a maioria dos leitores há de ser, certamente, a tradução portuguesa publicada pela Fundação C. Gulbenkian em um volume, com uma introdução de L. Rosenfeld (Bohr, 1979 [1913a]), e é à paginação desta edição que faremos referência ao longo do presente artigo. Cabe lembrar que a Parte I da trilogia de Bohr também foi incluída na antologia editada por Ter Haar (ed., 1967, p. 132-59), edição que indicaremos aqui como (Bohr, 1967 [1913a]).

B1. A energia irradiada não é emitida (ou absorvida) da maneira contínua admitida pela eletrodinâmica clássica, mas apenas durante a passagem dos sistemas de um estado “estacionário” para outro diferente.

B2. O equilíbrio dinâmico dos sistemas nos estados estacionários é governado pelas leis da mecânica clássica, não se verificando estas leis nas transições dos sistemas entre diferentes estados estacionários.

B3. É homogênea a radiação emitida durante a transição do sistema de um estado estacionário para outro, e a relação entre a frequência ν e a quantidade total de energia emitida é dada por $E = h\nu$, sendo h a constante de Planck.

B4. Os diferentes estados estacionários de um sistema simples constituído por um elétron que gira ao redor de um núcleo positivo são determinados pela condição de ser igual a um múltiplo inteiro de $h/2$ a razão entre a energia total emitida durante a formação da configuração e a frequência de revolução do elétron. Admitindo que a órbita do elétron seja circular, essa hipótese equivale a supor que o momento angular do elétron em torno do núcleo seja igual a um múltiplo inteiro de $h/2\pi$.

B5. O estado “permanente” de um sistema atômico – isto é, o estado no qual a energia emitida é máxima – é determinado pela condição de ser igual a $h/2\pi$ o momento angular de cada elétron em torno do centro da sua órbita.

É interessante notar que estes postulados são apresentados explicitamente apenas *no final* da terceira e última parte do trabalho de Bohr, à guisa de recapitulação e sumário das suas idéias fundamentais.

Um pressuposto básico que se mantém ao longo de toda a série de modelos desenvolvidos pelo próprio Bohr e, depois, por Sommerfeld, é o de que os sistemas atômicos são *análogos a sistemas planetários*. Na verdade, a expressão “sistemas saturnianos” fora empregada por H. Nagaoka em 1903-1904 e resgatada por L. Rosenfeld em 1963, na introdução editorial a Bohr (1979 [1913a]), salientando a analogia entre os anéis de Saturno e os átomos.

Em conexão com os postulados da teoria de Bohr de 1913, cabe lembrar o célebre experimento realizado por J. Franck e G. L. Hertz, em 1914.¹⁴ A montagem experimental utilizada é relativamente simples. Elétrons emitidos por um filamento aqueci-

¹⁴ Cf. Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 197-200; D’Abro, 1951, p. 585-7; também Jammer, 1966, p. 85, e Whittaker, 1973b, p. 115, inclusive para as referências aos trabalhos originais. Para uma discussão moderna do experimento de Franck-Hertz, ver Eisberg & Resnick, 1979, Seção 4.8, ou Tipler, 1981, Seção 4.5.

do são acelerados por uma diferença de potencial estabelecida entre o filamento e uma grade. Alguns dos elétrons passam através da grade e vão até uma placa, desde que suas energias cinéticas, ao deixarem a grade, sejam suficientes para vencer um pequeno potencial retardador estabelecido entre a grade e a placa. Filamento, grade e placa estão encerrados num tubo cheio de vapor, a baixa pressão, dos átomos que se deseja investigar. Mede-se a corrente eletrônica que atinge a placa como uma função da voltagem aceleradora. Os dados obtidos dão origem a um gráfico que apresenta picos de corrente regularmente espaçados, seguidos imediatamente por quedas abruptas, conforme a voltagem aceleradora é aumentada (no caso de vapor de mercúrio, a cada 4,9 volts).

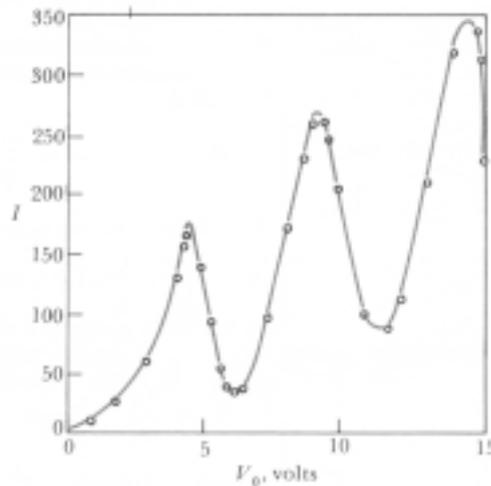


Figura 2. Gráfico do resultado da experiência de Franck e Hertz, mostrando os picos de corrente a cada 4,9 volts.

A queda de corrente aos 4,9 V parece indicar que alguma interação entre os elétrons e os átomos tem início quando os elétrons adquirem uma energia cinética de 4,9 eV. Elétrons com energia abaixo deste valor não perderiam energia para os átomos, ao passo que elétrons com energia acima de 4,9 eV sofreriam colisões inelásticas e perderiam 4,9 eV. Se a voltagem é apenas um pouco maior que 4,9 V, isso ocorre perto da grade, e esses elétrons não podem ganhar energia suficiente para vencer o potencial retardador e alcançar a placa: a corrente, portanto, cai. Para potencial acelerador um pouco maior, os elétrons podem ganhar energia cinética suficiente para superar também o potencial retardador e atingir a placa. Este experimento constituiu evidência convincente no sentido de que (a) existem estados estacionários e (b) os átomos só podem absorver energia em quantidades que correspondam à diferença entre as energias de estados permitidos (condição das frequências).¹⁵

2. O PROBLEMA DAS INCONSISTÊNCIAS

A base conceitual do programa da ATA encerrava importantes *inconsistências* no seu bojo. Não obstante, como corretamente observa Imre Lakatos (1978), ele foi capaz de *progredir sobre esses fundamentos inconsistentes*. Um livro-texto de física quântica muito conhecido comenta os postulados de Bohr nos seguintes termos:

Estes postulados conseguem misturar completamente a física clássica e não clássica. Supõe-se que o elétron se movendo em uma órbita circular obedece à mecânica clássica, e no entanto a idéia não clássica de quantização do momento angular é incluída. Supõe-se que o elétron obedeça a uma característica da teoria eletromagnética clássica (a lei de Coulomb), e no entanto não obedeça a outra característica (a emissão de radiação por um corpo carregado acelerado). Entretanto, não deveríamos nos surpreender se as leis da física clássica, que se baseiam na nossa experiência com sistemas macroscópicos, não forem completamente válidas quando lidamos com sistemas microscópicos, como o átomo (Eisberg & Resnick, 1979, p. 139).

De fato, notemos, em primeiro lugar, que é patente a inconsistência entre a eletrodinâmica clássica e o núcleo do programa de Bohr. A primeira inconsistência é com (B₁), uma vez que, de acordo com a eletrodinâmica, cargas aceleradas devem emitir radiação continuamente, o que forçosamente implicaria o colapso do sistema. A segunda inconsistência é devida a (B₃), e reside no fato de que, segundo a eletrodinâmica, uma carga em movimento periódico qualquer, que não seja circular, deveria emitir radiação de todas as frequências correspondentes às componentes de Fourier em que pode ser decomposto o movimento.

De resto, devemos observar que (B₂) também encerra uma inconsistência, a saber, a prescrição de que a mecânica clássica vale para o cálculo dos estados estacionários, *mas não para descrever as transições entre eles*. Ora, de acordo com a mecânica clássica, nenhuma órbita deveria ser excluída como sendo impossível. Logo, temos também uma inconsistência entre (B₂) e (B₄).

Mais adiante veremos que o próprio princípio de correspondência, elemento que viria a desempenhar um papel tão importante para Bohr em etapas posteriores do pro-

¹⁵ Mehra & Rechenberg (1982a) apresentam o breve debate que teve lugar a respeito da interpretação dos resultados experimentais. Antes de admitirem que o experimento constituía evidência para (b), Franck e Hertz pensavam que as quedas regulares observadas na corrente medida em função da voltagem aplicada eram devidas à ionização dos átomos e não às transições entre estados ligados do átomo.

grama, pressupõe, no seu âmago, ambos os registros – teoria clássica e teoria quântica – e assim também coloca uma tensão conceitual fundamental.

Nas próximas seções veremos como o programa da ATA, que se desenvolveu em sucessivas etapas, conseguiu progredir a despeito de seus fundamentos inconsistentes.

3. O PRIMEIRO MODELO DE BOHR

Inicialmente, em seu texto pioneiro, Bohr (1979 [1913a]) descreveu o átomo de hidrogênio da forma mais simples, isto é, com um núcleo fixo de carga positiva unitária, e com o elétron em órbita circular, sem correções relativísticas. Bohr obteve, para a frequência da radiação emitida numa transição de um estado denotado pelo número quântico n para outro com número quântico p , a expressão

$$v = (2\pi^2me^4/h^3) (1/p^2 - 1/n^2). \quad (1)$$

Desse modo podiam ser explicadas as séries espectrais de Balmer e Paschen, já conhecidas na época.¹⁶ As linhas espectrais que J. J. Balmer identificou em 1885 como constituindo a série que levaria seu nome já haviam sido observadas independentemente por diversos pesquisadores.¹⁷ A série descoberta por F. Paschen em 1908 fora prevista naquele mesmo ano por Ritz.¹⁸ A série de Balmer (no ultravioleta próximo e no visível) é obtida fazendo $p = 2$ e $n = 3, 4, 5, \dots$ na equação (1). A série de Paschen (no infravermelho) é obtida com $p = 3$ e $n = 4, 5, 6, \dots$. Além disso, o modelo se revelou capaz de explicar as séries de Lyman, Brackett e Pfund, que viriam a ser descobertas posteriormente – respectivamente, em 1914, 1922 e 1924.¹⁹ A série de Lyman (ultravioleta) é obtida fazendo $p = 1$ e $n = 2, 3, 4, \dots$. A série de Brackett (infravermelho) é obtida com $p = 4$ e $n = 5, 6, 7, \dots$. Finalmente, a série de Pfund (infravermelho) é obtida tomando $p = 5$ e $n = 6, 7, 8, \dots$. No Apêndice 1 do presente artigo, refazemos em detalhe a dedução de Bohr da fórmula para as séries espectrais,²⁰ explicitando também a aplicação que ele faz do *princípio de correspondência* durante a dedução.²¹

¹⁶ Bohr, 1979 [1913a], p. 105-7.

¹⁷ As referências originais relativas à série de Balmer podem ser encontradas em Jammer, 1966, p. 63-6.

¹⁸ Para as referências originais sobre a série de Paschen, ver Jammer, 1966, p. 82, notas 81 e 82.

¹⁹ Para as referências originais sobre as séries de Lyman, Brackett e Pfund, ver Jammer, 1966, p. 82, notas 84, 85 e 86. Sobre o conjunto de dados empíricos conhecidos nas décadas de 1910 e 1920, relativos às séries espectrais, ver Sommerfeld, 1928, Cap. 4, § 2, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 2, § 2.

²⁰ Sobre a derivação de Bohr, cf. também Sommerfeld, 1928, Cap. 4, § 3, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 2, § 4; Jammer, 1966, p. 76-81; Whittaker, 1973b, p. 110-2.

Como a fórmula empírica conhecida para a série de Balmer era

$$\nu = N_o (1/4 - 1/n^2),$$

onde N_o é a constante de Rydberg, Bohr conseqüentemente também conseguiu uma expressão para a constante em termos das constantes físicas fundamentais e , m e h , a saber, $N_o = (2\pi^2me^4/h^3)$, que estava em concordância com as medidas experimentais da espectroscopia. Os valores obtidos por Bohr para a constante, na Parte I e na Parte II de seu artigo (cf. Bohr, 1979 [1913a], p. 106, 148 – o segundo, empregando valores mais precisos de e , e/m e e/h), foram, respectivamente (note-se que o texto de Bohr não especifica as unidades empregadas, nem as incertezas experimentais dos valores conhecidos):

$$N_o \text{ (Bohr)} = (2\pi^2)me^4/h^3 = 3,1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ [p. 106]} \text{ ou } 3,26 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ [p. 148]}.$$

O valor experimental conhecido na época é dado como $3,290 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (cf. Bohr, 1979 [1913a], p. 148). O valor obtido utilizando-se os valores atualmente aceitos para as constantes físicas é:

$$R \text{ (atual)} = [(1/4\pi\epsilon_o)^2/4\pi c] me^4/\hbar^3 = 10956204 \text{ m}^{-1},$$

que deve ser comparado com um valor experimental atual $R = 10967757,6 \pm 1,2 \text{ m}^{-1}$ (cf. Eisberg & Resnick, 1979, p. 137).²² Note-se que a constante N_o obtida por Bohr tem

²¹ Sobre o princípio de correspondência, ver a Seção 5 adiante.

²² Para facilitar a tarefa daqueles que desejarem refazer o cálculo de Bohr e comparar os valores obtidos por ele com os valores aceitos hoje em dia e com os valores experimentais, pode ser útil listar numa tabela as constantes envolvidas (os valores utilizados por Bohr estão no sistema CGS, e os utilizados atualmente, no sistema SI):

Constante física	Valor em Bohr (1979) [1913a] [CGS]	Valor atual [SI]
h	$6,5 \times 10^{-27} \text{ erg-s}$ [p. 106]	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J-s}$
\hbar	—	$1,055 \times 10^{-34} \text{ J-s}$
e	$4,7 \times 10^{-10} \text{ esu}$ [p. 106] $4,78 \times 10^{-10} \text{ esu}$ [p. 148]	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
m	$[0,89 \times 10^{-27} \text{ g}]$	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
e/m	$5,31 \times 10^{17} \text{ esu/g}$ [p. 106, 148]	$1,76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$
e/h	$7,27 \times 10^{16} \text{ esu/erg-s}$ [p. 148]	—
$(1/4\pi\epsilon_o)$	—	$8,988 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$
c	—	$2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$

unidades de s^{-1} porque se trata da constante de Rydberg “moderna” R multiplicada pela velocidade da luz, $N_o = Rc$; a constante de Rydberg “pura” R que Bohr poderia ter obtido seria igual a 108739 cm^{-1} .²³

Ainda no mesmo artigo, Bohr (1979 [1913a]) também abordou o problema das séries descobertas por E. C. Pickering no espectro da estrela ζ Puppis e por A. Fowler no espectro solar e em tubos de descarga de Plücker. Bohr conseguiu explicá-las como sendo devidas ao hélio ionizado. (Note-se que a dedução da fórmula de Bohr não precisa restringir-se apenas aos átomos de um elétron com carga positiva $Q = e$ no núcleo; pode-se também pressupor átomos de um elétron com carga nuclear positiva $Q = Ze$ [Z inteiro] e chegar a uma fórmula análoga [com um fator multiplicativo Z^2], que é aplicável a este caso. Ver o Apêndice 1 do presente artigo.) Por meio de um modelo com um núcleo fixo com dupla carga positiva, e um elétron em órbita circular, Bohr conseguiu dar conta das séries de Pickering-Fowler.²⁴ A rigor, é preciso levar em conta o fato de que o centro de massa do sistema núcleo + elétron não está exatamente no núcleo, mas oscilando ligeiramente deslocado em relação a este. Então, em uma nota publicada também no ano de 1913, Bohr abandonou o pressuposto de fixidez do núcleo e utilizou a massa reduzida num problema de dois corpos. A aplicação foi um tratamento ainda mais preciso do espectro do hélio ionizado.²⁵

Uma outra aplicação do modelo pioneiro de Bohr foi a tentativa de descrever átomos com vários elétrons dispostos em anéis (Bohr, 1979 [1913a], Parte I, § 5; Parte II, §§ 1-4).²⁶ Os cálculos sobre a estabilidade dos anéis de elétrons orbitando o núcleo levaram Bohr a concluir que:

²³ Caso se deseje refazer os cálculos, convém estar atento, na análise dimensional das *unidades* dessas expressões, para os seguintes detalhes da conversão entre os sistemas CGS e SI, particularmente com relação às equações da eletrodinâmica (detalhes esses bem conhecidos, porém às vezes esquecidos, o que pode vir a causar alguma perplexidade posteriormente):

- no SI, 1 N (unid. de força) = $1 \text{ kg} \times \text{m} / \text{s}^2$, e 1 J (unid. de trabalho ou energia) = $1 \text{ N} \times \text{m}$.
- no CGS, 1 erg (unid. de trabalho ou energia) = $1 \text{ dyna} \times \text{cm}$, e 1 dyna (unid. de força) = $1 \text{ g} \times \text{cm} / \text{s}^2$.
- no CGS, a constante eletrostática é numericamente igual a 1 (em vez de $1/4\pi\epsilon_o$, como é no SI), porém *não é adimensional*: ela tem as dimensões de $\text{dyna} \times \text{cm}^2 / \text{esu}^2$, portanto seu *quadrado* tem valor numérico 1 e dimensões $\text{dyna}^2 \times \text{cm}^4 / \text{esu}^4$.

²⁴ Bohr, 1979 [1913a], p. 107-9, 150. Cf. também Jammer, 1966, p. 82-5; Whittaker, 1973b, p. 113-4; e as referências originais ali contidas.

²⁵ Bohr, 1913b. Ver também Sommerfeld, 1928, Cap. 4, § 4, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 2, § 5. Cf. ainda Jammer, 1966, p. 85; Whittaker, 1973b, p. 114, e as referências originais ali contidas.

²⁶ Cf. também Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 313-5.

[i] o número de elétrons que podem girar num só anel em volta de um núcleo de carga Ne aumenta só muito lentamente quando N é crescente; para $N = 20$ o valor máximo é $n = 10$; para $N = 40$, $n = 13$; para $N = 60$, $n = 15$;

[ii] um anel de n elétrons não pode girar num só anel em torno de um núcleo de carga ne a não ser quando $n < 8$;

[iii] só no caso de sistemas contendo um grande número de elétrons, os planos dos anéis se separam; no caso de sistemas contendo um número moderado de elétrons, os anéis estarão todos situados num só plano que passa pelo núcleo;

[iv] a não ser que a razão dos raios dos anéis seja aproximadamente igual à unidade, o efeito dos anéis exteriores sobre as dimensões dos anéis interiores é muito pequeno, e... o efeito correspondente dos anéis interiores sobre os exteriores é neutralizar aproximadamente o efeito de uma parte da carga do núcleo correspondente ao número de elétrons do anel (Bohr, 1979 [1913a], p. 141, 142, 146).

Com base nisso, Bohr determina as configurações eletrônicas do hidrogênio, hélio, lítio e berílio (Bohr, 1979 [1913a], p. 148-57). Em seguida, por meio de uma “experiência de pensamento” relativa à fusão de pares de anéis eletrônicos, Bohr também conclui que:

[v] há maior tendência para a confluência dos dois anéis quando cada um deles contém o mesmo número de elétrons. Considerando a captação sucessiva de elétrons por um núcleo positivo, concluímos daqui que, a não ser que a carga do núcleo seja muito grande, os anéis de elétrons só se juntarão se contiverem iguais números de elétrons; e que, conseqüentemente, os números de elétrons nos anéis interiores serão só 2, 4, 8,... (Bohr, 1979 [1913a], p. 159).

Bohr então observa um fato relevante para o seu modelo:

Essa hipótese em relação ao número de elétrons existentes nos anéis é fortemente apoiada pelo fato de as propriedades químicas dos elementos de baixo peso atômico variarem com um período de 8 (Bohr, 1979 [1913a], p. 159).

E vislumbra também outra implicação:

Além disso, resulta que o número de elétrons do anel exterior será sempre ímpar ou par, conforme o número total de elétrons do átomo for ímpar ou par. Isto tem

uma relação sugestiva com o fato de a valência de um elemento de baixo peso atômico ser sempre ímpar ou par conforme o número de ordem do elemento na série periódica for ímpar ou par (Bohr, 1979 [1913a], p. 159-60).

Com base nas considerações anteriores, Bohr constrói a distribuição eletrônica dos elementos 5 (boro) a 24 (cromo). A tabela completa de distribuições eletrônicas de Bohr é a seguinte (1979 [1913a], p. 162) (o número antes dos parênteses é a carga do núcleo, e a seqüência numérica dentro dos parênteses representa o número de elétrons nos sucessivos anéis):

1 (1)	9 (4,4,1)	17 (8,4,4,1)
2 (2)	10 (8,2)	18 (8,8,2)
3 (2,1)	11 (8,2,1)	19 (8,8,2,1)
4 (2,2)	12 (8,2,2)	20 (8,8,2,2)
5 (2,3)	13 (8,2,3)	21 (8,8,2,3)
6 (2,4)	14 (8,2,4)	22 (8,8,2,4)
7 (4,3)	15 (8,4,3)	23 (8,8,4,3)
8 (4,2,2)	16 (8,4,2,2)	24 (8,8,4,2,2).

Bohr observa novamente que “haverá uma periodicidade marcada de período igual a 8”. Porém ele alerta que “no caso de átomos de peso atômico mais elevado não se aplicam as hipóteses simples utilizadas” (Bohr, 1979 [1913a], p. 162-3). Não obstante, ele observa que

o fato de o período das propriedades químicas dos elementos, depois do grupo do ferro, já não ser 8, mas 18, sugere que os elementos de peso atômico mais elevado contêm uma configuração recorrente de 18 elétrons nos anéis interiores. O desvio em relação à distribuição 2, 4, 8, 16 pode ser devido a um gradual intercâmbio de elétrons entre os anéis [...] seria possível que, com o aumento de N, se formasse por fora da primeira outra configuração do mesmo tipo, como é sugerido pela presença de um segundo período de 18 elementos (Bohr, 1979 [1913a], p. 163).

Finalmente, extrapolando o mesmo raciocínio, ele é levado a inferir que

nas mesmas linhas, a presença do grupo de terras raras indica que, para valores ainda maiores de N, terá lugar outra alteração gradual dos anéis interiores. Toda-

via, como para elementos de peso atômico mais elevado do que os deste grupo, as leis que relacionam a variação das propriedades químicas com o peso atômico são análogas às existentes entre os elementos de baixo peso atômico, podemos concluir que a configuração dos elétrons interiores de novo se repetirá. Contudo, a teoria não é suficientemente completa para dar uma resposta definida a tais problemas (Bohr, 1979 [1913a], p. 163-4).

Em 1915, Bohr tentou aplicar a correção relativística à descrição do movimento do elétron, para dar conta de certas discrepâncias experimentais descobertas por Curtis em 1914. Porém ele utilizou órbitas circulares, e não obteve pleno êxito: a sua fórmula para a frequência,

$$\nu = (2\pi^2 e^4 m M / h^3 (m + M)) (1/n_1^2 - 1/n_2^2) [1 + (\pi^2 e^4 / c^2 h^2) (1/n_1^2 + 1/n_2^2)],$$

obtida levando em conta termos até a segunda potência de (v/c) no elétron, não dava conta por completo das discrepâncias experimentais.²⁷

4. A CONDIÇÃO DE QUANTIZAÇÃO E O MODELO ELÍPTICO-RELATIVÍSTICO DE SOMMERFELD

A condição geral de quantização de Sommerfeld-Wilson-Ishiwara para os sistemas periódicos em termos de integrais de fase, proposta em 1915, desempenhou papel fundamental em grande parte da ATA.²⁸ Sommerfeld e outros (como Debye, Paul S. Epstein e Karl Schwarzschild) conduziram toda a sua pesquisa no programa da ATA em termos de integrais de fase.²⁹ De maneira sintética, a condição de quantização afirma o seguinte:³⁰

²⁷ Bohr, 1915. Cf. também Jammer, 1966, p. 89-90.

²⁸ A condição de quantização é usualmente associada apenas ao nome de Sommerfeld. Sobre os seus descobridores independentes (Jun Ishiwara e William Wilson), e para as referências aos trabalhos originais, cf. Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 206-12; Jammer, 1966, p. 91-2.

²⁹ Cf. Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 212-30.

³⁰ Sommerfeld, 1928, Cap. 4, § 1, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 2, § 3.

Num sistema com vários graus de liberdade, se q_1, q_2, \dots são as coordenadas, e p_1, p_2, \dots são os momentos canonicamente conjugados, então os estados estacionários do sistema são tais que

$$\int p_1 dq_1, \int p_2 dq_2, \dots \text{ são múltiplos inteiros de } h$$

quando as integrações são efetuadas sobre períodos correspondentes às coordenadas.

Um exemplo simples porém sugestivo da generalidade da abordagem de integrais de fase foi a explicação da difração de um feixe por uma grade (*grating*), dada por W. Duane em 1923, que apresentaremos a seguir.³¹

Consideremos uma grade infinita com espaçamento d entre suas estrias. Se ela se move com velocidade constante em direção perpendicular às estrias, e no mesmo plano destas, após ter se movido de uma distância d ela irá retornar ao seu aspecto original. Logo, podemos considerá-la como um sistema periódico ao qual se pode aplicar a regra de quantização de Sommerfeld

$$\int p dq = nh,$$

onde p denota o momento na direção da superfície da grade, perpendicular às estrias, com d fazendo o papel do domínio sobre o qual a integração deve se estender. Nesse caso temos $pd = nh$, o que significa que a grade só pode adquirir momento em múltiplos de h/d . Se um fóton incide sobre a grade numa direção que forma um ângulo i com a normal, e é difratado numa direção que faz ângulo r com a normal, então, tomando as componentes do momento numa direção da superfície da grade em ângulo reto com as estrias, temos a equação de conservação do momento:

$$(pd/h)(\text{sen } i - \text{sen } r) = n,$$

o que, na linguagem da teoria ondulatória, será, se considerarmos que o fóton tem energia h (e portanto momento $h\nu/c$ ou h/λ):

$$n\lambda = d (\text{sen } i - \text{sen } r).$$

³¹ Este exemplo é tomado de Whittaker, 1973b, p. 142-3.

*Esta é a equação usual da óptica para a direção da radiação difratada, agora obtida a partir da teoria corpuscular da luz e da condição de quantização.*³²

É justo afirmar que a condição de quantização de Sommerfeld foi um dos postulados mais férteis da ATA. Além disso, deve-se notar que ela constitui, de certa forma, uma precursora das condições de quantização usadas na nova mecânica quântica, em termos de comutadores. Tal ponto de vista encontra eco em Whittaker:

A equação [...] $\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = (h/2\pi i)\mathbf{1}$, onde $\mathbf{1}$ denota a matriz unidade, corresponde na mecânica matricial à condição quântica de Wilson-Sommerfeld $\int p dq = nh$ da antiga teoria quântica (1973b, p. 260).



Figura 3. Arnold Sommerfeld em 1919.

Outro desenvolvimento importante, do ponto de vista teórico, foi o *princípio dos invariantes adiabáticos*, formulado por Ehrenfest entre 1913 e 1916 (cf. Ehrenfest, 1967 [1917]). Na verdade, o princípio dos invariantes proporciona uma justificativa para a condição de quantização.³³

Passemos agora aos desenvolvimentos no modelo atômico de Bohr efetuados por Sommerfeld em 1915-1916. Primeiro temos as tentativas de Sommerfeld de utilizar órbitas elípticas. Sommerfeld considerou inicialmente dois graus de liberdade a serem quantizados (um radial e um azimutal), ao invés do grau único da órbita circular. O sistema ficava caracterizado por dois números quânticos, a saber, n (número quântico principal, caracterizando o nível de energia principal) e k (número quântico auxi-

³² O método de Duane foi aplicado ao caso de uma grade finita por Epstein e Ehrenfest em 1924.

³³ Sobre o princípio dos invariantes adiabáticos, ver p. ex. Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 232-8; Jammer, 1966, p. 96-106; Whittaker, 1973b, p. 122-5.

liar ou azimutal, definindo um subnível do nível principal).³⁴ O quociente k/n dá a excentricidade (razão entre o semi-eixo menor e o semi-eixo maior) da órbita elíptica. A órbita com menor excentricidade, para um dado n , será dada pelo valor máximo de k , ou $k = n$. A órbita com maior excentricidade será dada pelo valor mínimo de k , ou $k = 1$. Assim, k varia entre 1 e n . Aplicando a condição de quantização, ele obteve uma expressão que fornece um número maior de estados estacionários, porém sem aumentar o número de níveis de energia. Em outras palavras, existe uma degenerescência.³⁵

Em seguida, Sommerfeld considerou três graus de liberdade, nas coordenadas esféricas r , θ e φ , prevendo a existência de inclinações do plano da órbita em relação ao eixo polar, bem como a quantização espacial. Porém ainda assim o número de níveis de energia não aumentou. (Pode-se também incluir no modelo a massa reduzida.)

O passo seguinte de Sommerfeld, em 1916, foi trabalhar simultaneamente com órbitas elípticas e com a correção relativística para a massa – a qual se faz necessária, uma vez que o elétron se move com alta velocidade e os efeitos relativísticos se tornam apreciáveis. (Como vimos na seção anterior, Bohr já havia tentado, em 1915, utilizar correções relativísticas em seu modelo.) Sommerfeld, quantizando sobre dois graus de liberdade, mostrou que a órbita do elétron deve ser uma elipse cujo eixo maior descreve um movimento de precessão, traçando uma curva com formato de roseta.

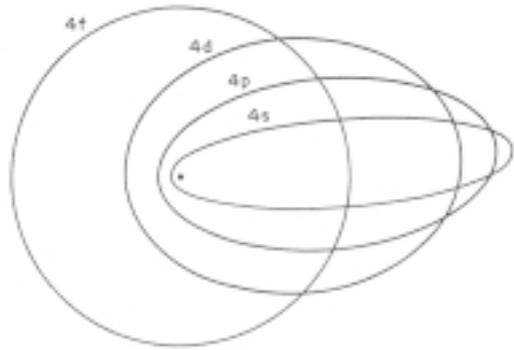


Figura 4. Órbitas elípticas para $n = 4$ com diferentes excentricidades em função de k (4s corresponde a $k = 1$, 4p a $k = 2$, 4d a $k = 3$, e 4f corresponde a $k = 4$). Quanto menor for k , maior será a excentricidade da órbita. Quando $k = n$, a excentricidade é zero e a órbita é circular.

³⁴ Os símbolos utilizados na quantização à Sommerfeld podem variar conforme o texto e a edição consultados, porém o importante é lembrar que (número quântico principal) = (número quântico radial) + (número quântico azimutal). Posteriormente, em função da mecânica ondulatória, viria a se tornar costumeiro usar, em vez de k , o número $l = k - 1$. Portanto, como k varia entre 1 e n , l varia entre 0 e $n - 1$. Os termos espectrais com $k = 1, 2, 3, 4$ (ou seja, $l = 0, 1, 2, 3$) ficariam tradicionalmente conhecidos, respectivamente, como termos s, p, d e f (correspondendo às iniciais de *sharp, principal, diffuse e fundamental*).

³⁵ Sommerfeld, 1928, Cap. 4, § 6, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 2, § 7. Cf. também Whittaker, 1973b, p. 119-20; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 215-9; Jammer, 1966, p. 92-4; Ter Haar, 1967, p. 47-52.

A expressão para os níveis de energia, numa aproximação até a segunda potência em $\alpha = 2\pi e^2/hc$ (a constante de estrutura fina), é:

$$E_{nk} = -Z^2 Rhc [1/n^2 + (\alpha^2 Z^2/n^4) (n/k - 3/4)].$$

(Notemos que, para $n = k$ [órbita circular] e $Z = 1$, essa expressão está de acordo com a fórmula de Bohr.) Esse modelo permitiu, finalmente, obter a estrutura fina do espectro do hidrogênio.³⁶

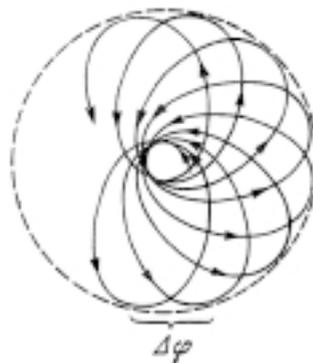


Figura 5. Precessão das órbitas elípticas no modelo relativístico de Sommerfeld.

5. O PRINCÍPIO DE CORRESPONDÊNCIA

Um outro elemento crucial do arcabouço conceitual da ATA é o célebre *princípio de correspondência*, que passamos a considerar em seguida.³⁷ A formulação e a defesa do princípio de correspondência estão estreitamente associadas ao nome de Bohr,³⁸ porém o princípio foi adotado por grande parte dos físicos do período.³⁹ Um exemplo de utilização do princípio já é dado por Bohr na demonstração da fórmula para as séries espectrais, ainda na trilogia de 1913 (ver Apêndice 1 do presente texto).

Uma análise detalhada do desenvolvimento do princípio de correspondência é feita por Hans Radder (1991, p. 203-10).⁴⁰ Na primeira fase (1913-1915, de acordo com a periodização de Radder), o princípio de correspondência afirmava haver uma

³⁶ Sommerfeld, 1928, Cap. 8, §§ 2, 3 e 4, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 5, §§ 1, 2 e 3. Cf. também Whittaker, 1973b, p. 120-1; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 219-23; Jammer, 1966, p. 94-5.

³⁷ Max Jammer ressalta uma analogia interessante que existe entre o princípio dos invariantes adiabáticos e o princípio de correspondência, e que ele expressa nos seguintes termos: “A aplicabilidade formal da mecânica clássica à teoria quântica, no que se refere a um dado estado estacionário, era o tema do princípio adiabático... A aplicabilidade formal da mecânica clássica à teoria quântica, no que se refere às transições entre tais estados, é o tema do princípio de correspondência, o segundo princípio fundamental da antiga teoria quântica” (Jammer, 1966, p. 109).

³⁸ Não por acaso, o terceiro volume dos *Collected works* de Bohr, abrangendo o período 1918-1923, recebeu o título de *The correspondence principle* (Bohr, 1976).

³⁹ A utilização do princípio de correspondência na antiga teoria quântica está amplamente documentada. Para uma abordagem histórica, cf. por exemplo Van der Waerden, 1967, p. 5-8; D’Abro, 1951, p. 499-509; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 246-57; Jammer, 1966, Seção 3.2; Nielsen, 1976. Para uma descrição técnica das aplicações do princípio, ver Sommerfeld, 1928, Cap. 5, § 3 e Apêndice 10, ou Sommerfeld, 1931, Cap. 6, § 1 e Apêndice 7.

⁴⁰ A análise feita nesta seção deve muito à de Radder.

concordância meramente *numérica*, na região de números quânticos grandes, entre os valores previstos para certas quantidades físicas pela teoria clássica, por um lado, e pela teoria de Bohr, por outro. Em particular, no caso do modelo atômico planetário, a frequência quântica $\nu_n^{n-\tau}$ da radiação emitida numa transição do elétron entre o estado n e o estado $n-\tau$ se aproxima da frequência clássica de radiação $\omega_{n,\tau}$ do elétron que, segundo a eletrodinâmica, é igual ao τ -ésimo harmônico (componente de Fourier) do movimento do elétron na órbita n :

$$\nu_n^{n-\tau} = \omega_{n,\tau} (= \tau\omega_n) \text{ para } n \gg 1 \text{ e } \tau \ll n. \quad (2)$$

A existência dessa correspondência puramente numérica não deve obscurecer, no entanto, o fato de que existe uma ruptura conceitual importante entre a teoria atômica e a teoria clássica.

Na segunda fase (1916-1922, segundo Radder), o princípio passou a ser compreendido como implicando uma correspondência não apenas numérica mas também *conceitual*. (Um artigo que representa esplendidamente essa fase “áurea” do princípio de correspondência é “On the quantum theory of line-spectra” (Bohr, 1918), texto em três partes que se tornou um clássico da ATA, quase tão famoso quanto o artigo pioneiro (também tripartite) de 1913.)⁴¹ Por meio da aplicação do princípio foi possível prever não somente as frequências das linhas espectrais, mas também as suas intensidades e polarizações. A intensidade $I_n^{n-\tau}$ da linha espectral que resulta de uma transição entre os níveis n e $n-\tau$ depende da probabilidade de transição e esta, por sua vez, está relacionada com os componentes de Fourier que determinam a forma e o tamanho da órbita.⁴² Inicialmente, o pressuposto era de que, na região de números quânticos grandes, a probabilidade de transição $A_n^{n-\tau}$ entre os níveis n e $n-\tau$ seria uma função f (conhecida classicamente) dos componentes de Fourier $C_{n,\tau}$ e da frequência clássica de radiação $\omega_{n,\tau}$, valendo a seguinte correspondência numérica:

⁴¹ O artigo de Bohr (1918), publicado originalmente numa revista científica dinamarquesa, foi reimpresso em fac-símile no Volume 3 dos *Collected works* (Bohr, 1976, p. 65-184), sendo que a Introdução e a Parte I foram também reeditadas na coletânea de Van der Waerden (ed., 1967, p. 95-137), edição que indicaremos por (Bohr, 1967 [1918]). Visto que a edição de Van der Waerden é de obtenção mais fácil para a maioria dos leitores, nas referências que forem feitas a “On the quantum theory of line-spectra”, indicaremos a paginação referente tanto a essa edição como à edição original (isso quando se tratar de uma passagem contida na Parte I; caso contrário, a referência será apenas à edição de 1918).

⁴² Ver Bohr, 1918, p. 14-5, para o caso de sistemas com um grau de liberdade, e p. 30-2, para o caso de sistemas condicionalmente periódicos com vários graus de liberdade (respectivamente, Bohr, 1967 [1918], p. 109-10 e 129-30).

$$A_n^{n-\tau} = f(C_{n,\tau}, \omega_{n,\tau}) \text{ para } n \gg 1 \text{ e } \tau \ll n. \quad (3)$$

Assim, com base em algumas quantidades clássicas, e utilizando alguns pressupostos auxiliares, seremos capazes de calcular a intensidade da linha espectral que se origina na transição (quântica) entre o estado n e o estado $n-\tau$. Cabe ressaltar que, num primeiro momento, isso era considerado válido na região de números quânticos grandes.

Posteriormente, no entanto, a idéia foi estendida para *quaisquer* números quânticos. Essa generalização foi feita em termos de *médias*.⁴³ (Isso foi feito notadamente por H. A. Kramers, 1956 [1919], que assim conseguiu prever as intensidades das linhas espectrais.)⁴⁴ Nesse caso, a frequência quântica $\nu_n^{n-\tau}$ é interpretada como dependendo da média $\overline{\omega}_{n,\tau}$ das frequências de todas as órbitas classicamente permitidas com energias dentro do intervalo entre E_n e $E_{n-\tau}$. Ou seja, assume-se que, para a probabilidade de transição, vale uma relação do tipo:

$$A_n^{n-\tau} = f(C_{n,\tau}^m, \overline{\omega}_{n,\tau}) \text{ para } n \gg 1 \text{ e } \tau \ll n. \quad (4)$$

Aqui, portanto, a correspondência não é apenas numérica; existe também uma correspondência *conceitual* entre a teoria clássica e a teoria quântica – uma correspondência que vale, ademais, para *todos* os números quânticos, isto é, para todo o domínio de fenômenos atômicos, e não apenas para um âmbito específico (i.e. números quânticos grandes). Como assinala Radder,

afirma-se que os mesmos conceitos fundamentais $\omega_{n,\tau}$ e $C_{n,\tau}$ que governam o movimento dos elétrons em suas órbitas, e a mesma função f que determina as probabilidades de transição, fundamentam ambos os tipos de teoria (Radder, 1991, p. 206).

Ele também lembra que

embora na época existissem problemas para descobrir e implementar a maneira correta de tomar a média, entendia-se que esses problemas eram meramente de natureza técnica, e que seriam solucionados num futuro próximo (Radder, 1991, p. 205).

⁴³ Ver também Bohr, 1918, p. 15-6 e 32-6 (respectivamente, Bohr, 1967 [1918], p. 110-1 e p. 130-6).

⁴⁴ Tal como fora sugerido pouco antes por Bohr (1918, p. 36 ou 1967 [1918], p. 136), o qual até mesmo fizera referência, antecipadamente, ao trabalho de Kramers (ver Bohr, 1918, p. 67-8). O artigo de Kramers (1956) [1919] constituiu originalmente a sua tese de doutoramento.

O próprio Bohr já havia sugerido a conexão que existe entre o princípio de correspondência e as *regras de seleção* quânticas, ao escrever:

se para todos os movimentos de um dado sistema, os coeficientes [da expansão de Fourier] são zero para certos valores de τ , somos levados a esperar que não seja possível nenhuma transição para a qual $n'-n''$ é igual a um desses valores (Bohr, 1918, p. 16 ou 1967 [1918], p. 111).

Assim, o princípio de correspondência também nos permite determinar *as transições permitidas e as transições proibidas nos sistemas quantizados* – o que é, afinal, a idéia básica das regras de seleção. Na formulação de Whittaker:

se qualquer termo na expansão clássica múltipla de Fourier estiver ausente, a linha espectral que, de acordo com o teorema de correspondência para frequências, corresponde a ele, também estará ausente (Whittaker, 1973b, p. 132).

A. D'Abro discute dois exemplos dessa situação.

(I) *O rotor plano* (D'Abro, 1951, p. 505-6). Trata-se de um sistema formado por uma carga girando em círculo ao redor de um centro fixo. A condição de quantização fornece para os níveis de energia os valores

$$0, h^2(8\pi^2I), 2^2h^2(8\pi^2I), 3^2h^2(8\pi^2I), \dots, n^2h^2(8\pi^2I), \dots$$

onde I é o momento de inércia do sistema. Sem o princípio de correspondência, poderíamos pensar que todas as transições entre níveis permitidos de energia são possíveis. Porém, se o elétron descreve um movimento circular uniforme, com frequência ν_0 , não ocorrem harmônicos com frequências superiores na decomposição de Fourier do movimento. Isto é, todos os outros coeficientes de Fourier (correspondentes às frequências $(2\nu_0)$, $(3\nu_0)$ etc) são nulos. Portanto, *as probabilidades das transições $(n \rightarrow n-2)$, $(n \rightarrow n-3)$ etc., também são nulas*. Logo, as únicas transições possíveis são aquelas entre *níveis consecutivos* de energia.

(II) *O oscilador harmônico linear* (D'Abro, 1951, p. 506-7).⁴⁵ É constituído por um elétron oscilando para a frente e para trás, sobre uma linha reta, em movimento harmô-

⁴⁵ Cf. também Bohr, 1918, p. 16 ou 1967 [1918], p. 111.

nico simples (MHS). Se a frequência do movimento é ν_0 , as condições de quantização mostram que os níveis de energia são

$$0, h\nu_0, 2h\nu_0, \dots, nh\nu_0, \dots$$

As frequências teoricamente possíveis para a radiação são dadas por

$$\nu = (n'h\nu_0 - n''h\nu_0) / h = (n' - n'')\nu_0.$$

Lembrando que o movimento é um MHS de frequência ν_0 , e que um MHS não possui decomposição não-trivial em série de Fourier, pois todo coeficiente $C(\tau)$ é nulo para qualquer τ diferente de 1, pelo princípio de correspondência temos que *só pode haver radiação quando $n' - n'' [= \tau] = 1$* . Logo, somente são permitidas as transições entre níveis consecutivos, sendo proibidas todas as outras.

Chegamos então ao terceiro período de utilização do princípio de correspondência (que Radder considera como sendo o período 1923-1925), já na fase final da ATA. Antecipando parte daquilo que constituirá o nosso assunto da Seção 7, podemos notar que esta fase inclui a teoria de Bohr-Kramers-Slater e as outras teorias que se valiam do modelo de campo virtual. Nesta fase, a correspondência é entendida num sentido *formal* (e também numérico) porém não conceitual. No modelo de campo virtual, um átomo num estado estacionário é entendido em termos de um campo de probabilidade contendo amplitudes de transição $C_n^{n-\tau}$ que determinam as probabilidades de transição $A_n^{n-\tau}$ através de uma fórmula de caráter totalmente quântico:

$$A_n^{n-\tau} = F(C_n^{n-\tau}, \nu_n^{n-\tau}). \quad (5)$$

De maneira análoga a (2), Born, Heisenberg e Kramers usaram primeiramente uma correspondência numérica para a região de números quânticos grandes:

$$C_n^{n-\tau} = C_{n,\tau} \text{ para } n \gg 1 \text{ e } \tau \ll n. \quad (6)$$

Num segundo momento, Born (1967[1924], seção 3, intitulada “Passage to quantum theory”) obteve uma regra para transformar as derivadas das quantidades clássicas $\Phi_{n,\tau}$ em relação às coordenadas da ação J em expressões de caráter já totalmente quântico:

$$\tau(\partial\Phi_{n,\tau}/\partial J) \Rightarrow (\Phi_{n+\tau}^n - \Phi_n^{n-\tau}) / h \text{ para } \forall n, \tau. \quad (7)$$

Essa regra de quantização expressa uma relação puramente formal, onde o lado esquerdo e o lado direito da seta estão respectivamente associados a teorias radicalmente diferentes sob o ponto de vista conceitual. Essa regra foi, como observa Radder (1991, p. 207), “uma das pedras fundamentais da mecânica matricial de Heisenberg”. Com base nela se poderia também construir uma correspondência numérica, digamos, entre $C_{n,\tau}$ e $C_n^{n-\tau}$, ou então entre $\omega_{n,\tau}$ e $v_n^{n-\tau}$. Porém também estas relações constituem relações de correspondência *formal* e não conceitual, expressando meramente a existência de certas identidades matemáticas e possibilidades de substituição. Vale lembrar que a regra de quantização de Born é uma precursora das regras de correspondência formal entre grandezas clássicas e operadores quânticos usadas na MQ moderna (os caracteres em negrito denotam vetores, e os caracteres em tipo reto e negrito denotam operadores vetoriais):

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &\Rightarrow \mathbf{q}, \\ \mathbf{p} &\Rightarrow \mathbf{p} = -i\hbar\nabla. \end{aligned}$$

Devemos notar que, com o advento dessas regras de substituição formal, o “sentido” da atuação do princípio de correspondência se altera, por assim dizer. Tal como empregado nas duas primeiras fases (1913-1915 e 1916-1922), o princípio colocava sobre a teoria nova T2 restrições induzidas pela teoria antiga T1. A teoria T2 deveria satisfazer certas propriedades de limite de modo que, em certas condições (particularmente para o âmbito de números quânticos grandes, mas depois também para médias em qualquer âmbito de números quânticos), T2 deve concordar quantitativamente com sua precursora (e contraparte clássica) T1. Assim, temos uma correspondência que se dá “de T2 para T1”. Já as regras de substituição formal da fase tardia da ATA (1923-1925) são mais corretamente descritas como constituindo uma *heurística* (embora não um algoritmo) para, partindo de T1, chegar à forma de (uma parte de) T2 – aumentando no processo a plausibilidade de T2. Desse modo, temos agora uma correspondência que se dá no sentido “de T1 para T2”.

Radder procura reconstruir a diferença de abordagem entre a teoria planetária original de Rutherford-Bohr-Sommerfeld e a teoria BKS por meio do princípio de correspondência, da seguinte forma:

O método antigo requeria: calcule *todos* os movimentos possíveis por meio da teoria clássica, e espere que esses movimentos incluam os movimentos quânticos, que selecionamos com o auxílio das condições quânticas de Sommerfeld. O novo método era: calcule *um* movimento possível no domínio de aplicação da teoria clássica (i.e., no limite de números quânticos grandes), aplique o princípio de

correspondência, e espere que a fórmula quantizada assim obtida seja válida também para números quânticos pequenos (Radder, 1982, p. 105).

E sobre o papel desempenhado pelo princípio de correspondência, Radder afirma que este

tomou mais e mais o lugar das condições quânticas... em vez de ocultar a inconsistência da teoria de Bohr, o princípio de correspondência levou a uma revisão drástica no uso da teoria clássica dentro do programa de Bohr, a saber, uma restrição ao seu próprio domínio de aplicação (Radder, 1982, p. 105).

Van der Waerden afirma que o princípio de correspondência foi um dos “importantes princípios heurísticos” que “guiaram os físicos quânticos durante o período 1913-1925” (1967, p. 4) e que “[o] trabalho de pesquisa durante os anos 1919-1925, que levou finalmente à Mecânica Quântica, pode ser descrito como *adivinhação (guessing) sistemática, guiada pelo Princípio de Correspondência*” (1967, p. 8). Ou seja, no trabalho de busca das equações quânticas, as “boas” equações seriam aquelas para as quais valesse o princípio de correspondência.

6. OUTROS DESENVOLVIMENTOS DA ANTIGA TEORIA ATÔMICA

Um desenvolvimento tardio do modelo de Bohr (entre 1921 e 1922) foi a explicação da formação dos átomos superiores, o que possibilitou uma primeira explicação da estrutura do sistema periódico dos elementos.⁴⁶ A exposição mais célebre, por parte de Bohr, do sistema periódico ocorreu nas famosas sete conferências de junho de 1922 em Göttingen (Bohr, 1977 [1922]).⁴⁷ Bohr previu, em particular, que o elemento 72 não deveria pertencer aos elementos terras-raras, mas sim viria depois deles (sendo assim semelhante ao Zircônio). Tal previsão foi confirmada experimentalmente por D. Coster e G. von Hevesy, seguindo uma sugestão de F. A. Paneth – com o anúncio da descoberta sendo feito momentos antes de Bohr receber o prêmio Nobel de física de 1922. O elemento 72 recebeu o nome de *háfnio* (*Hafnia* = Copenhaga).⁴⁸

⁴⁶ Um modelo preliminar procurando explicar a estrutura dos átomos multieletrônicos e o sistema periódico havia sido proposto por Bohr já em 1913; ver a Seção 3 acima. Para um panorama dos avanços nesse campo, cf. Mehra & Rechenberg, 1982a, Cap. 3, Seção 3. Para um esquema moderno de configuração eletrônica, empregando quatro números quânticos e o princípio de exclusão, ver o Apêndice 2 do presente texto.

⁴⁷ Sobre as conferências de Göttingen, ver Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 344-58.

⁴⁸ Cf. Whittaker, 1973b, p. 140; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 364-72.

Popper, no segundo volume do pós-escrito à sua *Lógica da investigação científica*, no contexto de uma discussão sobre o reducionismo, em particular a redução da química à física – que, por sinal, ele rejeita⁴⁹ – avalia nos seguintes termos a descoberta do háfnio:

Lembro-me ainda distintamente do entusiasmo que foi a descoberta do elemento 72 (Háfnió) em 1922, como resultado da maravilhosa teoria quântica do sistema periódico dos elementos, de Niels Bohr. Tocou-nos então como sendo o grande momento em que a química tinha sido reduzida à teoria atômica; e foi, ainda me inclino para dizer isso, o maior momento de todas as aventuras reducionistas do século XX, talvez só ultrapassado pela ruptura representada pela descoberta, por Crick e Watson, da estrutura do DNA. [...]

A teoria de Bohr levou não só à previsão das propriedades químicas dos elementos e, através disso, à previsão das propriedades do ainda desconhecido elemento 72 e, assim, à descoberta dele, como permitiu também a previsão de algumas das propriedades ópticas deles; e levou até à previsão de algumas propriedades dos compostos químicos.

Foi um momento grande da história da matéria. Sentimos, e com razão, que *tínhamos chegado lá*; Bohr tinha encontrado qualquer coisa sólida (Popper, 1988, p. 157-9).

Entretanto, cumpre evocar aqui uma voz discordante – a do historiador e filósofo da química Eric Scerri, que recentemente contestou essa apreciação do episódio. Segundo Scerri, é preciso atentar para os seguintes aspectos. Em primeiro lugar, a teoria do sistema periódico de Bohr tinha um caráter bem menos sistemático e integrado do que comumente se acredita. Para aquele historiador, “Bohr nunca produziu quaisquer argumentos matemáticos ou qualquer outra forma de argumento baseado especificamente na teoria quântica em apoio à sua afirmação de que o elemento 72 ficaria depois das terras-raras” (Scerri, 1998, p. 36). A teoria de Bohr “baseava-se numa mistura de argumentos *ad hoc* e fatos da química, sem quaisquer derivações rigorosas a partir dos princípios da teoria quântica aos quais Bohr aludia freqüentemente” (Scerri, 1994, p. 144); em suma, tratava-se de uma teoria “não dedutiva”, mas sim “essencialmente indutiva e intuitiva” (Scerri, 1994, p. 144; 1998, p. 35). Em segundo lugar, seria

⁴⁹ Popper considera que o programa reducionista falha na medida em que até as “melhores” reduções são incompletas e sempre deixam um “resíduo”. Não obstante, ele admite que a *tentativa* de implementar o programa reducionista, ao longo dos séculos, nos permitiu aprender muito sobre o mundo (cf. Popper, 1988, 131-66).

perfeitamente possível chegar à tese de que o háfnio não seria um elemento terra-rara simplesmente por meio de um argumento de contagem regressiva a partir do elemento que deveria encerrar o sexto período, que, como já se sabia, deveria ser um gás nobre de número atômico 86 (ver Scerri, 1994, Seção 2.1; 1998, p. 36). De resto, pode-se reunir evidências no sentido de que vários químicos da época (ainda que não todos) já acreditavam que o elemento 72 não seria uma terra-rara (ver Scerri, 1994, Seção 2.2). Em terceiro lugar, mesmo que se admita que Bohr predisse a natureza química do elemento 72, no sentido de ele ser um metal de transição em vez de uma terra-rara, “em nenhum lugar Bohr se aventura a predizer uma única propriedade específica do háfnio, seja qualitativa ou quantitativa” (Scerri, 1998, p. 37). Na verdade, afirma Scerri, “ao contrário de uma visão comumente sustentada, relatada por Popper, Bohr não tentou predizer as propriedades ópticas específicas de nenhum elemento com exceção do hidrogênio” (Scerri, 1998, p. 37).

Creio que não há problema em concordar com Scerri no sentido de admitir que uma previsão idêntica à de Bohr poderia ser alcançada por outros argumentos, e que a previsão de Bohr não era “surpreendente”, na medida em que alguns outros químicos já esperavam algo nesse sentido. Também parece justo redimensionar o peso do episódio e admitir que a previsão bohriana não dizia respeito às propriedades específicas do elemento 72. Porém, mesmo que a teoria de Bohr constituísse um tecido complexo de postulados teóricos, hipóteses *ad hoc*, dados experimentais e argumentos não propriamente quânticos, e a predição do elemento 72 não tenha sido uma predição completamente *ab initio*, já é um fato sobejamente admitido pela filosofia da ciência que a derivação de qualquer predição sempre envolve um *complexo teórico* que inclui teorias e hipóteses auxiliares. Não é por isso que a predição do háfnio deixa de ser uma corroboração do programa da ATA – apenas, talvez, uma corroboração menos espetacular do que se costuma pensar. (Aliás, o próprio Scerri admite isso quando a qualifica como uma “predição no sentido fraco” – Scerri, 1994, p. 138, 149.) Os argumentos de Scerri teriam um efeito mais destrutivo apenas se fossem dirigidos contra uma concepção relativamente simplista de teste e corroboração de teorias.

Outros desenvolvimentos importantes da ATA incluem o modelo de Epstein e Schwarzschild, de 1916, para explicar o efeito Stark (descoberto por J. Stark e A. LoSurdo em 1913), que consiste na subdivisão ou desdobramento das linhas espectrais em vários componentes, quando da aplicação de um campo elétrico sobre o sistema.^{5º} Enquanto isso, também em 1916, Debye e Sommerfeld propuseram uma explicação para o efeito

5º Cf. Jammer, 1966, p. 107-8; Whittaker, 1973b, p. 121-2; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 223-7. (Para as referências originais sobre o efeito Stark, ver Jammer, 1966, p. 106-7; Whittaker, 1973b, p. 117.)

Zeeman (descoberto em 1896), que consiste na subdivisão das linhas espectrais quando da aplicação de um campo magnético externo.⁵¹

Além do efeito Zeeman dito “normal”, assumiu enorme importância o estudo do chamado efeito Zeeman “anômalo” (observado a partir de 1897), onde o desdobramento das linhas espectrais segue um padrão mais complicado de multipletos. A pesquisa em teoria quântica passaria a girar cada vez mais em torno do estudo deste fenômeno.⁵² A questão era se os dois números quânticos n e k de Sommerfeld seriam suficientes para descrever os termos espectrais ou níveis de energia. As evidências experimentais apontavam no sentido de uma resposta negativa. Além do problema do efeito Zeeman anômalo, haviam sido descobertos multipletos de ordem mais alta (4, 6, 8) nos espectros de determinados elementos e, em alguns casos, nem todas as linhas permitidas estavam presentes nos espectros. Sommerfeld propôs, em 1920, um “número quântico interno” que seria logo batizado de j . Um exame das evidências da espectroscopia mostrou que existia uma *regra de seleção* operando sobre o número j , de modo que só eram permitidas aquelas transições onde $\Delta j = \pm 1$ ou 0. Porém não se dispunha de uma explicação física para a existência de j , nem para a regra de seleção.

Entre 1921 e 1923, Landé e Sommerfeld propuseram a chamada hipótese do “caroço magnético” (*magnetic core*), segundo a qual o núcleo atômico e os elétrons não-ópticos (internos) do átomo possuem, juntos, um momento angular igual a s unidades de $h/2\pi$ (s inteiro), e um momento magnético correspondente. Esse momento magnético produz um campo magnético de simetria axial que causa uma espécie de “efeito Zeeman interno”. Isso podia ser relacionado com o modelo vetorial do átomo, proposto anteriormente pelos próprios Sommerfeld e Landé.⁵³ Os números quânticos j , l e s expressam, respectivamente, em unidades de $h/2\pi$, as magnitudes dos vetores \mathbf{J} (o momento angular total do átomo), \mathbf{K} (o momento angular orbital do elétron óptico) e \mathbf{R} (o momento angular do “caroço” (*core*)). A geometria do diagrama vetorial implica que cada valor de l corresponde aos níveis

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s| + 1, |l - s|$$

⁵¹ Cf. Jammer, 1966, p. 123-5; Whittaker, 1973b, p. 128-30; Mehra & Rechenberg, 1982a, p. 227-8; 1982b, p. 445-6. (Para as referências originais sobre o efeito Zeeman, ver Jammer, 1966, p. 119-20; Whittaker, 1973a, p. 411.) Cabe lembrar que H. A. Lorentz já havia apresentado em 1897 uma explicação para o efeito Zeeman dentro do quadro da teoria clássica (ver Lorentz, 1952 [1909], Cap. 3; cf. também Jammer, 1966, p. 120-2; Whittaker, 1973a, p. 411-3).

⁵² Para um panorama bastante completo da pesquisa em torno do efeito Zeeman anômalo, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, Cap. 4, Seção 4.

⁵³ Sobre o modelo de Landé-Sommerfeld, cf. Jammer, 1966, p. 128-33, e Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 481-5 e 497-502. Uma exposição elementar do modelo encontra-se em D’Abro, 1951, p. 555-72. (A pesquisa de Landé constituía uma continuação de seus estudos, feitos parcialmente em colaboração com Heisenberg, sobre o efeito Zeeman anômalo, entre 1921 e 1922; cf. Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 467-80.)

(em número total $r = l + s - |l - s| + 1$). Landé conseguiu explicar os espectros complexos (e até o efeito Zeeman) dos átomos alcalinos em 1923.

Pauli, porém, mostrou que no modelo de Landé deveria ocorrer uma dependência de uma certa quantidade (a razão giromagnética inversa) com o número atômico, o que não era observado.⁵⁴ Pauli foi então levado a concluir que, no caso dos átomos alcalinos, o momento angular e o momento magnético do “caroço” são nulos, e portanto o momento angular total do átomo, bem como suas modificações sob a ação de um campo magnético externo, deveria ser devido a “uma bivalência peculiar, não descritível classicamente” do elétron óptico.⁵⁵ Essa “bivalência” seria dada pelo spin, cujo conceito foi proposto por Kronig, Uhlenbeck e Goudsmit em 1925.⁵⁶ Com o advento do spin (embora ainda sem uma justificativa teórica), completou-se o conjunto de números quânticos necessários para uma descrição completa da distribuição eletrônica dos átomos e assim uma explicação da estrutura da tabela periódica, utilizando o princípio de exclusão (ver Apêndice 2).

Devem ser lembradas ainda as tentativas de Epstein, Otto Halpern, Oskar Klein e Wilhelm Lenz de tratar o problema dos “campos cruzados” (elétrico e magnético). Pauli mostrou as limitações do programa da ATA também neste caso.⁵⁷

7. A TEORIA DE BOHR-KRAMERS-SLATER

A teoria de Bohr, Hendrik Anthony Kramers e John Clarke Slater, conhecida simplesmente como “teoria BKS” (Bohr, Kramers & Slater, 1967 [1924]) pertence a uma fase tardia da ATA, e ocupa uma posição-limite tanto em relação à ATA como em relação à nova MQ.⁵⁸ A teoria BKS foi uma tentativa de superar as dificuldades da teoria atômica no que diz respeito aos processos de *interação entre matéria e radiação*.⁵⁹ O problema da interação entre matéria e radiação constituía um obstáculo formidável para a física

⁵⁴ Jammer, 1966, p. 137; Whittaker, 1973b, p. 134; Ter Haar, 1967, p. 58; D’Abro, 1951, p. 573-4. Ver também Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 491-502.

⁵⁵ Jammer, 1966, p. 137-8.

⁵⁶ Ver a Seção 9 adiante.

⁵⁷ Cf. Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 502-9.

⁵⁸ Sobre a teoria BKS, ver Jammer, 1966, p. 181-8; Van der Warden, 1967, p. 11-4; Whittaker, 1973b, p. 211-3; e Radder, 1982, seções 3 e 4. Em especial, Mehra & Rechenberg (1982b) se detêm longamente na discussão da teoria BKS: sobre os precedentes, ver p. 532-46; sobre o artigo de Bohr, Kramers & Slater, ver p. 546-51; sobre a recepção da teoria, ver p. 551-4, 606-7; sobre os experimentos de Bothe-Geiger e Compton-Simon, ver p. 607-13.

⁵⁹ Lembremos que na origem da teoria quântica também estava um problema de radiação, a saber, a radiação do corpo negro. O mesmo aconteceria no caso da teoria quântica do campo fundada por Born, Heisenberg e Jordan e por Dirac.

daquela época. A raiz do problema estava na aparente impossibilidade de conciliar a natureza discreta da matéria com o caráter contínuo da radiação. Essa impossibilidade se tornava mais aguda quando se consideravam os princípios de conservação da energia e do momento. Dado um sistema composto por um campo de radiação eletromagnética (que, segundo se pensava, somente poderia apresentar variações contínuas de energia) e por um agregado de átomos (que, como já se sabia, somente podia emitir ou absorver energia em quanta discretos), como poderia a soma de quantidades discretas com quantidades contínuas manter um valor constante? Havia duas saídas para reconciliar radiação e matéria: uma seria a hipótese dos quanta de luz, defendida por Einstein, que acarretava a adoção de uma descrição totalmente discreta da natureza, tanto para a matéria como para a radiação. A outra saída seria deixar de considerar as leis de conservação como leis exatas e passar a considerá-las como leis válidas em caráter apenas aproximado, quando se considera um grande número de átomos. Os princípios de conservação da energia e do momento seriam preservados num sentido *estatístico*, porém não mais nas interações individuais dos átomos com a radiação. Este caminho, já sugerido em 1919 por C. G. Darwin, era o preferido por Bohr, a despeito de constituir um passo extremamente ousado, uma vez que as leis de conservação eram consideradas muito solidamente estabelecidas.

A outra hipótese inovadora da teoria BKS foi o uso de um novo modelo atômico, o chamado “modelo do campo virtual”.⁶⁰ O átomo passava a ser considerado, para efeito dos problemas de interação matéria-radiação, como um conjunto de osciladores harmônicos virtuais radiantes cujas frequências eram as frequências permitidas para transições quânticas naquele átomo. Por meio do campo virtual resultante desses osciladores estabelece-se uma “comunicação” entre os átomos. O campo virtual gerado pelo próprio átomo induz uma probabilidade de ele mesmo perder energia, ao passo que o campo virtual resultante dos outros átomos induz uma probabilidade de ele ganhar energia (absorção) ou perdê-la (emissão estimulada). Nas palavras de Slater, que foi o responsável pela introdução da idéia de “campo virtual” na teoria BKS,

Durante todo o tempo em que um átomo está num estado excitado, ele deve estar emitindo ondas eletromagnéticas nas frequências correspondentes às transições para estados inferiores que sejam permitidos pela teoria de Bohr (Slater, em *Solid state and molecular theory. A scientific autobiography*, de 1975, *apud* Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 543).

⁶⁰ Modelo esse que, como salienta Radder (1982, p. 103), já difere do modelo “planetário” de Rutherford-Bohr-Sommerfeld de maneira essencial.



Figura 6. John C. Slater em junho de 1937.

Ou ainda:

Com relação a qualquer átomo, pode-se supor que ele se comunica com outros átomos todo o tempo em que está num estado estacionário, por meio de um campo virtual de radiação, originado por osciladores que têm as frequências das transições quânticas possíveis [...] (Slater, 1924, *apud* Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 545).

Assim como as leis de conservação estatísticas, o postulado dos campos virtuais também representa uma maneira de reconciliar o conceito de quanta de energia com a teoria contínua do campo eletromagnético. Uma estrutura de caráter discreto (o conjunto de osciladores virtuais nas frequências espectroscópicas) governa uma entidade de caráter contínuo (o campo virtual) que por sua

vez governa um processo discreto (as transições quânticas) que finalmente gera um processo contínuo (a propagação da radiação emitida ou absorvida). Deve-se notar que o conceito de campo virtual implicava a rejeição do princípio (comum a todas as teorias anteriores) segundo o qual um átomo que emite ou absorve radiação deve sempre estar perdendo ou ganhando energia. A radiação virtual se propaga por meio de ondas em expansão como no eletromagnetismo clássico, porém possui a peculiaridade de não carregar energia ou momento. Na verdade, ela não tem outro significado físico senão a capacidade de induzir nos átomos uma probabilidade para a ocorrência de transições (e as transições atômicas são, aqui, os únicos fenômenos efetivamente observáveis).

Diferentemente do que se poderia esperar, a ocorrência de uma transição num átomo depende do estado inicial do átomo e dos estados dos átomos com os quais ele se comunica através do campo de radiação virtual, mas não dos processos de transição ocorridos nestes últimos. Embora as transições de A estejam relacionadas com os estados de B, C, D, E,..., as transições de A, B, C, D, E,... são estatisticamente independentes entre si. Desse modo, em particular, não existe conexão direta entre a transição de um átomo de um estado superior para um estado inferior e a transição de outro átomo

de um estado inferior para um estado superior. Kramers foi o responsável por chamar a atenção para este aspecto da teoria.

Deve-se notar que a hipótese da conservação estatística da energia e do momento permitia logo de saída fazer uma nova predição testável, a saber, de que em processos individuais de espalhamento radiação-matéria, a lei de conservação do momento poderia não valer. Esta predição, porém, veio a se revelar falsa, como mostraram os experimentos de Bothe e Geiger (utilizando a técnica de contagem de coincidências) e de Compton e Simon (empregando uma técnica fotográfica com câmara de nuvens) em 1925.⁶¹

Apesar do seu caráter radical, a teoria BKS teve uma repercussão positiva entre a comunidade científica. Por exemplo, Max Born, em seu artigo “Quantum mechanics”, afirmou:

Recentemente [...] foi feito um progresso considerável por Bohr, Kramers e Slater acerca desta questão da conexão entre a radiação e a estrutura atômica. Em minha opinião, tal progresso consiste, acima de tudo, no fato de que a óptica clássica ergue-se novamente sobre seus próprios pés (Born, 1967 [1924], p. 181-2).

Mais adiante no mesmo artigo, porém, Born observa: “será proveitoso empregar as idéias intuitivas introduzidas por Bohr, Kramers e Slater [...] acerca da conexão entre as frequências e os saltos quânticos; porém nossa linha de raciocínio será independente do quadro conceitual daquela teoria, de crucial importância e ainda em debate, como por exemplo a interpretação estatística da transferência de energia e momento” (Born, 1967 [1924], p. 189). Ressalvas semelhantes foram feitas em outros trabalhos, tanto implícita quanto explicitamente. Vários artigos que se seguiram a BKS empregavam a idéia de Slater dos osciladores virtuais, porém não a hipótese da conservação estatística da energia e do momento (mesmo porque esta fora falseada experimentalmente): além de Born (1967) [1924], este é o caso de Kramers (1967a) [1924a]; (1967b) [1924b],⁶² Van Vleck (1967) [1924], Kramers & Heisenberg (1967) [1925], e Kuhn (1967) [1925].

O maior sucesso da teoria BKS seria indireto, sendo alcançado através de uma teoria baseada nela, a saber, a teoria de Kramers da dispersão, para a qual voltaremos nossa atenção a seguir.

⁶¹ Cf. Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 607-13. Para as referências aos trabalhos originais de Bothe-Geiger e de Compton-Simon, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 607-13, ou Jammer, 1966, p. 185-6, notas 126, 127 e 129.

⁶² Como observa enfaticamente Van der Waerden, 1967, p. 14.

8. A TEORIA DE KRAMERS DA DISPERSÃO

H. Kramers desenvolveu, com base nos princípios da teoria BKS, uma teoria da dispersão da luz pelos átomos (Kramers, 1967a [1924a]; 1967b [1924b]).⁶³ Seus precursores, na tentativa de construir uma teoria quântica da dispersão, haviam sido R. Ladenburg e C. G. Darwin.⁶⁴ Os princípios da teoria de Kramers eram basicamente os seguintes: primeiramente, o mecanismo da dispersão e do espalhamento quântico é considerado como sendo essencialmente o mesmo que no caso clássico. A relação quântica entre \mathbf{P} , o momento elétrico induzido, e \mathbf{E} , o vetor campo elétrico da radiação incidente, deve ser formulada de maneira consistente com a teoria da estrutura atômica e da influência mútua dos átomos uns sobre os outros, e também com o princípio de correspondência, no sentido de que, quando os estados estacionários sucessivos de um átomo diferem relativamente pouco entre si, a interação entre o átomo e o campo de radiação tende a coincidir com a interação esperada com base na teoria clássica do elétron.

A fórmula da dispersão de Kramers generaliza as fórmulas prévias de Ladenburg e Darwin, incluindo um termo que contribui para a dispersão de luz pelos átomos somente no caso de átomos excitados. Os dois termos de que está constituída a fórmula correspondem ao fato de que no estado final da transição o átomo age como um “oscilador virtual positivo” e no estado inicial como um “oscilador virtual negativo”. Kramers enfatizou que o conceito de “dispersão negativa” apresentava uma analogia próxima com a “absorção negativa” da teoria da radiação de Einstein (1967 [1917]). Segundo Kramers, somente levando-se em conta a dispersão negativa seria possível obter no limite de números quânticos grandes e transições entre estados vizinhos nos átomos a equação clássica da dispersão (relação entre \mathbf{P} e \mathbf{E}) a partir da equação quântica.

A teoria de Kramers teve uma repercussão entusiástica entre os físicos. Por exemplo, os trabalhos de Born (1967) [1924], Van Vleck (1967) [1924], Kramers & Heisenberg (1967) [1925] e Kuhn (1967) [1925] constituem desenvolvimentos dela. Mencionaremos em primeiro lugar o trabalho de Max Born, “Quantum mechanics” (1967) [1924], já citado na seção anterior, cujo propósito era, nas palavras de Van der Waerden, “tratar a interação entre dois sistemas mecânicos pelos mesmos métodos pelos quais Kramers tratara a interação entre um campo de radiação e um átomo” (1967, p. 15). Born escreve:

⁶³ Sobre a teoria de Kramers, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 639-43; para as outras teorias sobre a dispersão que seguiram o mesmo caminho desta, ver p. 643-52.

⁶⁴ Ladenburg (1967) [1921], Darwin (1922). Sobre os precursores da teoria da dispersão, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 630-9.



Figura 7. Hendrik A. Kramers em 1922.

A fertilidade [das idéias de Bohr, Kramers e Slater] também é mostrada pelo êxito de Kramers em estabelecer uma fórmula para a dispersão, provando que ela satisfaz todas as condições da teoria quântica, em particular o princípio de correspondência. Nestas circunstâncias, pode-se considerar se não seria possível estender as idéias de Kramers, que ele aplicou

com tanto êxito à interação entre o campo de radiação e o elétron radiante. Um exame aprofundado da fórmula de dispersão de Kramers nos leva a investigar se o método de quantização usado por ele não está baseado em alguma propriedade geral dos sistemas mecânicos perturbados. O presente artigo é uma tentativa de implementar essa idéia.

[...] A combinação desta nova ‘mecânica quântica’ com as antigas regras quânticas conduz a leis de interação que, antes de tudo, terão que ser testadas para vermos se elas incluem a fórmula de dispersão de Kramers. Este é de fato o caso, e assim estabelece-se uma base para outras investigações (Born, 1967 [1924], p. 182).

Na primeira parte de seu artigo “The absorption of radiation by multiple periodic orbits”, J. H. Van Vleck escreve:

Em uma nota recente, Kramers propôs uma fórmula para a dispersão que é uma modificação de uma equação previamente desenvolvida por Ladenburg e Reiche, e que deve ser considerada como um avanço notável no problema de reconciliar a dispersão com os fenômenos quânticos (Van Vleck, 1967 [1924], p. 219).

Finalmente, no histórico artigo “Quantum theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations”, Heisenberg escreve o seguinte:

[...] parece mais razoável tentar estabelecer uma mecânica quântica teórica, análoga à mecânica clássica, porém na qual somente ocorram relações entre quantidades observáveis. Pode-se considerar a condição das frequências [de Einstein-Bohr] e a teoria de Kramers da dispersão, juntamente com suas extensões em trabalhos recentes [i.e. Born, 1967 [1924]; Kramers & Heisenberg, 1967 [1925], entre outros], como sendo os mais importantes primeiros passos em direção a uma mecânica quântico-teórica desse tipo (Heisenberg, 1967 [1925], p. 262).

É um testemunho altamente significativo da importância da teoria de Kramers (e, indiretamente, também da teoria BKS) que Heisenberg registre tais palavras no artigo que constitui nada menos que o documento fundador da nova mecânica quântica.

9. O CONCEITO DE SPIN, O PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO E A TABELA PERIÓDICA

O desenvolvimento do conceito de spin e o lugar que o spin ocupa dentro da física moderna constituem temas bastante complexos. Como vimos na Seção 6, Pauli, partindo de uma crítica ao modelo vetorial magnético de Landé, sugeriu que, no caso dos átomos alcalinos, o momento angular e o momento magnético do “caroço” (*core*) são nulos, e portanto o momento angular total do átomo, bem como suas modificações sob a ação de um campo magnético externo, deveria ser devido a “uma bivalência (*Zweideutigkeit* ou, em inglês, *two-valuedness*) peculiar, não descritível classicamente” do elétron óptico (Pauli, 1967 [1925], p. 184, 188). Essa “bivalência” seria dada pelo spin.

O conceito de spin está intimamente relacionado com o célebre *princípio de exclusão*, também proposto por Pauli.⁶⁵ Entre fins de 1924 e o início de 1925, preocupado com o problema das camadas eletrônicas e sua relação com o sistema periódico, Pauli propôs a hipótese de que os estados quânticos dos elétrons no átomo devem ser descritos por *quatro* números quânticos, e não três, como se aceitava até então. E prosseguiu propondo o princípio segundo o qual:

Nunca podem existir, num átomo em um campo magnético (forte ou fraco), dois ou mais elétrons “equivalentes” para os quais todos os quatro números quânticos sejam iguais (cf. Pauli, 1967 [1925], p. 196).

Como observam Mehra & Rechenberg, esse princípio “foi aceito sem demora pelos físicos que trabalhavam em espectroscopia e teoria atômica”; porém

os físicos trabalhavam com o princípio de exclusão apesar do fato de que Pauli fora incapaz de proporcionar ‘uma justificação mais precisa’ para ele. Pauli, no entanto, expressou a esperança de que ‘o problema de uma melhor fundamentação poderia ser atacado com sucesso após um aprofundamento ulterior dos princípios fundamentais da teoria quântica’. Porém mesmo após ter ocorrido o ‘aprofundamento’ dos princípios fundamentais da teoria quântica, nenhuma justificativa melhor do princípio de exclusão ficou disponível (1982b, p. 683).

⁶⁵ Sobre a descoberta do princípio de exclusão, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, Cap. 6, Seção 3.

O conceito de spin surge na tentativa de interpretar o quarto número quântico de Pauli.⁶⁶ R. L. Kronig foi provavelmente o primeiro a sugerir, em meados de 1925, que o quarto número quântico poderia ser entendido como um momento angular intrínseco do elétron, com valor $1/2$ (em unidades de $h/2\pi$), que poderia assumir dois estados: um paralelo ao campo interno do átomo (gerado pelo núcleo), e outro anti-paralelo. Em discussão com Pauli, Kronig teve sua idéia recebida com forte ceticismo (Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 692-4). Pauli rejeitava totalmente a idéia de que o spin pudesse ter uma natureza mecânica, passível de descrição clássica. (Em particular, ele sabia que o momento magnético de uma partícula carregada, girando com velocidade comparável à velocidade da luz no vácuo, não seria uma constante do movimento, mas dependeria do aumento relativístico da massa. Portanto, um elétron girando em torno de seu próprio eixo com velocidade relativística não poderia ter um momento magnético finito nem um momento angular fixo $1/2(h/2\pi)$.) Portanto, para ele, a solução do engima não estaria em um modelo mecânico mais detalhado do átomo, mas sim num abandono completo dos modelos mecânicos em favor de conceitos genuinamente quânticos. Kronig estava ciente de algumas outras dificuldades técnicas com que sua interpretação do spin havia de se defrontar,⁶⁷ porém foi o “não” decisivo de Pauli que mais o perturbou, fazendo-o renunciar ao plano de publicar suas idéias.

A hipótese do momento angular intrínseco também ocorreu, no final de 1925, a G. E. Uhlenbeck e S. Goudsmit. Eles procuraram associar o quarto número quântico com uma “rotação intrínseca do elétron”. Pois, segundo o seu raciocínio, “[s]e há quatro números quânticos, deve haver quatro graus de liberdade... E, se há quatro graus de liberdade, então deve haver algum tipo de movimento interno” (Uhlenbeck, *apud* Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 70). Uhlenbeck e Goudsmit também estavam cientes das dificuldades técnicas associadas ao spin (em particular como obter a razão giromagnética e o fator- g corretos para o elétron, além do problema da velocidade periférica superlumínosa), porém perceberam que o novo conceito permitia explicar: (a) por que o quarto número quântico de Pauli era sempre $+1/2$ ou $-1/2$; (b) todos os desdobramentos de Zeeman; (c) os dubletos nos espectros de raios-X; (d) a estrutura fina das linhas de Balmer do hidrogênio; (e) todos os acoplamentos entre os “vetores quânticos” do modelo vetorial do átomo. Em particular, Einstein notou que o acoplamento spin-órbita era uma consequência da teoria da relatividade (Mehra & Rechenberg, 1982b, p. 703).

⁶⁶ Sobre a descoberta do spin, ver Mehra & Rechenberg, 1982b, Cap. 6, Seção 4.

⁶⁷ Em particular, a magnitude da separação dos termos dubletos, e o fator giromagnético. Também devemos lembrar que Compton mostrara em 1921 que um elétron com momento angular $h/2\pi$ deveria ter um raio de giração maior que 10^{-11} cm para que sua velocidade periférica não fosse próxima à da luz.

Em especial, o conceito de spin permitia explicar a “quantização espacial” observada no experimento realizado por O. Stern e W. Gerlach em 1922.⁶⁸ De acordo com a eletrodinâmica, uma carga em rotação possui um momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ que é proporcional ao seu momento angular \mathbf{L} . Quando um corpo dotado de momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ é colocado num campo magnético \mathbf{B} , existe um torque $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ que tende a alinhar o momento magnético com o campo. (Se o corpo estiver girando em torno de um eixo cuja direção coincide com o momento magnético, o torque provoca também uma precessão do eixo de rotação em torno da direção do campo.) Se o campo magnético externo não for homogêneo, a força sobre um pólo do corpo será maior ou menor do que sobre o outro, dependendo da orientação. Assim, haverá uma força resultante agindo sobre o corpo e, portanto, se ele estiver em movimento, sua trajetória sofrerá uma deflexão.

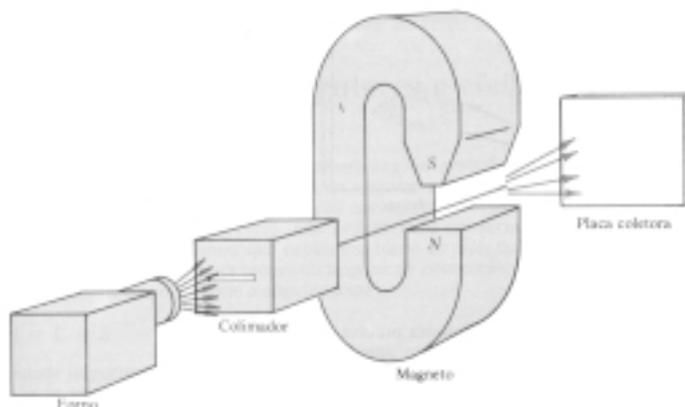


Figura 8. Esquema do aparelho utilizado no experimento de Stern-Gerlach.
O ímã fornece um campo magnético não-homogêneo.

A idéia do experimento de Stern-Gerlach é fazer passar um feixe de átomos (de prata, na versão original do experimento) na região entre os pólos de um ímã, pólos esses moldados de tal forma que o campo magnético é não-homogêneo, com o componente vertical B_z aumentando ligeiramente com z . Durante a passagem pela região com campo, os átomos sofrem a ação de uma força resultante no sentido de z positivo ou

⁶⁸ Ver Jammer, 1966, p. 133-4 (inclusive para as referências aos trabalhos originais); D’Abro, 1951, p. 599-601. Para uma descrição do experimento de Stern-Gerlach em termos modernos, ver Eisberg & Resnick, 1979, Seção 8.3, ou Tipler, 1981, Seção 7.4.

negativo. Essa força deflete o átomo para cima ou para baixo, numa magnitude que depende do gradiente da componente B_z do campo e da componente μ_z do momento magnético. Após passar pela região com campo, os átomos finalmente colidem com um anteparo. O que se observa no experimento é que as colisões do feixe defletido com o anteparo se acumulam em duas bandas separadas simetricamente na vertical. Outras versões do experimento seriam realizadas utilizando, em vez de átomos de prata, átomos de hidrogênio, sódio, potássio, cádmio, tálio, zinco, cobre e ouro (Jammer, 1966, p. 134).

Classicamente, deveríamos esperar que o feixe defletido se espalhasse ao longo de uma banda contínua, uma vez que classicamente o átomo pode assumir qualquer orientação em relação ao eixo z , e portanto há um contínuo de valores possíveis para o momento angular e conseqüentemente para μ_z (variando entre $-\mu_z$ e $+\mu_z$). Mesmo a previsão quântica, levando em conta os números quânticos n , l e m_l (este associado ao momento angular), prevê a divisão do feixe em $2l + 1$ regiões. Essas regiões correspondem aos $2l + 1$ valores (entre $-l$ e $+l$) que m_l pode assumir e conseqüentemente a um número igual de valores de μ_z , já que μ_z é proporcional a m_l . A hipótese de que o elétron possui um momento magnético intrínseco μ_s , associado a um *momento angular intrínseco de spin* S , permite encontrar uma explicação para o resultado aparentemente “anômalo” do experimento de Stern-Gerlach. Suponhamos que a magnitude total do spin S e a componente S_z estão associadas respectivamente a dois números quânticos s e m_s , este último podendo variar entre $-s$ e $+s$. Se $s = 1/2$ para o elétron, m_s pode assumir dois valores, e segue-se que o momento magnético intrínseco (que é proporcional a m_s) também só pode assumir dois valores. Calculando-se a interação desse momento magnético intrínseco com o campo externo, é possível determinar a força resultante sobre os átomos e portanto calcular a magnitude da deflexão sofrida pelo feixe, que concorda com o que se observa experimentalmente.⁶⁹

Enquanto isso, Pauli continuava a não concordar com a interpretação do quarto número quântico como um grau de liberdade rotacional, e procurava uma solução para o problema através de uma descrição puramente quântica do elétron. O conceito de spin somente seria incluído de maneira natural na mecânica quântica, e sua origem seria explicada de maneira convincente, com o advento da equação relativística de Dirac, em 1928 (ver p. ex. Cheng & O’Neill, 1979, Cap. 2).⁷⁰ A relação entre spin e estatística (partículas com spin semi-inteiro obedecem ao princípio de exclusão e à estatística de

⁶⁹ O experimento de Stern-Gerlach tornou-se tão emblemático da mecânica quântica que um livro-texto atual e avançado como *Modern quantum mechanics* de J. J. Sakurai principia pela sua discussão (Sakurai, 1994, Seção 1.1).

⁷⁰ Ver, porém, a nota 8, na Introdução.

Fermi-Dirac, ao passo que partículas com spin inteiro obedecem à estatística de Bose-Einstein) somente seria esclarecida pelo próprio Pauli muito mais tarde, já no contexto da teoria quântica do campo (Pauli, 1940).

Utilizando-se o spin e os outros três números quânticos n , l e m , mais o princípio de exclusão de Pauli e a noção de “defeito quântico” (ver Apêndice 2), pode-se finalmente dar conta da distribuição eletrônica dos elementos químicos e da estrutura da tabela periódica. Como já se sabia desde os trabalhos pioneiros de Dmitri Mendeleev (1869; 1889) e Lothar Meyer no final do século XIX, diversas propriedades químicas dos elementos apresentam um comportamento periódico à medida que se considera átomos cada vez mais complexos, o que faz com que elementos bem diferentes possuam propriedades semelhantes. A questão que se colocava, então, era: “periódico em relação a quê?”. Mendeleev e Meyer pensavam que tal periodicidade fosse em relação ao peso atômico; porém H. G. J. Moseley (1913; 1914) mostrou que ela se dá em função do número atômico (o número de cargas elementares positivas no núcleo).

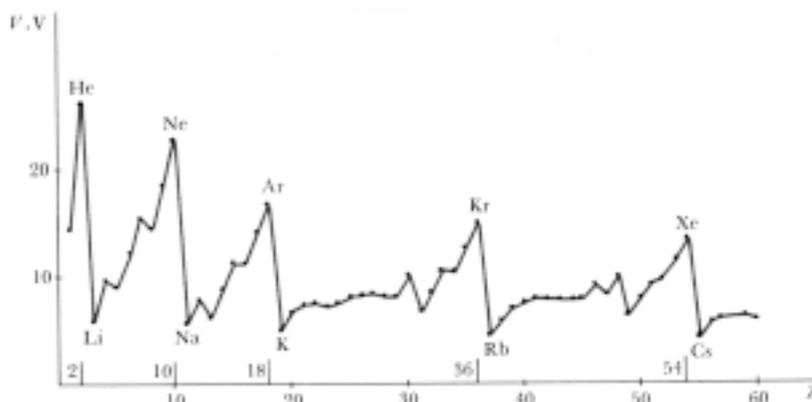


Figura 9. Gráfico dos potenciais de ionização em função do número atômico, mostrando o comportamento periódico.

Por outro lado, como já fora percebido por Bohr desde suas primeiras tentativas de determinar a configuração eletrônica dos átomos,⁷¹ a distribuição dos elétrons também apresenta certos padrões periódicos. A distribuição eletrônica obtida da maneira moderna, empregando-se os quatro números quânticos e o princípio de exclusão, igualmente apresenta uma periodicidade. Ora, é precisamente essa periodicidade estrutural que explica a periodicidade das propriedades químicas dos elementos (por exemplo:

⁷¹ Cf. a Seção 3 acima.

raio atômico, potencial de ionização, afinidade eletrônica, raio iônico etc.), e portanto justifica a estrutura da tabela periódica, que visava capturar justamente essa periodicidade nas propriedades químicas.⁷² No Apêndice 2 deste texto apresenta-se, a título de exemplo, a construção sequencial da configuração eletrônica dos elementos desde o hidrogênio (número atômico 1) até o zircônio (número atômico 54). ●

AGRADECIMENTOS ● Sou grato aos colegas do Projeto Temático “Estudos de Filosofia e História da Ciência” do Departamento de Filosofia da FFLCH-USP, em cujo seminário uma versão preliminar deste texto foi discutida. Agradeço especialmente aos Professores Michel Paty (REHSEIS) e Osvaldo Pessoa Jr. (FFLCH-USP) pelos comentários detalhados. Sou grato também ao Professor Eric Scerri (UCLA) pelo envio de vários trabalhos seus sobre história da teoria quântica e fundamentos da química. Quero ainda registrar aqui meu agradecimento ao Professor Walter Pontuschka (IFUSP) pela assistência com a bibliografia. Uma versão resumida do material exposto neste artigo foi apresentada no III Simpósio Internacional *Principia*, em Florianópolis, SC, 8-11 de setembro de 2003. Finalmente, cabe registrar que a pesquisa aqui descrita foi financiada por uma bolsa de pós-doutoramento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Valter ALNIS BEZERRA

Pesquisador do Projeto Temático

“Estudos de Filosofia e História da Ciência” da FAPESP,

pós-doutorando do Departamento de Filosofia

da Universidade de São Paulo.

bezerra@usp.br

⁷² Cabe lembrar que Mendeleev propôs sua tabela original sem ter ainda conhecimento da estrutura atômica. Já o formato atual da tabela periódica coloca em evidência a estrutura eletrônica dos átomos.

ABSTRACT

In this paper, the first of a series, a historical overview of the conceptual development of the Old Atomic Theory is sketched, ranging from Bohr's first model for atomic structure, in 1913, to the proposal of the exclusion principle by Pauli, in 1925. Initially, arguments are given that aim to establish the validity and the relevance of a study of a research program such as the Old Atomic Theory, and an attempt is made to put that program in context within the framework of quantum theory in general. Next, one discusses topics such as: the structure of atomic spectra, the status of the correspondence principle, Sommerfeld's general quantum condition in terms of phase integrals, the elliptic-relativistic model of the atom, the Bohr-Kramers-Slater theory of radiation, Kramer's theory of dispersion, the concept of spin, the problem of the electronic configuration of atoms, and the structure of the periodic table, among others. An effort is made to present a history that highlights the inter-relations between concepts, and ample reference is made both to the primary sources and to the relevant secondary literature. The historical overview thus developed will serve as a basis for a second, forthcoming paper, in which Imre Lakatos' reading of the Old Atomic Theory will be critically analyzed. Although prepared originally with a view to serving as a reference for the ensuing paper, the present text can also be read in an autonomous way, functioning as a brief (and by no means exhaustive) historical introduction to this important and fascinating period of twentieth century physics.

KEYWORDS • Old atomic theory. Quantum theory. Correspondence principle. Quantization condition. Zeeman effect. Stark effect. Spectral series. BKS theory. Spin. Exclusion principle. Inconsistency. Bohr. Sommerfeld. Kramers. Slater. Pauli. Einstein.

APÊNDICE I

Neste apêndice, iremos refazer em detalhe a dedução da fórmula das séries espectrais efetuada por Bohr na primeira parte de sua trilogia. Para isso será necessário efetuar uma quantidade razoável de cálculos, porém encorajamos o leitor a não se deixar desanimar por esse fato. Em primeiro lugar, trata-se de uma matemática relativamente elementar. Em segundo lugar, a reconstrução detalhada dos passos da derivação é importante por duas razões: (i) permite apreciar as diferenças entre a demonstração original de Bohr e as reexposições modernas; (ii) o mais importante de tudo, permite apreciar de que maneira o princípio de correspondência faz a sua aparição já no documento fundador da ATA.

No modelo de Bohr (1979 [1913a], Parte I, §§1-2), parte-se do fato de que, para um elétron de carga $-e$ e massa m em órbita circular ao redor de um núcleo de carga $+Q$ (ignorando-se explicitamente a questão da radiação emitida pela carga acelerada), valerá a seguinte igualdade: (força centrípeta) = (força de atração coulombiana), ou seja:

$$-mv^2/r = -eQ/r^2.$$

A energia total é dada pela soma das energias cinética e potencial:

$$E_{\text{TOT}} = E_C + E_P = mv^2/2 - eQ/r = eQ/2r - eQ/r = -eQ/2r.$$

Para remover o elétron para uma distância infinita do núcleo, seria preciso fornecer-lhe uma energia $W = -E_{\text{TOT}} = eQ/2r$ (esta é a energia de ligação).

Uma vez que $v = 2\pi\omega r$ (sendo ω a frequência angular orbital), a energia cinética pode ser escrita como

$$E_C = mv^2/2 = m(2\pi)^2\omega^2r^2/2.$$

Como temos uma força central que varia com o inverso do quadrado da distância, vale

$$E_C = 1/2 |E_P|.$$

Mas, uma vez que $E_P = -eQ/r$ e $W = -E_{\text{TOT}} = eQ/2r$, segue-se que $E_P = -2W$. Portanto,

$$E_C = m(2\pi)^2\omega^2r^2/2 = W.$$

Substituindo nessa expressão $r = eQ/2W$, temos:

$$\begin{aligned} m(2\pi)^2\omega^2(eQ)^2/8W^2 = W &\Rightarrow \omega^2 = 8W^3/m(2\pi)^2(eQ)^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow \omega = \sqrt{8W^3}/2\pi\sqrt{m}eQ &\Rightarrow \omega = \sqrt{2}W^{3/2}/\pi\sqrt{m}eQ, \end{aligned}$$

que é a expressão para a frequência angular orbital em termos da energia de ligação W .

Consideremos agora um elétron que é trazido de uma distância muito grande ($r = \infty$) para uma órbita com frequência angular ω . Pressupõe-se que, em $r = \infty$, a frequência inicial do elétron é zero. A energia perdida na ligação desse elétron⁷³ seria emitida, conforme Bohr supôs inicialmente, na forma de n quanta de energia $h\nu$, acompanhando a hipótese de Planck. Bohr considerou razoável supor que $\nu = \omega/2$, uma vez que a frequência orbital passa de 0 para ω (Bohr, 1979 [1913a], p. 100). Então a energia de ligação seria

$$W = nh\omega/2. \tag{8}$$

⁷³ Lembremos que a energia precisaria ser *ganha* para *remover* o elétron (ionizar o átomo).

Substituindo a expressão de ω em termos de W , temos

$$\begin{aligned} W &= (nh/2) (\sqrt{2}/\pi) (W^{3/2} / \sqrt{m} eQ) \Rightarrow 1/\sqrt{W} = (nh/2) (\sqrt{2}/\pi) (1 / \sqrt{m} eQ) \Rightarrow \\ &\Rightarrow W = 2\pi^2 m e^2 Q^2 / n^2 h^2, \end{aligned}$$

que é uma expressão para a energia de ligação W em função de n . Como $\omega = 2W/nh$, obtemos também uma expressão para a frequência orbital em função de n :

$$\omega = 4\pi^2 m e^2 Q^2 / n^3 h^3.$$

Finalmente, como $r = eQ/2W$, da expressão para W obtemos ainda uma expressão para o raio da órbita em função de n :

$$r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m e^2 Q^2.$$

Inserindo agora diferentes valores (inteiros) para n , obtemos diferentes configurações que correspondem a estados estáveis do sistema (ignorando, repetimos, a questão da radiação emitida por uma carga em movimento circular). Notemos que a energia do elétron em órbita é $E = -W = -2\pi^2 m e^2 Q^2 / n^2 h^2$. O estado mais estável será aquele para o qual W for máximo, ou equivalentemente, para o qual E for mínimo, o que ocorre para $n = 1$. De agora em diante, passaremos a falar em termos da energia E . Para $n = 1$, temos $E = -13,6$ eV.

Tomemos, por exemplo, o átomo de hidrogênio, onde $Q = e$, e consideremos uma transição do sistema entre dois estados caracterizados por dois valores distintos de n , digamos n_i e $n_f < n_i$. Esses estados possuem, respectivamente, energias E_i e E_f . Suponhamos que a transição é acompanhada pela emissão de radiação homogênea na forma de um quantum de energia. Esse quantum possuirá frequência

$$\begin{aligned} \nu &= E_i - E_f / h = (-2\pi^2 m e^2 e^2 / n_i^2 h^2 + 2\pi^2 m e^2 e^2 / n_f^2 h^2) / h \Rightarrow \\ &\Rightarrow \nu = (2\pi^2 m e^4 / h^3) (1/n_f^2 - 1/n_i^2). \end{aligned}$$

Esta fórmula engloba as séries espectrais de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett e Pfund, conforme tomemos, respectivamente, $n_f = 1, 2, 3, 4$ ou 5 , sempre com $n_i > n_f$.

Notemos que a derivação de Bohr não está limitada ao átomo de Hidrogênio, para o qual $Q = e$, mas é capaz de produzir a fórmula mais geral

$$\nu = (2\pi^2 m Z^2 e^4 / h^3) (1/n_f^2 - 1/n_i^2),$$

que se aplica a outros átomos de um elétron, com cargas Q iguais a Ze (onde Z , inteiro, é o número atômico). Dessa forma, a fórmula se aplica, por exemplo, às séries espectrais de íons como o He^+ e o Li^{++} .

É importante notar que a derivação original de Bohr *não* emprega a condição de quantização do momento angular $L = mvr = nh/2\pi$, ao contrário do que comumente acontece nas exposições presentes nos livros-texto modernos (cf. Semat, 1966, p. 629-31; Tipler, 1981, p. 122-6; Eisberg & Resnick, 1979, p. 139-42). No artigo original de Bohr (1979) [1913a], o princípio da quantização do momento angular só é mencionado no final do § 3 da Parte I, e somente é invocado enquanto *hipótese* quando se passa a considerar sistemas atômicos com muitos elétrons dispostos em anel, a partir do § 5 da Parte I, e ao longo de toda a Parte II – para finalmente ser listado como um *postulado* fundamental do trabalho nas Notas Finais da Parte III.

Voltemos, porém, à hipótese $W = nh\omega/2$ mencionada anteriormente, eq. (8). Uma análise mais atenta mostra que, tão logo o primeiro dos n quanta é emitido, a frequência orbital *já é alterada*. Por isso, é melhor supor a emissão de apenas um quantum de frequência $n\nu/2$ em vez de n quanta de frequência $\nu/2$. Além do mais, o argumento em prol da conjectura $\nu = \omega/2$ parece pouco sólido. Pode-se chegar à hipótese (8) por um outro caminho, e é essa tarefa que Bohr ataca a seguir (1979 [1913a], Parte I, §3). A derivação é especialmente interessante pelo fato de envolver o *princípio de correspondência*. Trata-se de um uso pioneiro deste princípio, que viria a se tornar cada vez mais importante para Bohr (e para a ATA em geral) com o passar dos anos.⁷⁴

Em vez de (8), podemos supor apenas que

$$W = f(n)h\omega, \quad (9)$$

sem pressupor nada, por ora, acerca da forma de $f(n)$. Nesse caso, rederivando as expressões para W em função de n e para ω em função de n (lembrando que $\omega = W/f(n)h$),

$$\text{em vez de } W = 2\pi^2me^2Q^2 / n^2h^2, \text{ temos } W = \pi^2me^2Q^2 / 2h^2f^2(n);$$

$$\text{em vez de } \omega = 4\pi^2me^2Q^2 / n^3h^3, \text{ temos } \omega = \pi^2me^2Q^2 / 2h^3f^3(n).$$

Disto podemos tirar uma “fórmula de Balmer genérica”,

$$\nu = (\pi^2me^2Q^2 / 2h^3) (1/f^2(n_i) - 1/f^2(n_f)).$$

⁷⁴ Sobre o princípio de correspondência, ver a Seção 5 deste texto.

Examinando a lei empírica da série de Balmer, $\nu = (2\pi^2me^4/h^3) (1/2^2 - 1/n^2)$, que já era conhecida, nota-se que os denominadores são quadrados de números inteiros. Para que a nossa fórmula tenha a forma correta, conclui-se que é preciso que $f(n)$ tenha a forma $f(n) = Kn$, onde K é uma constante. (É interessante notar que o uso da hipótese mais geral (9) tem um “preço epistêmico”, que é a necessidade de levar em consideração, dentro do argumento, a forma de uma lei empírica.) Desse modo, ficamos com

$$\nu = (\pi^2me^2Q^2 / 2h^3) (1/K^2n_f^2 - 1/K^2n_i^2).$$

Consideremos agora uma transição do estado $n = N$ para o estado $n = N-1$. Temos

$$\nu = (\pi^2me^2Q^2 / 2h^3K^2) [(2N-1) / N^2(N-1)^2],$$

que é a frequência da radiação emitida na transição, ao passo que a frequência orbital do elétron é

$$\omega_N = \pi^2me^2Q^2 / 2K^3N^3h^3.$$

Bohr supõe (e essa é a suposição crucial do princípio de correspondência) que, para $N \rightarrow \infty$, devemos ter $\nu \rightarrow \omega_N$ (isto é, a frequência de emissão deve se aproximar da frequência angular), ou seja,

$$\nu / \omega_N \rightarrow 1.$$

Substituindo as expressões acima, temos que, para $N \rightarrow \infty$, deve valer

$$[(2N-1) / N^2(N-1)^2] / [1 / KN^3] \rightarrow 1,$$

ou, simplificando,

$$2KN^2 / N^2 \rightarrow 1 \Rightarrow K = 1/2,$$

de forma que recuperamos a hipótese (8), ou seja, $W = nh\omega/2$, e a derivação da fórmula geral para as séries espectrais pode ser retomada normalmente a partir desse ponto. Como se vê, o princípio de correspondência já acompanhou Bohr desde o seu primeiro trabalho importante.

APÊNDICE 2

Neste apêndice, iremos construir seqüencialmente a distribuição eletrônica dos átomos do hidrogênio ($Z=1$) até o xenônio ($Z=54$), utilizando os quatro números quânticos modernos e o princípio de exclusão. Embora ocasionalmente empreguemos notação atual, todos os conceitos necessários para tal construção já estavam disponíveis em 1925. Utilizaremos o conjunto de números quânticos $\{n, l, m, m_s\}$, todos inteiros, com exceção de m_s , uma vez que, para o elétron, $s = 1/2$. Esses números quânticos podem assumir valores nas seguintes faixas:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \\ m_s &= -1/2, +1/2 \end{aligned}$$

As camadas eletrônicas são caracterizadas pelo número quântico n , sendo que os valores de $n = 1, 2, 3, \dots$ são denotados tradicionalmente pelas letras K, L, M, ... As subcamadas⁷⁵ são caracterizadas pelo par de números nl , onde os valores de $l = 0, 1, 2, 3$ são denotados tradicionalmente pelas letras s, p, d, f (ao se fazer referência às subcamadas, a camada é indicada pelo número n em vez da letra associada).

O primeiro elétron alocado deve ter a energia mais baixa, e portanto deve ser caracterizado pela primeira combinação de números quânticos capaz de produzir essa energia mínima. Este é o elétron único do átomo de hidrogênio ($Z=1$, símbolo H) no estado fundamental, com números quânticos $(1, 0, 0, -1/2)$, estando na subcamada $1s$. O segundo elétron alocado estará ainda na subcamada $1s$, e terá números quânticos $(1, 0, 0, +1/2)$. (A atribuição de $+1/2$ ou $-1/2$ ao elétron do hidrogênio é apenas convencional). O átomo com esses dois elétrons será o hélio ($Z=2$, símbolo He), que preenche completamente a subcamada $1s$. O próximo elétron alocado não pode mais ter os três primeiros números quânticos iguais respectivamente a $1, 0$ e 0 , pois isso implicaria forçosamente a repetição de um dos valores do quarto número quântico, o que é proibido pelo princípio de exclusão. Assim, é preciso incrementar algum dos três primei-

⁷⁵ Evitamos aqui o emprego do termo “orbital”, que constituiria um anacronismo, uma vez que a noção de orbital (i.e. a “nuvem” eletrônica correspondente à região onde a probabilidade de encontrar o elétron é máxima, conceito familiar aos químicos que estudam a estrutura molecular) pertence, na realidade, à mecânica quântica moderna (ver p. ex. Tipler, 1981, Seção 8.2). Preferimos o termo “subcamada”, que é compatível com os conceitos pré-quânticos próprios à ATA.

ros números quânticos. Mantendo $n = 1$, não é mais possível incrementar l , portanto a primeira camada eletrônica (K) é considerada *fechada*. O elemento que fecha a primeira camada, o hélio, é um dos chamados “gases nobres”, e é quimicamente inerte (i.e. pouco reativo).

Fechada a primeira camada eletrônica, a única possibilidade que resta é incrementar o próprio n , subindo para uma nova camada. Com $n = 2$ (camada L), podemos ter $l = 0$ (subcamada $2s$) ou 1 (subcamada $2p$). Primeiramente, são alocados elétrons para $l = 0$, uma vez que estes terão energia menor que os de $l = 1$. Para $l = 0$, somente podemos ter $m = 0$ e $m_s = -1/2$ ou $+1/2$. O princípio de exclusão proíbe qualquer repetição. O terceiro elétron (que forma o lítio, $Z=3$, símbolo Li) terá os números quânticos $(2, 0, 0, -1/2)$, ao passo que o quarto elétron (que forma o berílio, $Z=4$, símbolo Be) terá os números quânticos $(2, 0, 0, +1/2)$. Isso preenche a subcamada $2s$, mas a segunda camada eletrônica ainda não está fechada, já que resta a subcamada $2p$. O lítio é um elemento altamente reativo, com propensão a *perder* um elétron (formando assim um íon Li^+) de forma a restaurar a configuração eletrônica fechada do hélio.

Para $n = 2$ e $l = 1$ temos um número maior de possibilidades, pois m pode assumir os valores $-1, 0$ e $+1$, e para cada um desses valores podemos ter $m_s = -1/2$ ou $+1/2$. Isso dá ao todo seis conjuntos diferentes de números quânticos, caracterizando do quinto ao décimo elétrons: $(2, 1, -1, -1/2)$; $(2, 1, -1, +1/2)$; $(2, 1, 0, -1/2)$; $(2, 1, 0, +1/2)$; $(2, 1, +1, -1/2)$; $(2, 1, +1, +1/2)$. Assim se formam sucessivamente os elementos boro ($Z=5$, símbolo B), carbono ($Z=6$, símbolo C), nitrogênio ($Z=7$, símbolo N), oxigênio ($Z=8$, símbolo O), flúor ($Z=9$, símbolo F) e neônio ($Z=10$, símbolo Ne). O flúor é um elemento altamente reativo, porém ao contrário do lítio, ele possui propensão a *ganhar* um elétron, formando um íon F^- , de modo a completar a segunda camada eletrônica e atingir a configuração eletrônica fechada do neônio, um dos gases nobres, que é pouco reativo assim como o hélio. Com o neônio se preenche a subcamada $2p$. Com isso também fica preenchida a segunda camada eletrônica, uma vez que, pelo princípio de exclusão, não podemos ter mais elétrons em $2p$, nem é admissível ter $n = 2$ e $l = 2$.

O próximo elétron a ser alocado deve pertencer à próxima camada eletrônica (M), caracterizada por $n = 3$, e que comporta três subcamadas: $3s, 3p, 3d$, correspondendo a $l = 0, 1, 2$. A subcamada $3s$ ($n = 3, l = 0$) comporta dois conjuntos diferentes de números quânticos: $(3, 0, 0, -1/2)$ e $(3, 0, 0, +1/2)$, correspondendo ao 11º elétron (que forma o sódio, símbolo Na, elemento que facilmente perde um elétron, formando o íon Na^+) e ao 12º elétron (que forma o magnésio, símbolo Mg). A subcamada $3p$ ($n = 3, l = 1$) comporta seis conjuntos diferentes de números quânticos: $(3, 1, -1, -1/2)$; $(3, 1, -1, +1/2)$; $(3, 1, 0, -1/2)$; $(3, 1, 0, +1/2)$; $(3, 1, +1, -1/2)$; $(3, 1, +1, +1/2)$. Isso forma sucessivamente os elementos alumínio ($Z=13$, símbolo Al), silício ($Z=14$, símbolo Si), fósforo ($Z=15$, símbolo P), enxofre ($Z=16$, símbolo S), cloro ($Z=17$, símbolo Cl) e argônio ($Z=18$, sím-

bolo A).⁷⁶ O cloro é altamente reativo, com facilidade para ganhar um elétron (formando o íon Cl^-), ao passo que o argônio é um gás nobre, quimicamente inerte. Com o argônio se completa a subcamada $3p$, mas a terceira camada ainda não está fechada, pois resta a subcamada $3d$. Neste ponto, porém, manifesta-se uma propriedade extremamente interessante, que discutiremos a seguir.

À primeira vista, o próximo elétron (o 19° , que forma o potássio) deveria inaugurar a subcamada $3d$ ($n = 3, l = 2$). Porém não é isso o que ocorre: o potássio ($Z=19$, símbolo K) e o cálcio ($Z=20$, símbolo Ca) são formados alocando respectivamente o 19° e o 20° elétrons na subcamada $4s$ ($n = 4, l = 0$). Isso ocorre devido ao chamado *defeito quântico*, que é maior para um elétron na subcamada $4s$ do que para um na subcamada $3d$. O defeito quântico está ligado à excentricidade das órbitas elípticas dos elétrons. Lembrando o que vimos durante a discussão do modelo de Sommerfeld,⁷⁷ para um dado n , a órbita com *maior* excentricidade será aquela que possuir *menor* valor de l . No caso de uma órbita muito excêntrica (como a $4s$), o elétron penetra significativamente dentro do “caroço” formado pelos outros elétrons que circundam o núcleo, e assim fica sujeito a uma carga efetiva (positiva) maior do que a carga sentida por um elétron que permanecesse longe do núcleo. O elétron em questão terá, portanto, um “número quântico efetivo” menor do que o número quântico nominal, e assim poderá ter uma energia menor do que um elétron pertencente a uma camada eletrônica inferior. O elétron da camada inferior possuiria neste caso uma combinação de números quânticos que lhe dão uma excentricidade e um defeito quântico menores, e assim uma energia maior. (Para uma discussão quantitativa do defeito quântico, ver Ter Haar, 1967, p. 52-4.)

Desse modo, após o fechamento da subcamada $3p$, os dois elétrons seguintes preenchem a subcamada $4s$ (já dentro da camada N), com números quânticos $(4, 0, 0, -1/2)$ e $(4, 0, 0, +1/2)$, formando o potássio e o cálcio. Em seguida, volta-se a preencher a subcamada $3d$ (novamente dentro da camada M). Com $n = 3$ e $l = 2$, esta subcamada admite $2(2l + 1) = 10$ elétrons com números quânticos distintos. O preenchimento continua ao longo da série de elementos escândio ($Z=21$, símbolo Sc), titânio ($Z=22$, símbolo Ti), vanádio ($Z=23$, símbolo V), cromo ($Z=24$, símbolo Cr), manganês ($Z=25$, símbolo Mn), ferro ($Z=26$, símbolo Fe), cobalto ($Z=27$, símbolo Co), níquel ($Z=28$, símbolo Ni), cobre ($Z=29$, símbolo Cu) e zinco ($Z=30$, símbolo Zn), até que se tenha 10 elétrons na subcamada $3d$ e 2 elétrons na subcamada $4s$.

⁷⁶ Notemos que os elementos da seqüência Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, A (que formam o terceiro período da tabela periódica) possuem propriedades químicas bastante semelhantes, respectivamente, aos elementos Li, Be, B, C, N, O, F, Ne (que formam o segundo período da tabela). Esta é uma indicação (entre muitas outras) de que as configurações eletrônicas estão por trás das regularidades existentes na tabela periódica.

⁷⁷ Cf. a Seção 4 deste texto.

Duas inversões devem ser destacadas dentro dessa seqüência. Em primeiro lugar, após o vanádio, que possui 3 elétrons na subcamada $3d$ (abreviadamente $3d^3$) e 2 elétrons na subcamada $4s$ (abreviadamente $4s^2$), o elemento seguinte, o cromo, não possui $3d^4$ e $4s^2$, como seria de se esperar, mas sim $3d^5$ e $4s^1$. Segue-se a ele o manganês, com $3d^5$ e $4s^2$, e os outros elementos retomam a progressão com aumento do número de elétrons em $3d$. Em segundo lugar, temos que após o níquel, com $3d^8$ e $4s^2$, segue-se o cobre, não com $3d^9$ e $4s^2$, como pareceria natural, mas sim com $3d^{10}$ e $4s^1$, para em seguida vir o zinco, com $3d^{10}$ e $4s^2$.

Preenchidas as subcamadas $3d$ e $4s$, segue-se o preenchimento da subcamada $4p$ (dentro da camada N), que comporta 6 elétrons, indo do gálio ($Z=31$, símbolo Ga) até o criptônio ($Z=36$, símbolo Kr). Nova inversão ocorre nos elementos rubídio ($Z=37$, símbolo Rb) e estrôncio ($Z=38$, símbolo Sr) que, em vez de começarem a preencher a subcamada $4d$, começam pela subcamada $5s$. (Vale dizer, a camada O [$n = 5$] começa a ser preenchida muito antes de a camada N [$n = 4$] estar fechada.) Com a subcamada $5s$ completa (2 elétrons), retoma-se o preenchimento da subcamada $4d$. Os dois primeiros elétrons são alocados, formando o ítrio ($Z=39$, símbolo Y, final da configuração $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$) e o zircônio ($Z=40$, símbolo Zr, final da configuração $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$). Nesse ponto, a subcamada $5s$ volta a ter *um* elétron, de modo que o próximo elemento, o nióbio ($Z=41$, símbolo Nb) tem configuração terminando com $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$. Com a subcamada $5s$ ocupada por um único elétron, o preenchimento da subcamada $4d$ prossegue de 5 até 8 elétrons, formando sucessivamente o molibdênio ($Z=42$, símbolo Mo), o tecnécio ($Z=43$, símbolo Tc), o rutênio ($Z=44$, símbolo Ru) e o ródio ($Z=45$, símbolo Rh). Nesse ponto a subcamada $5s$ volta a ficar *vazia* (zero elétrons!), fazendo com que o paládio ($Z=46$, símbolo Pd) tenha configuração $4s^2 4p^6 4d^{10}$. Em seguida, a subcamada $5s$ volta a ser preenchida com dois elétrons, formando a prata ($Z=47$, símbolo Ag) e o cádmio ($Z=48$, símbolo Cd). A partir daí, passa a ser preenchida a subcamada $5p$ (lembramos que, a esta altura, a subcamada $4d$ está completa com 10 elétrons e a subcamada $5s$ completa com 2 elétrons, mas a subcamada $4f$ ainda nem começou a ser preenchida). Colocando-se de 1 a 5 elétrons na subcamada $5p$ temos, sucessivamente, o índio ($Z=49$, símbolo In), o estanho ($Z=50$, símbolo Sn), o antimônio ($Z=51$, símbolo Sb), o telúrio ($Z=52$, símbolo Te) e o iodo ($Z=53$, símbolo I). Quando a subcamada $5p$ atinge 6 elétrons, chegamos ao gás nobre xenônio ($Z=54$, símbolo Xe), cuja configuração eletrônica termina em $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. A formação dos outros elementos continua a partir daí, com o preenchimento de novas subcamadas (e também com ocasionais inversões no preenchimento).

A aplicabilidade desse processo de construção seqüencial das camadas e subcamadas eletrônicas depende da validade de um *Aufbauprinzip* (princípio de construção), proposto inicialmente por Pauli (1967 [1925], Seção 1). Afinal, poder-se-ia perguntar,

por que se deveria esperar que números quânticos que foram introduzidos inicialmente para uma situação monoelétrica devesses ser aplicáveis, do mesmo modo (exceto pelo detalhe relativo ao defeito quântico), a elétrons que fazem parte de uma configuração multieletrônica? O princípio de construção afirma que isso é possível porque a construção seqüencial da eletrosfera é um processo *adiabático*. Desse modo, os números quânticos já atribuídos aos elétrons permanecem inalterados quando novos elétrons são agregados ao sistema. Esse princípio viria posteriormente a receber uma justificação teórica no contexto da MQ ondulatória moderna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEZERRA, V. A. “*Schola quantorum*: progresso, racionalidade e inconsistência na antiga teoria atômica. Parte II: crítica à leitura lakatosiana”. *Scientiae Studia*, no prelo.
- BOHR, N. “On the constitution of atoms and molecules”. *Philosophical Magazine*, 26, 1913a, p. 1-25, 476-502, 857-75. (Fac-símile in: _____. *Collected works*. Vol. II. *Work on atomic physics (1912-1917)*. Amsterdam, North-Holland, 1981, p. 159-233.)
- _____. “On the constitution of atoms and molecules. Part I”. In: TER HAAR, D. (ed.). *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon, 1967 [1913a], p. 132-59.
- _____. *Sobre a constituição de átomos e moléculas*. Introd. de L. Rosenfeld. Trad. de E. Namorado. Lisboa, Gulbenkian, 1979 [1913a].
- _____. “On the spectra of helium and hydrogen”. *Nature*, 92, 1913b, p. 231-2.
- _____. “On the series spectrum of hydrogen and the structure of the atom”. *Philosophical Magazine*, 29, 1915, p. 332-5.
- _____. “On the quantum theory of line-spectra”. *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Skrifter. Naturvidenskabelig og Matematisk Afdeling (København)*, 8. Række, IV, 1, 1918, p. 1-118. (Fac-símile in: _____. *Collected works*. Vol. III. *The correspondence principle (1918-1923)*. Amsterdam, North-Holland, 1976, p. 65-184.)
- _____. “On the quantum theory of line-spectra. Introduction and Part I”. In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1918], p. 95-137.
- _____. “Seven lectures on the theory of atomic structure”. (Conferências não publicadas, originalmente proferidas em Göttingen, 1922.) In: _____. *Collected works*. Vol. IV. *The periodic system (1920-1923)*. Amsterdam, North-Holland, 1977 [1922], p. 341-419.
- _____. *Collected works*. Vol. III. *The correspondence principle (1918-1923)*. Ed. de J. R. Nielsen. Amsterdam, North-Holland, 1976.
- _____. *Collected works*. Vol. IV. *The periodic system (1920-1923)*. Ed. de J. R. Nielsen. Amsterdam, North-Holland, 1977.
- _____. *Collected works*. Vol. II. *Work on atomic physics (1912-1917)*. Ed. de U. Hoyer. Amsterdam, North-Holland, 1981.
- BOHR, N.; KRAMERS, H. A. & SLATER, J. C. “The quantum theory of radiation”. In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1924], p. 159-76.
- BORN, M. “Quantum mechanics”. In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1924], p. 181-98.

- BROWN, L. M. & HODDESON, L. (eds.). *The birth of particle physics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1983.
- CHENG, D. C. & O'NEILL, G. K. *Elementary particle physics: an introduction*. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1979.
- D'ABRO, A. *The rise of the new physics: its mathematical and physical theories*. Vol. II. 2ª ed. Nova Iorque, Dover, 1951.
- DARWIN, C. G. "A quantum theory of optical dispersion". *Nature*, 110, 1922, p. 841-2.
- DIRAC, P. A. M. "The origin of quantum field theory". In: BROWN, L. M. & HODDESON, L. (eds.). *The birth of particle physics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1983, p. 39-55.
- EHRENFEST, P. "Adiabatic invariants and the theory of quanta". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1917], p. 79-93.
- EISBERG, R. & RESNICK, R. *Física quântica*. Rio de Janeiro, Campus, 1979.
- EINSTEIN, A. "On the quantum theory of radiation". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1917], p. 63-77.
- HEISENBERG, W. "Quantum-theoretical reinterpretation of kinematic and mechanical relations". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1925], p. 261-76.
- JAMMER, M. *The conceptual development of quantum mechanics*. Nova Iorque, McGraw-Hill, 1966.
- KRAMERS, H. A. "Intensities of spectral lines - On the application of the quantum theory to the problem of the relative intensities of the components of the fine structure and of the Stark effect of these lines of the hydrogen spectra". *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Skrifter. Naturvidenskabelig og Matematisk Afdeling (København)*, 8. Raekke, 6, 3, 1919, p. 284-386. (Fac-simile in: _____. *Collected scientific papers*. Amsterdam, North-Holland, 1956 [1919], p. 5-108.)
- _____. "The law of dispersion and Bohr's theory of spectra". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967a [1924a], p. 177-80.
- _____. "The quantum theory of dispersion". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967b [1924b], p. 199-201.
- _____. *Collected scientific papers*. Ed. de H. B. G. Casimir. Amsterdam, North-Holland, 1956.
- KRAMERS, H. A. & HEISENBERG, W. "On the dispersion of radiation by atoms". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1925], p. 223-52.
- KUHN, T. S. *Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894-1912*. Chicago, University of Chicago Press, 1978.
- KUHN, W. "On the total intensity of absorption lines emanating from a given state". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1925], p. 253-7.
- LADENBURG, R. "The quantum-theoretical interpretation of the number of dispersion electrons". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1921], p. 139-57.
- LAKATOS, I. "Falsification and the methodology of scientific research programmes". In: _____. *Philosophical papers*. Vol. I. Cambridge, Cambridge University Press, 1978, p. 8-101.
- _____. *Philosophical papers*. Vol. I. Ed. de J. Worrall & G. Currie. Cambridge, Cambridge University Press, 1978.
- LÉVY-LEBLOND, J.-M. "The pedagogical role and epistemological significance of group theory in quantum mechanics". *Rivista del Nuovo Cimento*, 4, 1, 1974, p. 99-143.
- LORENTZ, H. A. *The theory of electrons*. 2ª ed. Nova Iorque, Dover, 1952 [1909].
- MEHRA, J. & RECHENBERG, H. *The historical development of quantum theory*. Vol. I. Part I. *The quantum theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: its foundation and the rise of its difficulties, 1900-1925*. Nova Iorque, Springer, 1982a.

- _____. *The historical development of quantum theory*. Vol. I. Part II. *The quantum theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: its foundation and the rise of its difficulties, 1900-1925*. Nova Iorque, Springer, 1982b.
- MENDELEEV, D. I. "On the relationship of the properties of the elements to their atomic weights". *Zeitschrift für Chemie*, 12, 1869, p. 405-6. Trad. de C. Giunta. URL: <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/mendelev.html>, obtido em 31/12/2003.
- _____. "The periodic law of the chemical elements". *Journal of the Chemical Society*, 55, 1889, p. 634-56. URL: <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/mendel.html>, obtido em 31/12/2003.
- MOSELEY, H. G. J. "The high frequency spectra of the elements". *Philosophical Magazine*, 26, 1913, p. 1024-34. URL: <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/Chem-History/Moseley-article.html>, obtido em 08/01/2004.
- _____. "The high frequency spectra of the elements. Part II". *Philosophical Magazine*, 27, 1914, p. 703-13. URL: <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/Chem-History/Moseley-article.html>, obtido em 08/01/2004.
- NIELSEN, J. R. "Introduction". In: BOHR, N. *Collected works*. Vol. III. *The correspondence principle (1918-1923)*. Amsterdam, North-Holland, 1976, p. 3-46.
- PAULI, W. "On the connexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra". In: TER HAAR, D. (ed.). *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon, 1967 [1925], p. 184-203.
- _____. "The connection between spin and statistics". *Physical Review*, 58, 1940, p. 716-22.
- POPPER, K. R. *O universo aberto: argumentos a favor do indeterminismo*. (2º volume do pós-escrito à *Lógica da descoberta científica*.) Org. de W. W. Bartley III. Trad. de N. F. da Fonseca. Lisboa, Dom Quixote, 1988.
- RADDER, H. "An immanent criticism of Lakatos' account of the 'degenerating phase' of Bohr's atomic theory". *Zeitschrift für allgemeine Wissenschaftstheorie*, 13, 1, 1982, p. 99-109.
- _____. "Heuristics and the generalized correspondence principle". *British Journal for the Philosophy of Science*, 42, 1991, p. 195-226.
- SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics - Revised edition*. Ed. de S. F. Tuan. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1994.
- SCERRI, E. "Prediction of the nature of Hafnium from chemistry, Bohr's theory and quantum theory". *Annals of Science*, 51, 1994, p. 137-50.
- _____. "Popper's naturalized approach to the reduction of chemistry". *International Studies in the Philosophy of Science*, 12, 1, 1998, p. 33-44.
- SEMAT, H. *Fundamentals of physics*. 4ª ed. Nova Iorque, Holt, Rinehart and Winston, 1966.
- SLATER, J. C. "Radiation and atoms". *Nature*, 113, 1924, p. 307-8.
- SOMMERFELD, A. *Atomic structure and spectral lines*. 3ª ed. Trad. de H. L. Brose. Londres, Methuen, 1928.
- _____. *Atomic structure and spectral lines*. Vol. I. 5ª ed. Trad. de H. L. Brose. Nova Iorque, E. P. Dutton, 1931.
- TER HAAR, D. "Part I". In: _____. (ed.). *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon, 1967, p. 3-75.
- _____. (ed.). *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon, 1967.
- TIPLER, P. A. *Física moderna*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981.
- VAN DER WAERDEN, B. L. "Introduction". In: _____. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967, p. 1-59.
- _____. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967.
- VAN VLECK, J. H. "The absorption of radiation by multiple periodic orbits, and its relation to the correspondence principle and the Rayleigh-Jeans law. Part I. Some extensions of the correspondence principle". In: VAN DER WAERDEN, B. L. (ed.). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam, North-Holland, 1967 [1924], p. 203-22.

WHITTAKER, E. *A history of the theories of aether and electricity. The classical theories*. Nova Iorque, Humanities Press, 1973a.

_____. *A history of the theories of aether and electricity. The modern theories, 1900-1926*. Nova Iorque, Humanities Press, 1973b.