

O modelo atômico de Bohr e o início da mecânica quântica

Alan M. Velasquez-Toribio

Universidade Federal do Espírito Santo

Resumo

Neste artigo apresentamos de forma resumida o modelo de Bohr com seus principais desenvolvimentos e a importância deste modelo para o início da mecânica quântica. Consideramos o contexto no qual a teoria de Bohr é desenvolvida e seu grande sucesso para explicar a estrutura da matéria. Discutimos sua generalização mediante a introdução das regras de quantização e a relevância do princípio de correspondência. Mostramos como o problema da interação entre átomos e a radiação eletromagnética levaram a teoria de Bohr a atingir seus limites. Também, brevemente, apresentamos a teoria *BKS* (Bohr-Kramers-Slater) com a qual ficam evidentes as inconsistências da teoria. No entanto, destacamos que a teoria de Bohr proporcionou a Heisenberg as ferramentas necessárias para formular o primeiro artigo sobre mecânica quântica.

Abstract

In this article we briefly present the Bohr model with its main developments and the importance of this model for the beginning of quantum mechanics. We consider the context in which Bohr's theory is developed and its great success in explaining the structure of matter. We discuss its generalization through the introduction of quantization rules and the importance of the correspondence principle. We show how the problem of the interaction between atoms and electromagnetic radiation pushed Bohr's theory to reach its limits. We also briefly show the *BKS* theory (Bohr-Kramers-Slater) with which the inconsistencies of the theory are also evident. However, we emphasize that Bohr's theory provides Heisenberg with the tools to formulate the first paper on quantum mechanics.

Palavras-chave: átomo, modelo de Bohr, regras de quantização, princípio de correspondência.

Keywords: atom, Bohr model, quantization rules, correspondence principle.

DOI: [10.47456/Cad.Astro.v3n1.35812](https://doi.org/10.47456/Cad.Astro.v3n1.35812)

1 Introdução

Considerar a matéria como composta de átomos é uma ideia que começa na filosofia da Grécia antiga, desde aproximadamente o século V a.C. Especificamente com a proposta de Leucipo e principalmente de seu discípulo Demócrito de Abdera. Na doutrina de Demócrito o cosmos é formado por átomos, os quais são elementos fundamentais, indivisíveis e indestrutíveis que se distinguem entre si por suas características geométricas. Estes átomos imutáveis ao agregar-se ou desagregar-se produzem as diferentes estruturas do Universo.

Por outro lado, estas ideias atomistas foram fortemente criticadas pelos dois maiores filósofos da Antiguidade: Platão e Aristóteles [1]. Isto contribuiu para que inicialmente esta linha de pensamento tivesse poucos adeptos. No entanto, ainda na Antiguidade, as ideias atomistas encontraram eco na filosofia de Epicuro [2]. Em sua

obra "Cartas a Heródoto", ele defende a ideia dos átomos, os quais podem percorrer distâncias infinitas. Portanto, podem se agregar em infinitos lugares para formar mundos infinitos. Epicuro defende a ideia de mundos infinitos assim como Demócrito. Outro adepto ao atomismo, na Antiguidade, foi o poeta latino Lucrécio, que em seu poema "De rerum natura" [3] assumiu as ideias atomistas para explicar a estrutura do Universo.

Posteriormente, na Idade Média, a doutrina atomista ressurgiu nas discussões de pensadores independentes como o árabe Al-Ghazali e em diversos pensadores do Kalam árabe [4].¹ Também no ocidente, no século XIV, as ideias atomistas foram cultivadas pelo pensador cético escolástico Nicholas de Autrecourt. Em geral, na Idade Média ocidental, as ideias do átomo foram usadas

¹Kalam significa "discurso" e se refere ao estudo teológico usando as ferramentas da dialética, seria algo como a filosofia natural islâmica.

para discutir diversas questões sobre o espaço, tempo, vácuo, causalidade, etc. No entanto, as discussões foram qualitativas e não se fizeram progressos significativos com respeito à proposta original de Demócrito.

Dessa forma, as ideias atomistas chegaram com maior vigor ao ocidente. Pierre Gassendi é um dos melhores representantes do atomismo no século XVII. Por exemplo, na sua obra "Syntagma philosophiae Epicuri" [5] desenvolveu uma visão sobre a natureza fundamentada na filosofia epicurista, mas tentando conciliar conceitos sobre o átomo com a filosofia cristã. Contudo, sua abordagem foi fortemente discursiva sem considerar experimentos ou fundamentação matemática.

Por outro lado, Robert Boyle, em meados da década de 1650, começa seus experimentos sobre a elasticidade do ar tendo como base os experimentos de Torricelli e Pascal. Boyle, em conjunto com Robert Hooke, constrói e realiza experimentos com uma bomba de vácuo. Como produto destes experimentos, Boyle enuncia um importante resultado: para um dado gás sua pressão é inversamente proporcional a seu volume. Esta lei atualmente é conhecida como lei de Boyle-Mariotte² e foi fundamental para estimular ideias atomistas sobre a estrutura da matéria. Especificamente, Boyle era partidário da teoria corpuscular da matéria, uma espécie de teoria atômica.

Posteriormente, Boyle em seu trabalho "Ensaio do Nitro" [6], de 1660, mostra como uma substância pode ser decomposta e depois reintegrada misturando adequadamente suas componentes. Dessa forma, Boyle desconstrói o pensamento aristotélico e dá fundamentos experimentais à teoria corpuscular. Em seu famoso livro o "Químico cético" [7], de 1661, Boyle novamente apresenta críticas sobre a teoria dos elementos de Aristóteles e Paracelso, e para isso utiliza o personagem Carneades, defensor das ideias corpusculares da matéria. Nesta obra, Boyle, insiste que deve-se evitar introduzir discussões metafísicas na ciência. Boyle, defende a experiência como base da ciência. Neste sentido, se aproxima das ideias propostas por Bacon.

Também no século XVII, Isaac Newton, com seu livro "Philosophiae naturalis principia mathematica" [8], coloca as bases da mecânica e permite a construção de uma filosofia mecani-

cista. Newton não é exatamente um atomista, mas sim, assume a ideia corpuscular. Em seu livro "Optica" considerou que a radiação luminosa é constituída por partículas.

Neste contexto, Bernoulli em 1738 publica seu livro Hidrodinâmica no qual utiliza as leis de Newton para os fluidos. Particularmente, no capítulo X, Bernoulli apresenta o primeiro modelo cinético de um gás. Ele deriva a pressão de um gás usando a hipótese de que o mesmo é composto de pequenos átomos colidindo contra as paredes do recipiente, de tal forma, que a soma das colisões dariam origem ao conceito de pressão.

No século XVIII, a metodologia científica é desenvolvida tendo como base os resultados experimentais. Em torno de 1797, o químico francês Proust, trabalhando sobre a base das experiências de Lavoisier, estabelece a lei das proporções constantes ou definidas. Esta lei implica que para formar uma dada substância um elemento se mistura com outro elemento numa proporção constante, por exemplo, para formar água usamos 2 gramas de hidrogênio com 16 gramas de oxigênio ou 4 gramas de hidrogênio com 32 gramas de oxigênio, etc. Isto é, sempre na proporção constante de 1/8 em massa (lei de Proust).

No entanto, a teoria atômica, de fato, começa a se transformar numa teoria empírica devido ao trabalho de J. Dalton, especificamente, pelo seu influente livro "Um novo sistema de filosofia química" [9], publicado em 1808. Dalton publica a primeira tabela de pesos atômicos e desenvolve uma nomenclatura em forma de desenhos para os átomos.³ Dalton, considerou que os elementos se misturam quimicamente para formar o que ele chamou de átomos compostos, os quais atualmente chamamos de moléculas. Também considerou que átomos de um mesmo elemento não formariam átomos compostos. Assim, ele considerou, por exemplo, que moléculas como H_2 não poderiam se formar. Devido a esta hipótese, Dalton, considerou que a água tinha a fórmula HO no lugar de H_2O . Ele também propôs a chamada lei das proporções múltiplas generalizando a lei de Proust. Também, de seus experimentos, chegou a concluir que a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões de cada gás, como se fossem os únicos gases presentes, isto é, a cha-

³Alternativamente à notação de Dalton o químico sueco Berzelius propôs que os elementos sejam representados por uma letra maiúscula ou no caso de precisar usar duas letras a primeira maiúscula e a segunda minúscula

²Independentemente, na França, Mariotte chega a resultados similares.

mada lei das pressões parciais.

Outra contribuição fundamental é a lei das relações simples de Gay-Lussac publicada no *Mémoires de la Société d'Arcueil* em 1808, onde propôs: "que as combinações entre si das substâncias gasosas fazem-se sempre nas relações mais simples de modo que representam um dos termos pela unidade, o outro, é um ou dois ou até três" [10]. Em concordância com estas pesquisas Avogadro, no ano de 1811, enuncia que volumes iguais de substâncias gasosas, mantendo a mesma temperatura e pressão, têm o mesmo número de moléculas. Desta forma, a relação entre as densidades dos gases resulta equivalente a relação entre suas massas. Estas mesmas conclusões são obtidas independentemente por Ampère [10].

Mesmo com estes sólidos resultados a ideia atômica sobre a estrutura da matéria gerou muitas discussões e controvérsias por parte de muitos cientistas anti-atomistas. Uma fato interessante que pode ter contribuído para estas polêmicas é a grande influência da filosofia positivista de A. Comte. Nesta linha de pensamento, uma das premissas fundamentais, consiste em afastar da ciência ideias metafísicas e estudar unicamente objetos sensíveis. Assim, como os átomos não se podiam ser observados diretamente, então estes eram parte do mundo metafísico e não do mundo físico, objeto da ciência. As discussões sobre o átomo se incrementaram na segunda metade do século XIX. Estas discussões envolvem aspectos metodológicos, epistemológicos, e até preconceitos de cientistas específicos. Um grupo em especial de grande influência eram os chamados energicistas tendo entre eles Ostwald, Mach, Duhem, Helm, entre outros [11]. Estes cientistas criticavam a teoria atômica da matéria sobre a base de suas contradições com a termodinâmica. Eles preferiam rejeitar as hipóteses atômicas em favor das sólidas leis da termodinâmica.

Adicionalmente, na segunda metade do século XIX, se começa a construir a teoria cinética da matéria com a qual a teoria atômica tem seu primeiro modelo teórico consistente. Entre os principais teóricos podemos destacar Maxwell, Boltzmann e, principalmente, Gibbs [10]. Maxwell, em 1860, deriva a distribuição de velocidade das partículas de um sistema gasoso dada pela expressão [12, 13]:

$$n_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{2/3} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzmann, m a massa das partículas e T a temperatura absoluta. Este resultado é de grande importância para a teoria atômica. Usando esta distribuição se pode determinar grandezas como a velocidade média, a velocidade mais provável e a velocidade quadrática média. O interessante é que este resultado abre o caminho para construir experiências para comprovar a hipótese atômica.

Outro fenômeno que contribuiu indiscutivelmente para elucidar a polêmica sobre o átomo, é o chamado movimento Browniano. Robert Brown, em 1827, usando um microscópio observou que partículas de pólen, sobre uma superfície de água, se movimentavam aparentemente de forma aleatória. Como mencionamos, na segunda metade do século XIX a teoria cinética era conhecida e ficou evidente que uma possibilidade para explicar o fenômeno Browniano seria a colisão entre as moléculas do líquido e as partículas suspensas. Outras hipóteses para explicar este fenômeno consistiam em cálculos usando gradientes de temperatura ou incluindo fenômenos de capilaridade. No entanto, os estudos experimentais excluíram todas estas alternativas. No início do século XX diferentes teóricos tentavam explicar o movimento Browniano sobre a base estatística usando a teoria cinético/molecular. Em particular, a teoria de Einstein, a teoria de Smoluchowski e os experimentos de Jean Perrin foram fundamentais. O artigo de Einstein de 1905 sobre o movimento Browniano pode ser resumido no seu resultado para o deslocamento quadrático médio dado pela expressão,

$$\bar{x}^2 = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t, \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusão, t o tempo de observação do percurso, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, a é o raio das partículas, modeladas como esferas e η é o coeficiente de viscosidade do fluido. Um dos principais objetivos de Jean Perrin foi comprovar esta fórmula e também determinar um valor, com maior precisão, para a constante de Avogadro N_A . Depois da confirmação da teoria de Einstein por Perrin a teoria atômica da estrutura da matéria foi quase unanimemente aceita na comunidade científica. Esta mudança de mentalidade na comunidade científica pode ser representada pelo primeiro congresso Solvay de 1911, onde se define um novo

programa de pesquisa, focado na teoria do átomo e na quantização da energia.

Por outro lado, explicar a origem da estrutura atômica levou a sérias pesquisas, em particular, as desenvolvidas por Lord Kelvin. A ideia de Kelvin foi inspirada num artigo de Helmholtz [14] de 1858, onde Helmholtz estudou matematicamente a formação de vórtices em fluidos. Kelvin, considerou como fluido o éter e a formação de vórtices neste fluido daria origem aos átomos. Também imaginou que da colisão de dois vórtices se poderia explicar a formação de substâncias compostas. Esta ideia foi o início de um programa para explicar a origem dos átomos.

Contudo, esta teoria avançou pouco pelas dificuldades matemáticas apresentadas, sendo seu maior desenvolvimento um tratado escrito por J.J. Thomson sobre a formação de vórtices. Com este trabalho Thomson ganhou o famoso prêmio Adams. Porém, os experimentos com raios catódicos, mostraram uma nova forma de estudar a estrutura da matéria. O próprio Thomson descobriu o elétron usando esta técnica, o qual ele denominou de corpúsculo de eletricidade negativa. Com esta descoberta Thomson vai transitar do modelo de vórtice para uma teoria atômica focada unicamente nas leis da mecânica e do eletromagnetismo clássicos.

Thomson propôs em 1904 seu famoso modelo de "Pudim de Passas" [15]. Que consistia basicamente em modelar o átomo como uma esfera sólida positiva com cargas elétricas negativas sobre a esfera sólida. Este modelo permitiu que Thomson fizesse previsões matemáticas precisas, como o ângulo de desvio, ou deflexão, de partículas que incidem sobre uma lamina metálica. Os cálculos mostraram que os desvios, nesta teoria, são da ordem de 10^{-4} rad. Estes resultados teóricos não explicaram as grandes deflexões observadas nos experimentos. Outro problema do modelo de Thomson era sua estabilidade eletrostática. O grande mérito da proposta de Thomson foi colocar os estudos do átomo sobre bases precisas nas quais se pudessem fazer previsões e comprovações experimentais. Além disso, este modelo estimulou diretamente o modelo de Rutherford, como veremos a seguir.

Rutherford, ex-aluno de Thomson, desenvolveu uma série de experimentos em colaboração com seus alunos Geiger e Marsden, com os quais comprovaram definitivamente que partículas α podem

ser defletidas em ângulos grandes quando incidentes sobre uma fina folha de ouro.

Este resultado levou Rutherford a propor um novo modelo para a estrutura do átomo em 1911 [16], alternativo ao modelo de Thomson. Rutherford considera que a carga positiva deveria estar concentrada na parte central e os elétrons ficariam em órbitas circulares girando em torno do núcleo. Também para explicar os grandes desvios das partículas α , pelos átomos, era necessário considerar que quase toda a massa deveria estar concentrada no núcleo. Neste contexto, Bohr propõe um novo modelo do átomo que pretende incluir tanto os desenvolvimentos de Rutherford quanto as ideias de quantização de Planck e Einstein.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: na seção II apresentamos de forma resumida o modelo de Bohr, na seção III apresentamos a generalização da teoria de Bohr por Sommerfeld, na seção IV comentamos brevemente aspectos gerais da teoria quântica antiga e na seção V comentamos o famoso trabalho BKS. Na seção VI apresentamos brevemente alguns artigos fundamentais e na seção VII discutimos nossas conclusões.

2 Modelo de Bohr

Um fato experimental bastante importante para o desenvolvimento da teoria do átomo é a descoberta dos seus espectros de linha. No início do século XIX, com as observações iniciais de Wollaston [17] e depois com os trabalhos de Fraunhofer foram estudados os primeiros espectros de linhas da radiação solar. Fraunhofer catalogou muitas linhas escuras de absorção do espectro solar por introduzir redes de difração. Em torno de 1849, Foucault observou que a radiação emitida por um arco voltaico mostrava duas linhas amarelas brilhantes no comprimento de onda correspondente à linha escura catalogada por Fraunhofer como linha *D*. Depois fez passar radiação solar através do arco voltaico e observou que a linha escura *D* era observada com maior intensidade. Foucault interpretou que a fonte luminosa do arco voltaico emitia e absorvia radiação luminosa na mesma frequência. Stokes interpretou isto como um fenômeno de ressonância. Investigações similares e complementares foram apresentadas por Angström, Kelvin, Alter, Plucker,

entre outros [10].

Neste contexto, na segunda metade do século XIX, um avanço significativo foi atingido pelas observações sistemáticas de espectros e pela invenção do espectroscópio por Kirchhoff e Bunsen. Eles interpretaram que as linhas escuras são produzidas pela absorção da radiação luminosa por elementos químicos presentes na atmosfera solar. Ainda observaram que algumas destas linhas são produzidas pela absorção da atmosfera terrestre. As linhas produzidas por nossa atmosfera são denominadas linhas telúricas, que são observadas basicamente no vermelho e são produzidas pelas moléculas de oxigênio de nossa atmosfera. Entre as muitas contribuições de Kirchhoff sobre a espectroscopia se pode mencionar, de forma resumida, as chamadas três leis de Kirchhoff [18]:

- Um sólido, líquido ou gás incandescente sob alta pressão emite um espectro contínuo.
- Um gás quente sob baixa pressão emite um espectro de linhas de emissão.
- Uma fonte contínua de radiação observada através de um gás frio de baixa densidade produz um espectro de linhas de absorção.

Desta forma, a espectroscopia se desenvolveu vigorosamente ao logo da segunda metade do século XIX. Por exemplo, Angström em 1868 publicou o comprimento de onda de 1000 linhas solares de Fraunhofer. Nos anos 1870, Rowland conseguiu produzir redes de difração de alta qualidade com as quais as medidas do espectro solar foram obtidas com maior precisão. Novos elementos foram descobertos usando a técnica da espectroscopia, como o hélio, das observações do espectro solar por Pierre Janssen e independentemente por Norman Lockyer. Outros elementos descobertos usando esta técnica foram o céscio, rubídio, índio, entre outros [19]. A precisão nas medidas espectroscópicas aumentaram ao ponto de usar a linha vermelha do cádmio como base da definição do metro.⁴

Em particular resultou importante o estudo do espectro de linhas do átomo de hidrogênio. Angström identificou as principais linhas espectrais de

emissão: 6562,10 Å, 4860,74 Å, 4340,1 Å e 4101,2 Å. Estudando as primeiras fotografias dos espectros de estrelas, Sir William Huggins identificou várias outras linhas espectrais. Balmer tomou como base as medidas de Angström para obter uma fórmula que ajustava os diferentes dados observacionais:

$$\lambda = b \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (3)$$

onde n é um número inteiro maior que três, $n \geq 3$, e $b = 3644$ é uma constante. Nesta fórmula o comprimento de onda, λ , é determinado em Å. Depois Rydberg generaliza esta fórmula pela expressão,

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (4)$$

onde R é denominada atualmente como constante de Rydberg. Neste caso m é um inteiro cujo valor determina as diferentes séries das linhas espectrais, a saber, a série de Lyman (ultravioleta), $m = 1$; a série de Balmer (visível), $m = 2$; a série de Paschen (infravermelho), $m = 3$, etc. A outra constante n para cada série começa com o valor $m + 1$. Ritz publica suas pesquisas sobre a combinação de linhas espectrais mostrando que empiricamente se verifica que uma dada linha pode ser obtida pela soma ou diferença de outras duas linhas.

Lorentz no ano de 1892 publica sua influente teoria sobre o elétron [20], e proporciona as ferramentas teóricas necessárias para investigar a origem da emissão das linhas espectrais. Lorentz argumenta que as oscilações destas partículas dentro do átomo dariam origem a campos elétricos e magnéticos e seriam responsáveis da emissão de radiação. Adicionalmente, no ano de 1896, Pieter Zeeman observou um fenômeno fundamental para o desenvolvimento da teoria atômica, hoje conhecido como efeito Zeeman [21]. Este efeito consiste em observar como um campo magnético desdobrar as linhas espectrais emitidas pelos átomos.

Por outro lado, o estudo da radiação térmica levou Max Planck a publicar sua teoria sobre a radiação térmica no início do século XX, onde assumindo a interpretação de Boltzmann para a segunda lei da termodinâmica, concluiu que é necessário introduzir a quantização da energia. Einstein utiliza esta ideia, da quantização

⁴A. Michelson utilizou um interferômetro que construiu para definir o metro em função do comprimento de onda vermelho do cádmio. Sua medida determinou que no ar à pressão de 760 mm e temperatura de 15 °C o metro se define como 1.553.164,13 vezes o comprimento de onda da linha vermelha do cádmio

da energia, para explicar o efeito fotoelétrico por considerar que a propagação da radiação se dá em forma de pacotes de energia.

Neste contexto, alguns cientistas tentam desenvolver modelos sobre o átomo que incluam as novas ideias de quantização da energia e os resultados de Rutherford sobre a estrutura atômica. Algumas destas tentativas foram feitas principalmente por Haas, Schidlof e Hasenöhrle entre os anos 1910 e 1911, mas nenhuma destas propostas teve sucesso. No entanto, uma proposta publicada por N. Bohr no ano de 1913, um físico pouco conhecido na época,⁵ se mostrou um modelo bastante atraente, principalmente, para dar conta de diversos fatos observacionais sobre os espectros do átomo de hidrogênio. Este modelo incluía a hipótese quântica de Planck e a estrutura planetária recentemente proposta por Rutherford de uma forma bastante convincente. Estas características despertaram um forte interesse em diversos cientistas da época.

Em geral, podemos resumir o modelo de Bohr basicamente em duas hipóteses. De acordo com o primeiro artigo seminal de Bohr [22] e com a bela exposição feita por Tomonaga [23] estas duas principais hipóteses podem ser resumidas como:

- O átomo não emite ou absorve energia em forma contínua, e sim em forma discreta com valores característicos para cada átomo. Nos estados permitidos o átomo não emite radiação. Estes estados são conhecidos como estados estacionários.
- A emissão ou absorção de radiação acontece quando o átomo passa de um estado estacionário para outro. Quando isto acontece uma radiação monocromática de frequência dada pela fórmula,

$$\nu = \frac{W_n - W_m}{h}, \quad (5)$$

é emitida ou absorvida dependendo se temos $w_n > w_m$ ou $w_m > w_n$ respectivamente.

Uma das principais razões para o forte interesse no modelo de Bohr, como mencionamos, é sua capacidade para explicar o espectro observado do

⁵Niels Bohr no ano de 1913 não era muito conhecido na física europeia, no entanto, tinha visitado Cambridge e interagido com Thomson e depois em Manchester com Rutherford. Ambos eram prêmios Nobel de física.

átomo de hidrogênio. Por exemplo, a física clássica prediz riscas igualmente espaçadas, no entanto, as observadas são diferentes. Isto é devido basicamente ao mecanismo de emissão ou absorção o qual é diferente do clássico. Considerando a visão clássica a frequência observada no espectro é determinada pela frequência de rotação do elétron na sua órbita. No entanto, no caso de Bohr a frequência do elétron na órbita é diferente da frequência das riscas.

Sejam a o raio da órbita circular do elétron e ω sua velocidade angular, então se aplicamos a terceira lei de Kepler podemos obter,

$$a^3\omega^2 = \frac{Ze^2}{m}, \quad (6)$$

onde Z é o número de carga nuclear. Para este sistema podemos aplicar a conservação da energia de forma que a energia cinética e potencial é constante,

$$\frac{1}{2}ma^2\omega^2 - \frac{Ze^2}{a} = C, \quad (7)$$

onde C é uma constante. Se consideramos estas duas equações podemos obter:

$$C = -\frac{m}{2}a^2\omega^2 = -\frac{Ze^2}{2a} = -\left(\frac{Z^2e^4m\omega^2}{8}\right). \quad (8)$$

Desta equação podemos colocar em evidência a relação [22],

$$\frac{|E|^3}{\omega^2} = \frac{Z^2e^4m}{8}, \quad (9)$$

onde consideramos que $E = C$, isto é, a energia é determinada a menos de uma constante aditiva. Por outro lado, considerando a fórmula de Balmer e Rydberg podemos usar o segundo postulado de Bohr de forma que podemos inferir,

$$hk = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = hR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (10)$$

onde usamos a definição de número de onda e multiplicamos ambos os lados pela constante de Planck. Assim, podemos concluir [22]:

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}. \quad (11)$$

Neste caso convencionamos que nossa escala de energia considera o ponto zero como correspondente a $n \rightarrow \infty$, e consideramos que o termo

$-E_1$ é a energia de ionização do estado fundamental. Podemos observar que desde o estado de menor energia os termos se sucedem de forma que se aproximam cada vez mais uns dos outros tendendo assintoticamente ao limite $E_\infty = 0$. No entanto, a teoria de Bohr deve no limite de $n \gg 1$ se aproximar do resultado clássico, isto é, o que formalmente Bohr denominara em 1923 o princípio de correspondência [24]. No seu primeiro artigo Bohr não menciona diretamente este princípio mais faz uso dele explicitamente assim ele escreve [22]:

"Se N é grande a taxa entre a frequência antes e depois da emissão será muito próxima da unidade; e em concordância com a eletrodinâmica ordinária deveríamos, portanto, esperar que a taxa entre a frequência de radiação e a frequência de revolução também se aproxime da unidade".

Então de acordo com Bohr se consideramos a transição entre duas órbitas vizinhas, mas de números n elevados, se pode mostrar que a frequência emitida pode ser calculada como,

$$\nu \approx \frac{2cR}{n^3}. \tag{12}$$

Assim, podemos usar esta expressão para colocar em evidencia n para substituir na fórmula da energia e obter:

$$E \approx -hcR\left(\frac{\nu}{2cR}\right)^{2/3} = -\left(\frac{cRh^3\omega^2}{16\pi^2}\right)^{1/3}, \tag{13}$$

onde usamos a relação $\omega = 2\pi\nu$ e podemos observar que dessa expressão podemos de novo colocar em evidência a relação

$$\frac{|E|^3}{\omega^2} = \frac{cRh^3}{16\pi^2}. \tag{14}$$

Comparando este resultado com o resultado anteriormente obtido podemos obter uma expressão para a constante de Rydberg como

$$R = R_\infty Z^2 = \left(\frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}\right) Z^2. \tag{15}$$

Desta forma, observando nosso resultado anterior podemos ver que o modelo de Bohr determinou a constante de Rydberg, a qual era conhecida na época, em função da constante de Planck que representa a quantização da energia, da massa e da carga elétrica do elétron e da velocidade da luz. Portanto, substituindo os valores das constantes Bohr no seu artigo obteve um valor de

$R_\infty = 3.1 \times 10^{15} s^{-1}$ que correspondia aproximadamente com o valor determinado usando dados espectroscópicos, $R_\infty = 3.290 \times 10^{15} s^{-1}$.

Bohr em 1913 publica uma trilogia de artigos apresentando sua teoria. Depois da publicação do primeiro artigo da trilogia, Evans, um físico de Manchester que estava trabalhando com espectros de hidrogênio e hélio, publicou um artigo comparando as medidas observacionais com as predições teóricas da teoria de Bohr [25]. Em particular, discutiu as linhas de Pickering as quais eram riscas espectrais observadas nos espectros da estrela Puppis, ζ , e que levou a alguns cientistas da época a pensar que poderiam ser um segundo conjunto de linhas espectrais do hidrogênio, pois podiam ser descritas pela fórmula de Balmer com índices semi-inteiros. Usando a teoria de Bohr se pode mostrar que a frequência resulta [26],

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^2 (2e)^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \tag{16}$$

a qual corresponde a um átomo de hélio, carga de núcleo $2e$, com um elétron em volta. Especificamente representa um átomo de hélio ionizado. Esta era a melhor alternativa para explicar as riscas de Pickering. No entanto, Alfred Fowler apresentou resultados que mostravam que os cálculos de Bohr não correspondiam com os dados observacionais das linhas de Pickering e com linhas que ele tinha reproduzido no laboratório [27].

Como resposta a esta crítica Bohr refez seus cálculos considerando o efeito da massa finita do núcleo. Resulta fácil estudar este sistema, pois constitui o conhecido problema de dois corpos. Para simplificar o problema podemos considerar que o centro de massa do sistema elétron-núcleo está em repouso obtendo $ma_e = Ma_n$, onde a_n é a distância entre o núcleo e o centro de massa e a_e é a distância entre o centro de massa e o elétron e M é a massa do núcleo. Com estas definições podemos determinar:

$$a_n = \frac{ma_e}{m + M}, \tag{17}$$

$$a_e = \frac{Ma_n}{m + M}. \tag{18}$$

Igualando a força centrípeta com a força de atração de Coulomb obtemos,

$$ma_e \omega^2 = Ma_n \omega^2 = \frac{Ze^2}{a_e + a_n}. \tag{19}$$

Observar que tanto o elétron como o núcleo giram em torno do centro de massa com a mesma frequência angular e que a conservação da energia implica em:

$$\frac{1}{2}M\omega^2 a_n^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 a_e^2 - \frac{Ze^2}{a_e + a_n} = E. \quad (20)$$

Usando todas estas equações é possível, de forma análoga ao caso original de Bohr, mostrar que

$$\left(\frac{|E^3|}{\omega^2}\right)^3 = \frac{Z^2 e^4 m}{8(1 + \frac{m}{M})}. \quad (21)$$

Agora de forma similar, a nosso cálculo anterior, podemos considerar estados altamente excitados, onde a diferença de energia entre estados sucessivos resulta pequena comparada com os valores da energia dos próprios estados. Podemos verificar que obtemos de novo o mesmo resultado como no caso anterior. Assim, obtemos uma nova expressão para a constante de Rydberg [28],

$$R_A = \frac{R_\infty Z^2}{1 + \frac{m}{M}}. \quad (22)$$

Portanto, o movimento do núcleo se manifesta numa pequena correção no cálculo da constante de Rydberg. Usando estas fórmulas Bohr escreveu uma carta à revista *Nature* em outubro de 1913 mostrando que a crítica bem fundada de Fowler poderia ser contestada levando em conta o efeito da massa do núcleo [28]. Fowler tinha argumentado que o cálculo teórico de Bohr dava uma relação $R_{He}/R_H = 4$ e que os resultados experimentais proporcionavam $R_{He}/R_H = 4.0016$. Bohr com seus novos cálculos mostrou que podia obter a seguinte razão $R_{He}/R_H = 4.00163$ que estava em completo acordo com os dados observacionais. Fowler enviou outra carta à revista *Nature* no mesmo mês concordando com os resultados, porém termina sua carta lembrando que a teoria de Bohr ainda não era capaz de prever as linhas espectrais do hélio normal.

Na figura podemos verificar como o efeito do movimento do núcleo sobre o elétron é notável no caso do hidrogênio e do hélio, como era de esperar, pois são átomos leves. Em contraste para elementos de maior número atômico como o cobre a constante de Rydberg, mesmo incluindo o efeito do núcleo, se aproxima do valor R_∞ da teoria original de Bohr.

Em seu primeiro artigo Bohr também discute o que ele chama de estado estacionário de um átomo e estabelece que o estado é determinado pela quantização do momento angular. Para ver como surge a quantização do momento angular podemos determinar o raio para o n ésimo estado de energia do átomo como,

$$a = -\frac{Ze^2}{2E} = \frac{a_b n^2}{Z}, \quad (23)$$

onde usamos a equação (2) e a equação (3) e a_b representa o raio da primeira órbita circular de Bohr no átomo de hidrogênio,

$$a_b = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,528 \text{ \AA}. \quad (24)$$

Também para a velocidade angular podemos obter:

$$\omega = \frac{4\pi R_0 Z^2}{n^3} = \frac{\omega_b Z^2}{n^3}. \quad (25)$$

Usando estes dois resultados podemos determinar uma expressão para o momento angular,

$$L = ma^2 \omega = n \frac{h}{2\pi}. \quad (26)$$

Esta fórmula implica que no modelo de Bohr o momento angular está quantizado, de forma que, é igual a um múltiplo de $h/2\pi$. Inclusive podemos assumir o momento angular como um postulado e derivar a fórmula de Balmer. Por exemplo, se usamos uma das expressões da energia e a terceira lei de Kepler, obtemos

$$E = -\frac{Z^2 e^4}{2ma^4 \omega^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{L^2} \quad (27)$$

onde $L = ma^2 \omega$ como tínhamos derivado. Então se agora substituirmos L pelo seu valor quantizado, obtemos, a expressão anteriormente determinada, para energia

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{n \frac{h}{2\pi}} = -\frac{hc R_\infty}{n^2}. \quad (28)$$

Por outro lado, Bohr no segundo artigo da trilogia se concentra em átomos multieletrônicos [29]: "Nós assumiremos que os elétrons são arrançados a intervalos angulares iguais em anéis coaxiais girando em torno do núcleo, usaremos as principais hipóteses do primeiro trabalho, isto é, o estado

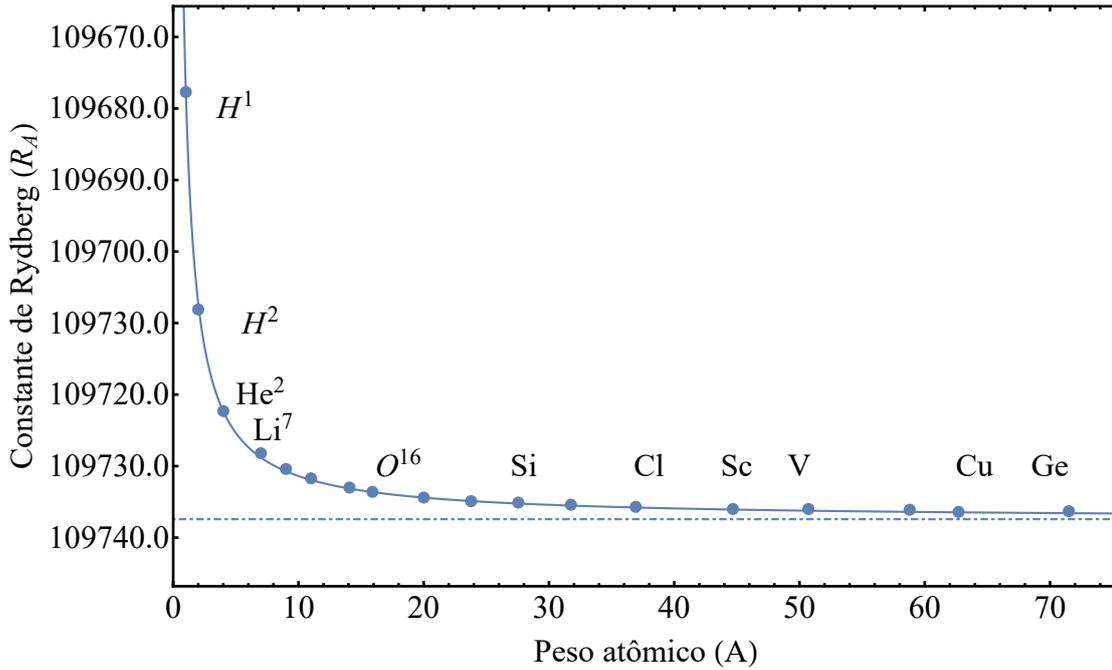


Figura 1: Efeito da massa finita do núcleo no cálculo da constante de Rydberg para diferentes elementos [26].

estacionário de um átomo". Assim, por exemplo, Bohr considera que o átomo do lítio forma uma camada interna com dois elétrons girando em torno do núcleo em posições opostas e o terceiro elétron em outra camada exterior.

Levando em conta estas considerações Bohr assumiu que se F é a carga efetiva (carga do núcleo mais cargas das camadas cheias) então podemos derivar que:

$$\frac{mv^2}{a} = \left(\frac{e}{a}\right)^2 F. \tag{29}$$

Agora seguindo os mesmos passos que foram apresentados anteriormente pode-se derivar que:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m F e^2}, \tag{30}$$

$$E = -\frac{4\pi^2 m F^2 e^4}{2n^2 h^2}, \tag{31}$$

$$\nu = \frac{4\pi^2 m F^2 e^4}{n^3 h^3}. \tag{32}$$

Uma aplicação, evidente deste método, pode ser feito para o átomo do hélio por igualar a força centrípeta com a força elétron-elétron e elétron-núcleo como,

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{Ze^2}{a^2} - \frac{e^2}{(2a)^2}, \tag{33}$$

Esta equação pode ser rearranjada como

$$\frac{mv^2}{a} = \left(Z - \frac{1}{4}\right) \frac{e^2}{a^2}. \tag{34}$$

Comparando esta equação com a equação inicial de F obtemos

$$F = Z - \frac{1}{4}. \tag{35}$$

No caso do átomo de hélio obtemos $F = 1,75$, que comparado com o resultado do método variacional, da física quântica, resulta consistente. A física quântica determina um valor de $F = 2 - 5/16$. Portanto, o uso da teoria de Bohr ainda proporcionava uma boa aproximação.

No terceiro artigo, de sua trilogia, Bohr desenvolveu uma tentativa de teoria de formação de moléculas. Bohr discutiu qualitativamente a formação de moléculas como H_2 , H_2O , O_3 , entre outras [30]. Inicialmente, os dois átomos neutros estão afastados e têm pouca interação. Depois os átomos se aproximam e entra em jogo uma atração entre o elétron, de um dos átomos, e o núcleo do outro átomo. Também resultam forças de repulsão entre os dois elétrons e entre os dois núcleos. Se espera que para uma posição próxima, dos átomos, a força de atração domine com respeito à força de repulsão e desta forma leva, o sistema como um todo, a uma posição de equilíbrio para formar a molécula. Bohr desenvolveu rudimentariamente a teoria matemática deste processo. Para uma simples implementação deste modelo ver o terceiro artigo de Bohr [30] ou o artigo [19].

3 As regras de quantização de Wilson-Ishiwara-Sommerfeld

A teoria de Bohr se desenvolveu notavelmente devido principalmente ao trabalho de Sommerfeld, que coloca a teoria numa nova posição ao propor as chamadas regras de quantização. No entanto, as regras de quantização também foram publicadas independentemente por William Wilson em março de 1915 e por Jun Ishiwara em abril de 1915. O trabalho de Wilson foi publicado no *Philosophical Magazine* com o título: "The quantum theory of radiation and line spectra". Wilson procura uma teoria geral da qual derivar, como casos particulares, tanto a teoria de Planck da radiação térmica, assim como, a teoria do átomo de Bohr. Para isto, Wilson se fundamentou nas seguintes hipóteses:

- As trocas de energia entre os sistemas e o éter, ou entre sistemas, são de caráter descontínuo. Cada sistema conserva a energia e a troca de energia é muito rápida. Durante estas trocas de energia se podem emitir ou absorber quantidades definidas de energia e não arbitrárias ou contínuas.
- Os movimentos de um dado sistema são determinados pela dinâmica hamiltoniana aplicada a sistemas conservativos. Em estas condições resulta conveniente considerar que este sistema representa um estado estacionário.
- Fazendo uso das propriedades matemáticas da energia cinética, isto é, sua dependência quadrática das coordenadas q_s a troca de energia descontínua se produz de tal forma que o movimento estacionário satisfaz:

$$2 \int L_1 dt = \int p_1 dq_1, \quad (36)$$

onde L_1 é o momento angular. Como o lado esquerdo da equação acima é uma constante nada impede de identificar essa constante com o produto nh .

Desta forma, Wilson introduz as regras de quantização. Mas não corresponde a uma derivação formal.

Por outro lado, Jun Ishiwara publica um artigo de título: The universal meaning of the quantum

of action [31], onde procura um significado universal para a constante h . Ishiwara começa mencionando o significado de h , como proposto por Planck, no primeiro congresso de Solvay de 1911. Planck como uma tentativa de entender o significado da constante h define o menor elemento do espaço de fase como

$$\int \int dqdp = h. \quad (37)$$

Planck desenvolveu melhor esta proposta no capítulo 3 de seu livro [32]: "The Theory of Heat Radiation" de 1913.⁶ Adicionalmente, Ishiwara comenta o significado dado por Bohr para a constante h . Como revisamos na seção anterior, para um elétron que está girando numa órbita circular em torno do núcleo o momento angular é constante e igual a $\frac{h}{2\pi}$. Ishiwara tenta unificar estes dois significados dados para h , o quantum de ação. Então, Ishiwara estabelece a seguinte condição quântica [31]: "Na natureza, os movimentos sempre ocorrem de forma que todo plano de fase (p, q) pode ser dividido naquelas regiões elementares de probabilidade cujo valor médio em um ponto definido, do espaço de fase, resulta,⁷

$$h = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j p_i dq_i. \quad (38)$$

Ishiwara não deriva esta equação e considera que ela pode ser usada como a regra de quantização. Porém, nem Wilson nem Ishiwara investigaram detalhadamente as consequências destas condições quânticas para os espectros atômicos. Essa tarefa de aplicação, assim como, de uma proposta conceitual de maior profundidade foi desenvolvida por Sommerfeld. Desde a publicação da trilogia de Bohr em 1913, Sommerfeld ficou interessado na nova abordagem teórica.

Eckert [33] argumenta que a reação de Sommerfeld sobre o trabalho de Bohr pode ser considerada como a primeira reação fora do círculo de Rutherford em Manchester, onde Bohr ficou conhecido por ter pesquisado durante um semestre com Rutherford em 1912. Um aspecto importante para Sommerfeld foi o fato de Bohr ter

⁶A primeira edição desse livro data de 1906, mas devido às múltiplas descobertas experimentais, assim como, teóricas sobre a radiação e a teoria do átomo, Planck organiza uma nova edição.

⁷Originalmente Ishiwara usa uma notação contrária à usual ele coloca p como coordenada de posição e q como coordenada de posição. Aqui usamos a notação convencional.

conseguido derivar a constante de Rydberg como função da constante de Planck. Outra questão na qual estava interessado era o efeito Zeeman.

Numa carta de Sommerfeld [33] a Bohr surge a pergunta sobre a possibilidade de aplicar esta nova abordagem para o efeito Zeeman. Bohr em seu artigo publicado em março de 1914 sob o título: "On the Effect of Electric and Magnetic Fields on Spectral Lines" [34] estuda o efeito Zeeman e encontra dificuldades fundamentais para derivar valores que correspondam aos dados experimentais. Bohr conclui na seção três de seu artigo: "Uma vez que na presença de um campo magnético, o espectro de um elemento não pode ser expresso por uma fórmula do tipo (2), [$\nu = f(n_1) - f(n_2)$], segue-se que o efeito do campo não pode ser explicado por considerações análogas aquelas empregadas na seção 2 ao considerar o efeito de um campo elétrico".

É interessante notar que desde o primeiro congresso de Solvay em 1911, Sommerfeld tentou utilizar a ideia do quantum de ação. Por exemplo, em 1913, ele publicou com Debye um artigo no qual os dois estudam o efeito fotoelétrico usando o quantum de ação [35]. Depois, também em 1913, Sommerfeld publica outro trabalho nos *Annales der Physik* [36], onde estuda a recente descoberta do efeito Paschen-Back. Este efeito tinha sido descoberto em 1912 e basicamente Paschen e seu aluno Back estudaram o efeito Zeeman anômalo em elementos como *H*, *He* e *Li*. Eles observaram que quando aumentavam o campo magnético o efeito se reduzia a um efeito Zeeman normal. Eles descobriram uma transformação magnética. Em geral, estes trabalhos permitem observar que Sommerfeld estava bastante envolvido nas pesquisas de espectros atômicos, assim como, com a proposta de Planck do quantum de ação.

A extensão do modelo de Bohr feita por Sommerfeld teve sua primeira publicação em dezembro de 1915 [37] e depois em janeiro de 1916 [38].⁸ Depois ele publica um artigo de revisão, ainda em 1916 [39] Sommerfeld, resumindo seus resultados. Também em 1919 publica seu livro seminal [40]: "Atombau und Spektrallinien" no qual a teoria é apresentada dentro de uma estrutura maior que podemos chamar de teoria quântica antiga.

Sommerfeld, em artigo de dezembro de 1915 começa escrevendo [37]: "A teoria do espectro de

hidrogênio de Balmer parece, à primeira vista, ter sido completada pelas maravilhosas investigações de N. Bohr. Bohr não só foi capaz de explicar a forma geral da lei para a série, mas também fornecer o valor da constante nela e o refinamento necessário para levar em conta o movimento do núcleo. Pode-se até dizer que a aplicabilidade da teoria de Bohr está, no momento, restrita à série do hidrogênio e às séries do tipo hidrogênio (hélio ionizado, espectros de raios-X, extremos de séries de espectros visíveis). No entanto, gostaria de mostrar que mesmo a teoria da série de Balmer apresenta, em certo sentido, uma deficiência, nomeadamente a partir do momento em que se consideram órbitas que não são circulares (portanto, no caso do átomo de hidrogênio, elípticas). Vou preencher essa lacuna aprofundando o postulado quântico e, assim, iluminar simultaneamente o lugar especial do espectro do hidrogênio". Como se observa, Sommerfeld mostra uma grande admiração pelo trabalho de Bohr e especifica que a teoria do átomo de hidrogênio com órbitas elípticas precisa ainda ser desenvolvida.

Sommerfeld, no seu artigo de 1915, justifica a regra de quantização utilizando a definição de Planck, mencionada anteriormente. Especificamente, Sommerfeld aplica seus argumentos para o caso kepleriano. Ele estabelece a definição:

$$\oint p_n dq = nh. \quad (39)$$

Sommerfeld denomina a esta definição de integral de fase a qual é válida unicamente para movimentos periódicos. Para o problema de Kepler, esta definição, implica nas duas condições:

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h. \quad (40)$$

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad (41)$$

onde a primeira integral corresponde ao ângulo azimutal e a segunda integral à coordenada radial. Assim, em sínteses Sommerfeld determina para o espectro de hidrogênio a fórmula:

$$\nu = N \left(\frac{1}{(n+n')^2} + \frac{1}{(m+m')^2} \right), \quad (42)$$

onde *N* representa a constante de Rydberg e *n* e *m* são números inteiros derivados das regras de quantização. A diferença deste resultado com respeito ao modelo de Bohr é a degenerescência dos

⁸Estes dos artigos tem tradução ao inglês ver as referências

níveis de energia. Por exemplo, a famosa linha H_α que no modelo de Bohr é considerada como produto da transição do átomo da terceira órbita circular para a segunda órbita circular, no caso de Sommerfeld, pode ser considerada como a transição da terceira órbita elíptica, com a condição ($m + m' = 3$), para a segunda órbita elíptica, com a condição ($n + n' = 2$). No mesmo artigo Sommerfeld estuda o problema do átomo de hidrogênio em um campo elétrico e fecha seu artigo estudando um tema que ainda vai ficar como um problema para solucionar, isto é, a independência da escolha de coordenadas das regras de quantização.

No artigo seguinte, de janeiro de 1916, ele estudou os efeitos de um elétron com velocidade relativística. Como resultado desta pesquisa, Sommerfeld conseguiu explicar a estrutura fina do átomo de hidrogênio. No que segue do artigo, Sommerfeld estuda algumas aplicações para átomos multieletrônicos como o hélio carregado positivamente, o lítio e o hélio neutro. Com respeito aos efeitos relativistas sobre a forma da órbita, Sommerfeld, determina que a órbita, neste caso, é dada por uma elipse com precessão. O eixo maior gira em torno do núcleo, no plano da elipse, com velocidade angular constante. A órbita agora é duplamente periódica. Se consideramos que a precessão for pequena, então um período corresponde a órbita da elipse e outro período ao movimento precessional. No seu primeiro artigo de 1916 Sommerfeld utiliza várias aproximações de séries o que faz com que seu resultado proporcione uma fórmula bem diferente da fórmula espectral de seu trabalho anterior. Mas um de seus assistentes Wilhelm Lenz refez o cálculo de forma mais clara e comunicou a Sommerfeld. Este resultado é adicionado por Sommerfeld em seu artigo de revisão de 1916 [39] e é dado por,

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{m} \left\{ \left[1 + \frac{\alpha^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2})^2} \right]^{-1/2} \right. \quad (43)$$

$$\left. - \left[1 + \frac{\alpha^2}{(m' + \sqrt{m^2 - \alpha^2})^2} \right]^{-1/2} \right\}, \quad (44)$$

onde $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$ é denominada de constante de estrutura fina. Se $\alpha \rightarrow 0$ a fórmula anterior se reduz à fórmula determinada por Bohr. Portanto, o efeito relativista fica bastante evidente escrito desta forma.

4 Outros desenvolvimentos e o princípio de correspondência

Um aspecto importante dos trabalhos de Sommerfeld resulta ser a dependência das regras de quantização com respeito das coordenadas. Neste ponto as contribuições de Epstein [41] e Schwarzschild [42] são fundamentais. Ambos, de forma independente, chegaram a resultados análogos. Para investigar este problema eles utilizaram a teoria de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica. Esta teoria permitiu entender as condições para aplicar adequadamente as regras de quantização: a primeira condição consiste em que para um dado sistema o número de graus de liberdade deve ser finito e a segunda condição que a equação de Hamilton-Jacobi deve ser separável.

De forma resumida podemos considerar que temos um sistema mecânico de coordenadas $q_1, q_2, q_3, \dots, q_r$ e momentos $p_1, p_2, p_3, \dots, p_r$. Agora se fazemos uma transformação canônica onde todas as variáveis sejam constantes de movimento. A função geratriz, S , desta transformação resultada na equação de Hamilton-Jacobi,

$$H \left(q_1, \dots, q_r, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_r} \right) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (45)$$

Se não existe dependência do tempo podemos escrever,

$$S(q_i, \alpha_i, t) = W(q_i, \alpha_i) - \alpha_1 t, \quad (46)$$

onde α_1 representa a energia e os outros α_i são constantes de movimento independentes. Pode-se substituir essa expressão na equação geral para obter a equação de Hamilton-Jacobi independente do tempo,

$$H \left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i} \right) = \alpha_1 \quad (47)$$

A utilidade do formalismo de Hamilton-Jacobi, neste caso, resulta da separação de variáveis, pois quando um Hamiltoniano é separável facilita encontrar a solução do sistema mecânico. Um sistema será totalmente separável se a função S pode ser escrita como um somatório,

$$S = \sum_i S_i(q_i; \alpha_1, \dots, \alpha_n; t). \quad (48)$$

Isto corresponde a termos n equações de Hamilton-Jacobi e pode-se mostrar que no caso de um número finito de graus de liberdade do

sistema o movimento resulta acotado e multiperíodico. Matematicamente isto significa que cada p_i é função unicamente de seu q_i ,

$$p_i = p_i(q_i). \quad (49)$$

Considerando estes resultados Epstein e Schwarzschild concluíram que somente no caso onde o sistema físico tem um sistema de coordenadas com separação de variáveis se pode aplicar as regras de quantização. No entanto, pode haver sistemas físicos nos quais a equação de Hamilton-Jacobi seja separável em mais de um sistema de coordenadas. Neste caso, se diz que se trata de um sistema degenerado. Para caracterizar estes sistemas se pode aplicar a relação dada por,

$$\sum m_i \nu_i = 0, \quad (50)$$

onde m_i são números inteiros e ν_i são as frequências características do sistema. Uma forma de quebrar a degenerescência é considerar um efeito adicional sobre o sistema. Por exemplo, desde o ponto de vista físico seria incluir efeitos relativistas ou aplicar um campo elétrico.

Schwarzschild [42] considerou um método ainda mais eficiente que pode ser aplicado no caso de termos um sistema multiperíodico. Este método, importado de problemas astronômicos, é denominado de "variáveis de ângulo e ação". Neste formalismo a variável de ação se calcula como:

$$J_i = \oint p_i dq_i, \quad (51)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, n$. E a variável de ângulo se determina como:

$$\omega_i = \frac{\partial W}{\partial J_i}. \quad (52)$$

Assim, a função característica que transforma as variáveis (q_i, p_i) para (ω, J) pode ser escrita como

$$W = \sum W_i(q_i, J_1, \dots, J_l). \quad (53)$$

Com esta transformação de variáveis o Hamiltoniano resulta ser unicamente função da ação:

$$H = H(J_1, \dots, J_l). \quad (54)$$

Neste caso, a integração das equações de movimento resulta ser:

$$\omega_i = \nu_i t + \beta_i. \quad (55)$$

Segundo a proposta de Schwarzschild as regras de quantização se aplicam para as variáveis de ação da forma

$$J_i = n_i h \quad (56)$$

Outro desenvolvimento teórico fundamental para a teoria de Bohr, e em geral para a teoria quântica antiga, são os artigos de Ehrenfest sobre a hipótese adiabática. Em particular seu artigo de 1916 [43], onde demonstra que as condições de Sommerfeld representam invariantes adiabáticos para o sistema. Se um dado sistema físico realiza um processo lento o suficiente para que uma grandeza permaneça constante ao longo do processo, então podemos dizer que esta grandeza representa um invariante adiabático.

Burgers, um aluno de Ehrenfest, em 1917 demonstra que as variáveis de ação J são invariantes adiabáticos [44]. Portanto, para encontrar os estados estacionários devemos encontrar certas grandezas J as quais variam muito lentamente. De esta forma a teoria de Bohr proporcionar à teoria quântica antiga sua melhor formulação conceitual possível.

Bohr foi consciente da importância da hipótese adiabática. Isto ficou evidente em seu artigo de 1918 [45] onde, entre outras coisas, destaca os trabalhos de Ehrenfest e denomina a teoria dos invariantes adiabáticos como teoria da transformabilidade. Outro aspecto importante, deste artigo de 1918, é sua revisão da teoria da radiação quântica de Einstein de 1917. Neste artigo Einstein propôs conceitos fundamentais como a emissão espontânea e deriva a condição da frequência de Bohr de considerações puramente estatísticas. Influenciado por este artigo Bohr considera que a transição entre estados estacionários deve ser estudado com base a considerações probabilísticas.

Também no artigo de Bohr de 1918 é destacável o uso do principio de correspondência para justificar o uso do eletromagnetismo clássico na descrição dos processos atômicos. O principio de correspondência para Bohr tinha um caráter fundamental, incluso em um artigo de 1923 [24], considera que este principio de correspondência deve ser considerado como uma lei quântica.

Todos estes desenvolvimentos permitem construir o que se denominou de teoria quântica antiga e, em forma resumida, está fundamentada nas seguintes ideias:

- Dado um sistema físico construímos usando o

formalismo Hamiltoniano as equações de movimento e determinamos as trajetória contínuas permitidas.

- Usamos as regras de quantização para selecionar as trajetórias clássicas que são permitidas por estas regras.
- Usamos os resultados para determinar as transição permitidas entre estados estacionários.

No entanto, um aspecto difícil de ser considerado na teoria de Bohr foi o estudo das intensidades das linhas espectrais. Bohr considerou que encontrar uma forma de utilizar a teoria eletromagnética nos processos atômicos, via o princípio de correspondência, seria fundamental para determinar estas intensidades.

5 *Kramers e a teoria BKS (Bohr-Kramers-Slater)*

As contribuições de Kramers na teoria quântica antiga foram fundamentais para atingir seus limites e poder formular a moderna mecânica quântica. Kramers começou a trabalhar no grupo de Bohr em Copenhague desde 1916. Bohr sugeriu como tema de tese estudar a polarização e as intensidades das linhas espectrais dos átomos. Especificamente, Kramers se concentrou em determinar as características dos espectros para o átomo de hidrogênio e também no caso da interação com um campo elétrico. Ele, em sua tese, desenvolveu com maior detalhe a teoria de sistemas múltiplos periódicos em conexão com a teoria de Hamilton-Jacobi e aplicou a separação de variáveis para o átomo de hidrogênio relativista. Este trabalho colocou Kramers como um dos melhores teóricos da teoria quântica da época.

A teoria de Bohr funcionava muito bem para o átomo de hidrogênio, mas para átomos multieletrônicos não funcionava adequadamente. Assim, o seguinte problema a ser estudado por Kramers foi o átomo de hélio, isto é, o átomo multieletrônico mais simples depois do hidrogênio. Em um interessante trabalho de 1923 Kramers [46] fez um estudo bastante engenhoso do átomo de hélio. Kramers notou que todas as tentativas de estudar o átomo de hélio, no seu estado fundamental, considerando os dois elétrons se movimentando no mesmo plano não funcionavam. Então, ele

propôs que os elétrons deveriam se movimentar em planos diferentes formando um ângulo entre eles. Este ângulo era determinado pela condição que o momento angular total do átomo seja constante e igual a \hbar . A diferença de fases entre os elétrons foi escolhida de forma a minimizar a energia média de interação entre os dois elétrons. Com estas condições Kramers consegue dividir o Hamiltoniano em duas partes. Para a primeira parte do Hamiltoniano, Kramers mostrou que podia usar a separação de variáveis e as regras de quantização. Para a segunda parte, Kramers observou que era pequena o suficiente para utilizar a teoria de perturbações. Desta forma, Kramers consegue solucionar o problema do hélio, dentro do formalismo da antiga teoria quântica.

No entanto, as estimativas da teoria de Kramers não se ajustavam aos dados disponíveis. Adicionalmente, ele mostrou que a solução encontrada, para o estado fundamental, era instável. Como consequência, Kramers concluiu que para sistemas multieletrônicos a mecânica clássica não funcionava adequadamente.

De alguma forma estes resultados contribuíram para dar as condições adequadas para a procura de uma nova teoria. Um ponto ainda mais fundamental foram os estudos de Kramers sobre dispersão, cujos resultados ainda são importantes atualmente, e também mostraram uma vez mais os limites da teoria de Bohr.

Neste contexto, em torno de 1923 Bohr parecia consciente que o problema da dispersão de ondas eletromagnéticas por átomos poderia sobrepassar sua teoria. A questão fundamental para Bohr era como conciliar uma descrição descontínua dos processos atômicos com uma descrição contínua do eletromagnetismo clássico [24]. Em consequência, Bohr observou que o eletromagnetismo clássico ao ser construído com processos contínuos está fortemente associado com as leis de conservação, as quais são ligadas com uma descrição contínua do espaço-tempo. Como os processos atômicos são essencialmente descontínuos Bohr pensou que as leis de conservação não deveriam limitar uma dada teoria. Portanto, Bohr começa a considerar a possibilidade de uma descrição quântica do átomo não necessariamente limitada pelas leis de conservação.

Neste contexto, Slater publica um artigo na Nature em 1924 [47] onde faz uma proposta radical. Considerou que um átomo em um estado es-

tacionário está composto por um número grande de osciladores virtuais os quais vibram em todas as frequências possíveis para o átomo. Este átomo pode emitir um pacote de energia. Quando este pacote de energia interage com outro átomo, que também tem um conjunto grande de osciladores virtuais, pode ser provável que este átomo absorva o pacote de energia e, o átomo, possa ser excitado a um estado de maior energia. Este conjunto de osciladores virtuais resultam ser responsáveis da criação de um campo virtual o qual contém as frequências quânticas de transição.

Slater considerou que a interação entre átomos é feita por campos virtuais. Desde seu ponto de vista, este mecanismo reconciliaria a ideia de fóton com a natureza contínua do eletromagnetismo clássico. Em sua teoria, Slater utilizou os conceitos de probabilidade, dados por Einstein, com o objetivo de determinar as frequências de transição.

Slater em 1924 visitou Copenhague e Bohr se entusiasmou com sua proposta e, em conjunto com Kramers, discute e publica um artigo, onde é proposta a teoria *BKS*. Mas Bohr e Kramers não gostavam do conceito de fóton. Por isso, diferentemente de Slater, Bohr e Kramers usaram a ideia de osciladores virtuais para tentar dispensar o uso do fóton. Também reinterpretaram a proposta probabilística original de Slater por considerar que as leis de conservação da energia e do momento não se conservam localmente, mas estatisticamente. Eles usaram esta teoria para reinterpretar o experimento de Compton.

Esta teoria encontrou rapidamente oposição de muitos cientistas influentes como Arnold Sommerfeld, Albert Einstein, Compton e Wolfgang Pauli, e ainda é incerto se o próprio Kramers apoiava esta teoria. Por outro lado, Bothe e Geiger [48] em Berlim apresentam resultados de seus experimentos mostrando que a teoria *BKS* não corresponde com seus resultados. Independentemente o próprio Compton e Simon [49] apresentaram resultados similares. Portanto, a teoria *BKS* foi desconsiderada.

No entanto, como observa Miller [50] talvez a melhor contribuição desta teoria foi a influência metodológica sobre Heisenberg, quem percebeu que a teoria *BKS* foi uma espécie de teoria intermediária da realidade. Esta nova teoria, uma vez mais, reforçava a ideia que a teoria de Bohr deveria ser substituída por uma teoria mais abran-

gente.

6 Alguns artigos fundamentais

Nesta seção vamos mencionar brevemente três artigos fundamentais, publicados entre 1924-1925, que prepararam a chegada da mecânica quântica com o trabalho seminal de Heisenberg. A escolha destes artigos é incompleta. Mas são úteis para termos uma ideia da atmosfera intelectual da época. Dois destes artigos são diretamente mencionados por Heisenberg em seu artigo de criação da mecânica quântica de 1925 e o outro é devido a Pauli.

6.1 Uber Quantenmechanik [51]

Max Born foi o grande arquiteto das contribuições de Gottingen para a mecânica quântica. Como mencionamos a teoria de Bohr funcionava muito bem para átomos com um elétron, mas para átomos polieletrônicos não funcionava. Max Born usou como estratégia adaptar o método de perturbações clássicas da astronomia para sistemas atômicos. Como sistema atômico foi assumido o átomo de hélio, o sistema mais simples depois do hidrogênio. Este problema foi investigado inicialmente em um artigo em colaboração com Pauli [52] e depois em outros dois artigos em colaboração com Heisenberg [53, 54]. Em todos estes artigos os resultados determinados não correspondiam com os dados observacionais. Born comenta que estes e outros resultados indicavam que uma nova mecânica, com mudanças radicais, deveria ser formulada.

No artigo "Uber Quantenmechanik", que tem como único autor Max Born, apresenta-se formalmente a teoria dos movimentos periódicos múltiplos introduzindo as técnicas de perturbações e incluindo a ideia de osciladores virtuais. Porém, considerando que a energia e momento se conservam. Neste artigo é mencionada pela primeira vez a expressão: mecânica quântica (Quantenmechanik). No artigo Born agradece a Heisenberg por desenvolver muitos dos cálculos apresentados. Este artigo é diretamente citado por Heisenberg, no seu artigo seminal que inaugura a mecânica quântica, como sendo um dos artigos mais importantes que influenciou seu pensamento.

6.2 *Über die Streuung von Strahlung durch Atome* [55]

A teoria clássica da dispersão foi desenvolvida principalmente por Drude [56] e uma teoria análoga para os processos atômicos foi apresentada inicialmente por Ladenburg [57]. No entanto, foi Kramers em dois pequenas notas na revista *Nature*, em 1924, quem determinou a fórmula da dispersão, sob o princípio de correspondência, incluindo processos de emissão e absorção [45].

No entanto, é neste artigo [55], feito em colaboração com Heisenberg, que Kramers apresenta uma derivação de sua teoria da dispersão de forma sistemática. Este artigo também é citado diretamente por Heisenberg no seu seminal artigo. Heisenberg considera que este artigo representa o maior desenvolvimento da teoria de Bohr quando aplicada para estudar processos de dispersão atômicos.

Um aspecto importante da fórmula da dispersão de Kramers é que ela depende unicamente da transição entre dois estados estacionários, mas não das grandezas dos próprios estados estacionários. Isto é, a fórmula de dispersão não depende dos elementos da órbita como em mecânica clássica. Neste artigo se observa essa característica e deve ter influenciado em Heisenberg para procurar, como ele mesmo escreve no seu artigo seminal, uma reinterpretação do referencial teórico sobre o qual construir a nova mecânica. Este referencial não deve incluir elementos orbitais diretamente e sim grandezas observáveis como frequências, intensidades, polarização, etc.

6.3 *Princípio de exclusão de Pauli* [58]

Paralelamente aos trabalhos feitos em Copenhague (Bohr e Kramers) e Gottingen (Born e Heisenberg), em Hamburgo Pauli desenvolveu alguns conceitos inovadores. Pauli tinha desenvolvido sua tese de doutorado entre 1919 e 1921 sobre a molécula do íon de hidrogênio. Este tema foi sugerido pelo seu orientador Sommerfeld. Usando a mecânica quântica antiga Pauli mostrou que a molécula do íon de hidrogênio era instável. Portanto, a teoria de Bohr era incompatível com os resultados experimentais.

Pauli investiga também o efeito Zeeman anômalo em metais alcalinos e com isto a estrutura eletrônica dos elementos da tabela periódica [59]. Em particular, não havia uma base teórica para

a longitude dos períodos dos elementos da tabela periódica (2, 8, 18, 32, ...). Depois da publicação de um artigo por Stoner [60] Pauli reconhece que os números quânticos de um elétron devem ser n , l , $j = l \pm 1/2$ e m_j . Por n e l Pauli denotou os números quânticos principal e angular respectivamente. Por j o momento angular total e por m_j sua projeção, em notação moderna. Assim, quando $l = 0$ o momento angular total do elétron é dado por $j = \pm 1/2$. Com base nisto Pauli propôs seu princípio de exclusão: em um átomo dois elétrons não podem ter os quatro números quânticos iguais.

Pauli, verificou que sua proposta correspondia com resultados empíricos. Mas ele não deu nenhuma interpretação teórica porque pensava que este novo número quântico era uma propriedade característica da nova mecânica. Então, para os números quânticos (n, l, j, m_j) Pauli obteve $2(2l + 1)$ possibilidades. Assim, ele determinou a longitude correta dos períodos (2, 8, 18, 32, ...) como pode ser facilmente verificado. Estes resultados são publicados em dois artigos [61] e [58]. Esta nova propriedade atualmente é conhecida como spin do elétron e seu princípio de exclusão é fundamental para explicar a estrutura da tabela periódica e em geral a estabilidade da matéria.

Mas o fundamental para nossa discussão é mostrar que Pauli com suas investigações leva a teoria de Bohr até seus limites e, desta forma, contribuiu decisivamente com resultados que mostraram a necessidade de uma nova mecânica.

7 *Conclusões*

Neste artigo revisamos o modelo de Bohr e como o árduo trabalho de muitos cientistas, dentro deste referencial teórico, permitiu abrir espaço para uma nova teoria da natureza, a mecânica quântica. Com isto queremos mostrar que uma nova teoria não resulta instantaneamente sem nenhuma conexão com as teorias anteriores. As novas teorias, em alguns casos, têm diferenças notáveis com respeito das antigas teorias. No entanto, as peças para construir estas diferenças são encontradas nas teorias anteriores. Isto pode ser visto na relação entre a teoria de Bohr e a moderna mecânica quântica.

Pauli, em Hamburgo, chega a um resultado fundamental, um resultado próprio da mecânica quântica moderna, seu princípio de exclusão. A

grande intuição de Pauli ao se movimentar nos meandros dos resultados observacionais da época, assim como, seu conhecimento das limitações teóricas da teoria de Bohr, permitiram que ele insistisse na necessidade de um novo grau de liberdade para o elétron, o spin.

Por outro lado, o trabalho de Heisenberg dentro da teoria de Bohr, especialmente, dentro do formalismo para determinar as intensidades de riscas espectrais e seus estudos dos processos de dispersão da interação entre átomos e radiação, foram fundamentais, como treinamento teórico para desenvolver a mecânica quântica. Neste sentido, é fundamental a teoria *BKS* como inspiradora para a necessidade de uma nova teoria.

Em síntese, esperamos que este artigo possa contribuir para o entendimento da importância da teoria de Bohr na formulação da mecânica quântica, assim como, esperamos que sirva de complemento a uma disciplina de física moderna ou de introdução à mecânica quântica.

Agradecimentos

A.M.V.T. Gostaria de agradecer à UFES por permitir coordenar um projeto da Pró-reitoria de Extensão sobre história da ciência. Este artigo foi iniciado dentro deste programa.

Sobre o autor

Alan M. Velásquez-Toribio (alan.toribio@ufes.br) possui Graduação em Física pela Universidad Nacional de Trujillo (Perú) e Doutorado em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor da Universidade Federal do Espírito Santo e trabalha, principalmente, com pesquisas na área de cosmologia teórica. Também desenvolve trabalhos sobre história e filosofia da ciência.

Referências

- [1] Aristotle, *Fisica* (Bompiani, Milano, 2011).
- [2] Epicuro, *Epicuro, Cartas e Princípios* (Mon-tecristo Editora, 2019).
- [3] T. Carus, *The way things are: the De re-rum natura of Titus Lucretius Carus* (Indiana University Press, Bloomington, 1969).
- [4] D. Marcondes, *A filosofia árabe: um encontro entre Ocidente e Oriente*, Expresso Zahar (Zahar, 2016).
- [5] T. R. Rovaris, *O projeto epicurista anti-ristotélico de pierre gassendi*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia (2007). Disponível em <http://www.repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/11223>, acesso em dez. 2021.
- [6] L. Zaterka, *Robert Boyle e a química experimental - O ensaio do nitro: alguns aspectos relacionados à polêmica com espínosa*, Cadernos de História e Filosofia da Ciência **11**(1), 63 (2001).
- [7] R. F. de Farias e L. S. das Neves, *História da Química: Um Livro-Texto Para a Graduação* (Editora Átomo, 2011), 2 ed.
- [8] I. Newton, *Principia - Princípios Matemáticos de Filosofia Natural*, vol. 1 (Editora Folha de São Paulo, 2010).
- [9] F. Greenaway, *John Dalton and the Atom* (Cornell University Press, Nova York, 1966).
- [10] P. de La Catardiére, *História das Ciências - Da Antiguidade aos Nossos Dias*, vol. 1 e 2 (Texto & Grafia, 2010).
- [11] S. R. Dahmen, *A obra de Boltzmann em física*, Revista Brasileira de Ensino de Física **28**(3), 281 (2006).
- [12] J. C. Maxwell, *V. Illustrations of the dynamical theory of gases - Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **19**(124), 19 (1860).
- [13] J. C. Maxwell, *II. Illustrations of the dynamical theory of gases*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **20**(130), 21 (1860).
- [14] H. Helmholtz, *Über integrale der hydrodynamischen gleichungen, welche den wirbelbewegungen entsprechen*, *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1858**(55), 25 (1858).

- [15] J. J. Thomson, *XXIV. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **7**(39), 237 (1904).
- [16] E. Rutherford, *LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **21**(125), 669 (1911).
- [17] W. H. Wollaston, *XII. A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **92**, 365 (1802).
- [18] T. Hockey (ed.), *The biographical encyclopedia of astronomers* (Springer, New York, 2007).
- [19] C. Filgueiras, J. Braga e N. H. T. Lemes, *O centenário da molécula de Bohr*, *Química Nova* **36**(7), 1078 (2013).
- [20] H. A. Lorentz, *La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants / par H.A. Lorentz*. (E.J. Brill, Leide, 1892).
- [21] O. J. Lodge, *The influence of a magnetic field on radiation frequency*, *Proceedings of the Royal Society of London* **60**(359-367), 513 (1897).
- [22] N. Bohr, *I. On the constitution of atoms and molecules*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26**(151), 1 (1913).
- [23] S. I. Tomonaga, *Quantum Mechanics vol. 1 - Old Quantum Theory* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [24] N. Bohr, *Über die anwendung der quantentheorie auf den atombau*, *Zeitschrift für Physik* **13**(1), 117 (1923).
- [25] E. J. Evans, *The spectra of Helium and Hydrogen*, *Nature* **92**(2288), 5 (1913).
- [26] H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra* (McGraw-Hill, New York, 1934).
- [27] A. Fowler, *The spectra of helium and hydrogen*, *Nature* **92**(2295), 232 (1913).
- [28] N. Bohr, *The spectra of helium and hydrogen*, *Nature* **92**(2295), 231 (1913).
- [29] N. Bohr, *XXXVII. On the constitution of atoms and molecules*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26**(153), 476 (1913).
- [30] N. Bohr, *Sobre a constituição de átomos e moléculas*, vol. II de *Textos Fundamentais da Física Moderna* (Fundação Calouste Gulbenkian, 1979).
- [31] J. Ishiwara, *The universal meaning of the quantum of action*, *The European Physical Journal H* **42**(4), 523 (2017).
- [32] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation* (Dover Publications, 1991).
- [33] M. Eckert, *How Sommerfeld extended Bohr's model of the atom (1913-1916)*, *Eur. Phys. J. H* **39**(2), 141 (2014).
- [34] N. Bohr, *LIX. On the effect of electric and magnetic fields on spectral lines*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **27**(159), 506 (1914).
- [35] P. Debye e A. Sommerfeld, *Theorie des lichtelektrischen effektes vom standpunkt des wirkungsquantums*, *Annalen der Physik* **346**(10), 873 (1913).
- [36] A. Sommerfeld, *Der zeemaneffekt eines anisotrop gebundenen elektrons und die beobachtungen von paschen-back*, *Annalen der Physik* **345**(4), 748 (1913).
- [37] A. Sommerfeld, *On the theory of the Balmer series - presented at the meeting on 6 december 1915*, *Eur. Phys. J. H* **39**(2), 157 (2014).
- [38] A. Sommerfeld, *The fine structure of Hydrogen and Hydrogen-like lines - presented at the meeting on 8 january 1916*, *Eur. Phys. J. H* **39**(2), 179 (2014).

- [39] A. Sommerfeld, *Zur quantentheorie der spektrallinien*, *Annalen der Physik* **356**(18), 125 (1916).
- [40] A. Sommerfeld, *Atombau Und Spektrallinien* (Nabu Press, 2010).
- [41] P. S. Epstein, *Zur theorie des starkeffektes*, *Annalen der Physik* **355**(13), 489 (1916).
- [42] K. Schwarzschild, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin* 189 (1916).
- [43] P. Ehrenfest, *Adiabatische invarianten und quantentheorie*, *Annalen der Physik* **356**(19), 327 (1916).
- [44] J. M. Burgers, *Adiabatic invariants of mechanical systems. i.*, *Proceedings of the Amsterdam Academy* **20**, 149 (1917).
- [45] B. L. van der Waerden, *Sources of quantum mechanics* (Dover Publications, Nova York, 1968).
- [46] H. A. Kramers, *Über das modell des heliumatoms*, *Zeitschrift für Physik* **13**(1), 312 (1923).
- [47] J. C. Slater, *Radiation and atoms*, *Nature* **113**(2835), 307 (1924).
- [48] W. Bothe e H. Geiger, *Über das wesen des compton-effekts; ein experimenteller beitrag zur theorie der strahlung*, *Zeitschrift für Physik* **32**(1), 639 (1925).
- [49] A. H. Compton e A. W. Simon, *Directed quanta of scattered x-rays*, *Phys. Rev.* **26**, 289 (1925).
- [50] A. I. Miller, *Early Quantum Electrodynamics: A Source Book* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [51] M. Born, *Über quantenmechanik*, *Zeitschrift für Physik* **26**(1), 379 (1924).
- [52] M. Born e W. Pauli, *Über die quantelung gestörter mechanischer systeme*, *Zeitschrift für Physik* **10**(1), 137 (1922).
- [53] M. Born e W. Heisenberg, *Über phasenbeziehungen bei den bohrschen modellen von atomen und molekeln*, *Zeitschrift für Physik* **14**(1), 44 (1923).
- [54] M. Born e W. Heisenberg, *Die elektronenbahnen im angeregten heliumatom*, *Zeitschrift für Physik* **16**(1), 229 (1923).
- [55] H. A. Kramers e W. Heisenberg, *Über die streuung von strahlung durch atome*, *Zeitschrift für Physik* **31**(1), 681 (1925).
- [56] P. Drude, *Zur geschichte der elektromagnetischen dispersionsgleichungen*, *Annalen der Physik* **306**(2), 437 (1900).
- [57] R. Ladenberg, *Die quantentheoretische deutung der zahl der dispersionselektronen*, *Zeitschrift für Physik* **4**(4), 451 (1921).
- [58] W. Pauli, *Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren*, *Zeitschrift für Physik* **31**(1), 765 (1925).
- [59] M. Born, *Física Atômica* (Fundação Calouste Gulbenkian, 1965).
- [60] E. C. Stoner, *LXXIII. The distribution of electrons among atomic levels*, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **48**(286), 719 (1924).
- [61] W. Pauli, *Über den einfluß der geschwindigkeitsabhängigkeit der elektronenmasse auf den zeemaneffekt*, *Zeitschrift für Physik* **31**(1), 373 (1925).