



Nelson Studart^{1#}

¹Ilum Escola de Ciência, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas, SP, Brasil.

Palavras-chave

história da física
material instrucional
mecânica quântica

Resumo

O artigo parafraseia os trabalhos de Max Planck (1901) sobre a quantização da energia, de Albert Einstein (1905) em que propõe o quantum de luz, de Niels Bohr (1913) sobre a teoria atômica e de Louis de Broglie (1924) a respeito da dualidade onda-partícula. Esses trabalhos foram decisivos para a criação da mecânica quântica. O objetivo é comemorar o centenário do nascimento da física quântica e disponibilizar ao professor de física um material didático que considera episódios relevantes da história da física no início do século XX.

1. Introdução

O ano de 2025 foi proclamado pelas Nações Unidas como o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas (International Year of Quantum Science and Technologies - www.quantum2025.org). Ao longo do ano, deverão ser promovidas “atividades em todos os níveis destinadas a aumentar a consciência pública sobre a importância da ciência e das aplicações quânticas”. O público-leitor da FnE, formado majoritariamente por professores de física do Ensino Médio, é conclamado a participar de atividades de caráter regional ou nacional promovidas por associações científicas, como a SBPC, a SBF

e a SBQ, entre outras, mas, principalmente, a realizar eventos e atividades nas escolas e na sala de aula.

Este artigo inicia as contribuições da FnE para o Ano da Quântica, abordando trabalhos revolucionários em que foram apresentados conceitos e teorias essenciais à formulação da mecânica quântica matricial em 1925 por Werner Heisenberg (1901-1976), Max Born (1882-1970) e Pas-

cual Jordan (1902-1980) e da mecânica quântica ondulatória por Erwin Schrödinger (1887-1961) no ano seguinte.

A história da mecânica quântica pode ser contada essencialmente a partir de duas vertentes.

Este artigo inicia as contribuições da FnE para o Ano da Quântica, abordando trabalhos revolucionários em que foram apresentados conceitos e teorias essenciais à formulação da mecânica quântica matricial e da mecânica quântica ondulatória

Autora de correspondência. E-mail: nelson.studart@ilum.cnpem.br.

Este é um artigo de acesso livre sob licença Creative Commons



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

Copyright © 2025, Copyright by Sociedade Brasileira de Física. Printed in Brazil.

Uma delas foi o teorema estabelecido por Gustav Kirchhoff (1824-1887), em 1859, segundo o qual a intensidade de radiação dentro da cavidade do corpo negro, aquele que absorve toda a luz que incide sobre ele, depende apenas da temperatura e da frequência $I(\nu, T)$, independentemente da forma, do tamanho ou da composição do corpo. No entanto, a aplicação dos princípios básicos da termodinâmica e do eletromagnetismo não teve sucesso em encontrar a forma funcional de $I(\nu, T)$ que correspondesse à curva experimental. Esse foi um dos maiores desafios da física teórica ao final do século XIX e levou à proposta de Max Planck (1858-1947) sobre a quantização da energia.

A outra vertente foram os trabalhos de Robert Bunsen (1811-1899) e Kirchhoff sobre os espectros de linha dos elementos químicos. O espectro é obtido ao se fazer passar uma fonte de luz, gerada pela passagem de uma descarga elétrica através de um gás, que produz raios que, separados por um prisma ou por uma rede de difração, sensibilizam uma placa fotográfica. Os espectros são como impressões digitais que permitem reconhecer elementos com base nas cores de luz que eles emitem e absorvem. As frequências dessa luz característica deveriam estar ligadas à estrutura interna dos átomos, mas, por muito tempo, não se entendeu como. Diferentemente do espectro contínuo da radiação térmica, a radiação emitida pelos átomos do gás é concentrada em um certo número de comprimentos de onda. O modelo nuclear de Ernest Rutherford (1871-1937) e o espectro de linha do hidrogênio foram os ingredientes essenciais para que Niels Bohr (1885-1962) construísse sua radical teoria atômica quântica.

Este artigo se propõe a parafrasear os trabalhos fundamentais de Max Planck, *Sobre a lei de distribuição de energia no espectro normal* [1]; de Albert Einstein (1879-1955), *Sobre um ponto de vista heurístico acerca da produção e transformação da luz* [2]; de Louis de Broglie (1892-1967), *Pesquisas sobre a teoria dos quanta* [3], e de Niels Bohr, *Sobre a constituição de átomos e moléculas* [4]. Tais trabalhos são considerados, do ponto de vista histórico, contribuições relevantes para a criação da mecânica quântica.

Um dos objetivos é mostrar ao leitor como esses trabalhos fundamentais foram escritos de maneira clara e, na opinião do autor, podem ser lidos e discutidos em sala de aula.

2. A radiação do corpo negro

Um corpo aquecido emite radiação eletromagnética em um amplo espectro contínuo de frequências, concentrando-se majoritariamente na região do infravermelho. É bem conhecido, por exemplo, que o ferro fundido em uma siderúrgica apresenta uma coloração

que varia do tom normal à temperatura ambiente, passando pelo vermelho até atingir uma tonalidade azulada em temperaturas mais altas. De maneira geral, matéria e radiação interagem e atingem o equilíbrio termodinâmico por meio de trocas de energia.

William Ritchie (1790-1837) demonstrou, em 1833, que para dois corpos α e β em equilíbrio térmico, a razão entre a potência emissiva - isto é, a quantidade de energia radiante emitida por unidade de área e por unidade de tempo - e a potência de absorção ou absorvância - ou seja, a fração de energia incidente sobre a superfície que é absorvida - é a mesma, ou seja, $e_\alpha/a_\alpha = e_\beta/a_\beta$. Suponha que um dos corpos apresente a propriedade de que $a_N = 1$, ou seja, o corpo N absorve toda a radiação que incide sobre ele. Assim, denominamos N de corpo negro. É evidente que $e_N = e_\alpha/a_\alpha$ tal que $e_N > e_\alpha$ para qualquer corpo α . Portanto, o corpo negro possui a maior potência emissiva de todos os corpos. Um corpo com essas

características especiais pode ser aproximado por meio de uma caixa oca (como um forno, por exemplo) com paredes internas metálicas e uma pequena abertura que permite a passagem de radiação, conforme ilustrado na Fig. 1. Toda a radiação que entra na cavidade permanece em seu interior, sendo espalhada pelas paredes da cavidade até atingir o equilíbrio térmico. Dessa forma, toda a radiação incidente é absorvida pelo corpo.

Em suma, a radiação do corpo negro é a radiação térmica eletromagnética emitida por um corpo negro. Essa radiação pode ser decomposta em um espectro de frequências ou comprimentos de onda que dependem da temperatura do corpo. Embora planetas e estrelas não sejam corpos negros ideais nem estejam em equilíbrio térmico com sua vizinhança, a radiação de corpo negro é uma boa aproximação para a energia que emitem. Ela desempenha um papel crucial na mudança climática, pois está relacionada com o efeito estufa e a absorção da luz solar pela Terra.

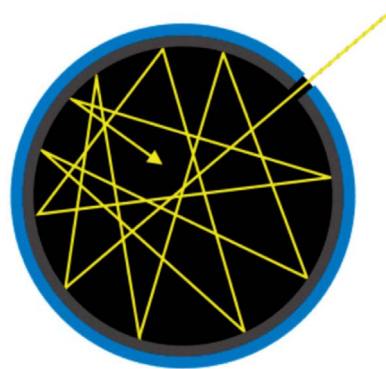


Figura 1 - Representação conceitual de um corpo negro.

Formalmente, a energia emitida por um corpo negro é descrita por meio de uma função de distribuição $\rho(\nu, T)$ tal que $\rho(\nu, T)d\nu$ é a densidade de energia (energia por unidade de volume) da radiação com frequência no intervalo compreendido entre ν e $\nu + d\nu$ quando a temperatura da cavidade está a uma temperatura absoluta T .

2.1. Leis universais da radiação térmica

Em 1859, Kirchhoff demonstrou um teorema estabelecendo que a potência emissiva de um corpo negro depende só da temperatura, de modo que

$$e_N = F(\nu, T), \quad (1)$$

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

Com base na termodinâmica e na teoria eletromagnética da radiação, é possível deduzir duas leis relativas à dependência da radiação do corpo negro com a temperatura. O trabalho experimental realizado em 1879 por Joseph Stefan (1835-1893) e a consequente demonstração teórica por Ludwig Boltzmann (1844-1906) em 1884 levaram à lei de Stefan-Boltzmann, que estabelece que a energia total contida na cavidade é proporcional à quarta potência da temperatura:

$$U = \sigma T^4, \quad (2)$$

em que σ é a constante de Stefan-Boltzmann. Essa lei é demonstrada com base na existência de uma pressão de radiação, conforme previsto pela teoria eletromagnética, e considerando a cavidade como uma máquina térmica sujeita às leis da termodinâmica.

A outra lei, chamada lei de deslocamento de Wien, formulada por Wilhelm Wien (1864-1928) em 1893, afirma que a distribuição espectral da densidade de energia é dada por uma equação do tipo:

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

em que f é uma função apenas da razão entre a frequência e a temperatura. Essa relação pode ser deduzida por meio do efeito Doppler originado quando a radiação incide sobre um espelho hipotético móvel. É fácil verificar que a lei de Stefan-Boltzmann está contida na lei de deslocamento de Wien, bastando substituir a Eq. (3) em $U = \int \rho(\nu, T)d\nu$.

A lei de Wien pode ser escrita também em termos do comprimento de onda da radiação. Como $c = \lambda\nu$, o resultado é

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

A origem do nome “lei de deslocamento” de Wien deve-se ao fato de que o comprimento de onda no qual a intensidade de radiação é máxima é desviado com a

temperatura de acordo com a relação

$$\lambda_{\max} T = \text{cte} \quad \text{ou} \quad \lambda_{\max} \propto \frac{1}{T}.$$

Essa relação é facilmente deduzida da Eq. (4), simplesmente calculando o comprimento de onda para o qual $\rho(\lambda, T)$ é máximo.

O passo seguinte consistiu em determinar a forma funcional de $f(\nu/T)$. Estudos mostraram que os princípios básicos da termodinâmica e do eletromagnetismo, por si sós, não eram suficientes para determinar $f(\nu/T)$, e surgiram muitas fórmulas empíricas que foram ajustadas aos resultados experimentais. Uma das fórmulas, proposta pelo próprio Wien em 1896, foi baseada em argumentos duvidosos de que a distribuição de energia no corpo negro deveria ser semelhante àquela proposta por Maxwell para a distribuição de velocidades das moléculas de um gás. Desse modo, surgiu a fórmula empírica de Wien, dada por:

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \alpha \exp\left(-\beta \frac{\nu}{T}\right), \quad (6)$$

em que α e β são parâmetros ajustáveis. Até por volta de 1899, a fórmula de Wien descrevia muito bem os resultados experimentais para a densidade de energia a altas frequências ou para pequenos comprimentos de onda.

2.2. Max Planck e o quantum de energia

A partir do desafio de encontrar uma fórmula precisa e bem fundamentada para a distribuição espectral do corpo negro, nasceu a teoria quântica, introduzida por Max Planck.

Em 1897, aos quase 40 anos, Planck começou a estudar o problema da radiação do corpo negro. De acordo com o teorema de Kirchhoff, a radiação possuía um caráter universal, de modo que Planck procurou uma abordagem que consistia em encontrar uma base na eletrodinâmica para a irreversibilidade do processo que conduzia a radiação ao equilíbrio térmico. A questão central era determinar como a radiação e a matéria interagem e atingem o equilíbrio. Como podemos explicar que um sistema conservativo formado pela radiação eletromagnética e uma coleção de ressonadores (osciladores harmônicos) chega ao equilíbrio sem invocar outras hipóteses além das leis da teoria eletromagnética e da termodinâmica? A escolha dos osciladores harmônicos como um modelo simples para a matéria pode ser justificada pelo teorema de Kirchhoff, que assegura a independência da radiação do corpo negro em relação à composição da matéria.

Boltzmann, o criador da mecânica estatística, não acreditava nessa abordagem, pois, sendo as equações de Maxwell invariantes por inversão temporal, não poderiam dar origem à irreversibilidade. Por isso, ele acreditava que hipóteses adicionais deveriam ser

introduzidas, sugerindo uma “radiação natural”, da mesma forma que introduziu o conceito de “caos molecular” como base de sua teoria cinética.

Em 1899, Planck provou um teorema bastante importante que estabelecia uma relação entre a densidade de energia $\rho(\nu, T)$ e a energia média $\bar{u}(\nu, T)$ do conjunto de osciladores harmônicos que modelava os átomos na superfície interna da cavidade do corpo negro. O resultado é dado por:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{u}(\nu, T). \quad (7)$$

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

O caminho percorrido por Planck para chegar ao resultado correto da expressão de $\rho(\nu, T)$ está descrito em detalhes na Ref. [5].

Um resumo da ópera: em uma comunicação na reunião de 19 de outubro de 1900 da Sociedade Alemã de Física, Planck apresentou sua fórmula, obtida a partir de uma interpolação entre a fórmula de Wien para altas frequências e o comportamento oposto para baixas frequências, com base em resultados experimentais muito recentes. O resultado da fórmula de Planck é, em notação atual, dado por:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (8)$$

Planck relembra: “Rubens comparou minha fórmula com suas medidas e encontrou uma concordância satisfatória para todo ponto [da curva]. Medidas posteriores também confirmaram minha fórmula de radiação mais e mais e, quanto mais precisos os resultados, mais acurada era a fórmula (...) A partir do dia em que formulei a lei, comecei a me dedicar à tarefa de investi-la de um significado físico real.”

Que argumentos teóricos podiam ser empregados para dar um significado físico à nova fórmula empírica? Planck invoca, a contragosto, as ideias de Boltzmann sobre a entropia e a probabilidade, expressas pela relação

$$S = k \log W, \quad (9)$$

em que W é o número de maneiras como o sistema pode ser rearranjado no nível microscópico sem alterar o estado macroscópico. Uma simples análise combinatória permite calcular a entropia e, a partir dela, a energia total do sistema de ressonadores. Na sessão de 14 de dezembro de 1900 da Sociedade Alemã de Física, Planck apresentou sua fórmula de radiação do corpo negro (Eq. (8)), que concordava excepcionalmente com os dados experimentais em toda a região do espectro eletromagnético. Na parte

final de seu trabalho, Planck apresentou os valores numéricos das constantes h e k , ajustados com base nos resultados experimentais: $h = 6,55 \times 10^{-27}$ erg.s e $k = 1,346 \times 10^{-16}$ erg/K. O artigo completo foi publicado em 1901.

Deve-se ressaltar que a discretização da energia só aparece ao se computar a probabilidade da distribuição de energia entre os osciladores. Nenhuma referência a $\varepsilon = nh\nu$. Na verdade, apenas em outubro de 1908, em uma carta a Hendrik Lorentz (1853-1928), Planck mencionou a quantização da energia e a necessidade de uma descontinuidade: “Eu poderia dizer que proponho duas hipóteses: A energia do ressonador em um dado instante é gh (sendo g um número inteiro ou 0), e a energia emitida e absorvida por um ressonador durante um intervalo de tempo contendo bilhões de oscilações (e, portanto, também a energia média de um oscilador) é a mesma que a equação do pêndulo”.

A expressão clássica da energia média, $\bar{u}(\nu, T) = kT$, é obtida aplicando o teorema da equipartição para dois graus de liberdade do ressonador. É importante notar que, caso Planck tivesse usado essa expressão, teria obtido o resultado da lei de Lord Rayleigh (1842-1919) e James Jeans (1887-1946), dado por

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

que reproduz os resultados experimentais a baixas frequências, mas diverge na região do ultravioleta. Einstein, em seu artigo de 1905, tratado na Seção 3, chama a atenção para o fato de que a teoria clássica era incapaz de explicar a radiação do corpo negro, tendo em vista o resultado dado pela Eq. (10). Paul Ehrenfest (1880-1933) cunhou o termo “catástrofe do ultravioleta” para essa divergência da densidade de energia.

Foi Lorentz, em 1910 e posteriormente em 1913, que obteve a fórmula da radiação do corpo negro usando explicitamente a quantização da energia do oscilador, como é comumente mostrado nos livros didáticos. Nessa abordagem, a distribuição de energia é dada pela distribuição de Boltzmann $\exp(-\beta\varepsilon)$. A energia média dos osciladores é calculada como

$$\bar{u} = \frac{\sum \varepsilon \exp(-\beta\varepsilon)}{\sum \exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-\beta nh\nu)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu)} = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu),$$

em que $\beta = 1/kT$. Notando que a série que aparece na Eq. (14) é uma série geométrica que pode ser facilmente somada, obtém-se facilmente que

$$\bar{u}(\nu, T) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}, \quad (12)$$

que, usando Eq. (7), é o resultado de Planck.

As implicações do trabalho de Planck foram notáveis para o desenvolvimento da física no século XX. A princípio, enfrentou enorme oposição. Alguns cientistas consideraram sua fórmula apenas mais uma fórmula empírica, derivada por meio de um artifício matemático, que reproduzia bem os resultados experimentais. Muitos acreditavam que a distribuição espectral poderia ser determinada sem invocar a hipótese quântica. Como dito acima, o próprio Planck só veio a comentar a descontinuidade da energia muito tempo depois e se mostrou cético em relação a possíveis aplicações de sua ideia para outros sistemas físicos.

Deve-se reconhecer o mérito de Einstein em mostrar que a hipótese quântica poderia ser introduzida em outros fenômenos físicos, nos quais a teoria clássica não apresentava resultados satisfatórios, como será discutido na Seção 3. A Fig. 2 mostra que o espectro da radiação cósmica de fundo coincide perfeitamente com a previsão de Planck para o espectro de radiação do corpo negro a uma temperatura de 2,725 K. Os resultados comprovam as previsões da teoria do Big Bang com extraordinária precisão [6].

3. O quantum de luz de Einstein

No ano de 1905, Einstein introduziu a hipótese do quantum de luz, revivendo a teoria corpuscular da radiação. Nesse artigo, Einstein, inicialmente, faz uma defesa da teoria eletrodinâmica de Maxwell, afirmando que “a teoria ondulatória da luz, que opera com funções contínuas no espaço, tem sido excelentemente jus-

tificada para a representação de fenômenos puramente ópticos [reflexão, refração, difração, dispersão] e dificilmente será substituída por outra teoria”.

Apesar dessa convicção na eletrodinâmica, Einstein considera uma hipótese radical para o caso de transformação e conversão da luz:

Quando um feixe de luz se propaga, a partir de uma fonte pontual, a energia não é continuamente distribuída sobre um volume crescente, mas consiste em um número finito de “quanta” de energia, localizados no espaço, que se movem sem se dividir e que só podem ser absorvidos ou emitidos como um todo.

Observe que a hipótese de Einstein estabelece que a luz não é apenas discreta, mas que seus constituintes (os quanta) são independentes entre si e localizados no espaço.

3.1. A lei de radiação do corpo negro segundo Einstein

É interessante notar que antes de justificar sua hipótese, Einstein tenha enfatizado, pela primeira vez, que o resultado clássico dado pela Eq. (10) levava a uma divergência da densidade de energia quando somada sobre todo o espectro de frequência, uma vez que

$$\int \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \int \nu^2 d\nu = \infty.$$

Ou seja, o princípio da equipartição da energia usado para chegar à Eq. (7) não era válido para a radiação.

A seguir, Einstein passa a estabelecer a lei da radiação do corpo negro em termos da relação entre a densidade de entropia $\phi(\rho, \nu)$ e da densidade de energia ρ da radiação. Define a entropia da radiação em todas as frequências confinada em um volume V como

$$S = V \int_0^\infty \phi(\rho, \nu) d\nu. \quad (13)$$

Usando o princípio de entropia máxima, Einstein mostra que

$$dS = \frac{\partial \phi}{\partial \rho} d\rho. \quad (14)$$

E, “como dE é igual ao calor adicionado e o processo é reversível”, tem-se que

$$dS = \frac{1}{T} dE. \quad (15)$$

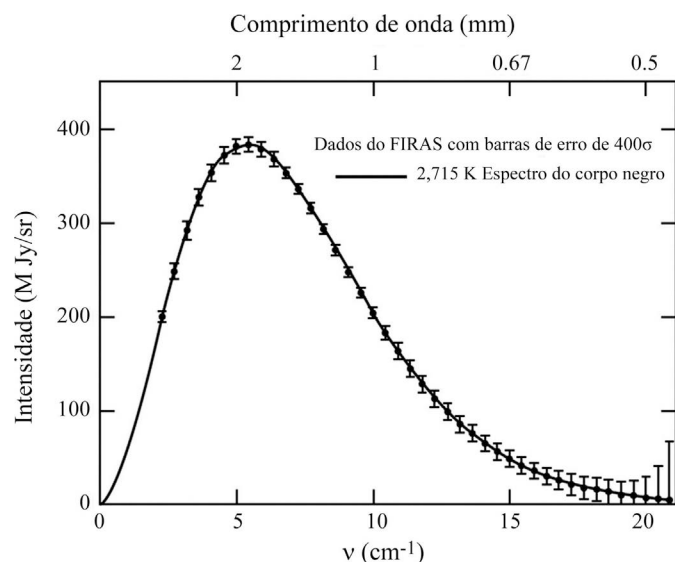


Figura 2 - Resultados de medidas feitas pelo instrumento FIRAS, instalado no satélite COBE. O eixo horizontal é o número de onda ou 1/[comprimento de onda em cm]. O eixo vertical é a potência por unidade de área por unidade de frequência e por unidade de ângulo sólido em megajanskies por esterradiano. 1 jansky é 10^{-26} watts/m²/Hz. As barras de erro estão multiplicadas por 400 de forma a serem visualizadas. Fonte: Ref. [7].

Comparando as Eqs. (14) e (15), chega-se a

$$\frac{\partial \varphi(\rho, \nu)}{\partial \rho} = \frac{1}{T}. \quad (16)$$

Einstein considera a Eq. (16) a expressão geral da lei da radiação do corpo negro. De maneira geral, “pode-se determinar a lei da radiação do corpo negro a partir da função φ , e, vice-versa, a função ρ pode ser determinada integrando a primeira, considerando que φ se anula quando $\rho = 0$.”

Os passos de Einstein para encontrar uma expressão para φ são os mesmos que os de Planck para determinar ρ , mas em ordem reversa. Ele parte da fórmula de Wien para então calcular a entropia do sistema.

3.2. Analogia entre o sistema de quanta de luz no corpo negro e o gás de moléculas

Einstein passa a calcular a entropia de radiação usando a fórmula de Wien, embora deixe claro que a fórmula não é estritamente válida, mas que tem concordado muito bem com a experiência no limite de (ν/T) grande e que o cálculo da entropia é válido apenas no limite de validade da fórmula de Wien.

Combinando as Eqs. (3) e (6), chega-se à fórmula de Wien,

$$\rho(\nu, T) = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T}.$$

Invertendo para obter T da equação acima, tem-se que

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta \nu} \log \frac{\rho}{\alpha \nu^3} \quad (17)$$

e, usando a Eq. (16), pode-se escrever

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = -\frac{1}{\beta \nu} \log \frac{\rho}{\alpha \nu^3}.$$

Integrando essa expressão, obtém-se

$$\varphi(\rho, \nu) = -\frac{\rho}{\beta \nu} \left[\log \frac{\rho}{\alpha \nu^3} - 1 \right]. \quad (18)$$

Agora, Einstein considera a energia E e a entropia S da radiação no intervalo entre ν e $\nu + d\nu$ que ocupa um dado volume V

$$E \equiv \rho V d\nu, \quad S \equiv \varphi(\rho, \nu) V d\nu.$$

Dessas definições e da Eq. (18), segue que

$$S = -\frac{E}{\beta \nu} \left[\log \frac{E}{V \alpha \nu^3} - 1 \right]. \quad (19)$$

A variação de entropia se o volume que contém a radiação muda de V_0 para V , enquanto a energia é mantida constante, é dada por

$$\Delta S = S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \log \frac{V}{V_0}, \quad (20)$$

em que S_0 é a entropia da radiação quando esta ocupa o volume V_0 .

A partir desse resultado, Einstein antecipa que “a entropia de uma radiação monocromática de densidade suficientemente baixa varia com o volume de acordo com a mesma lei que a entropia de um gás ideal ou de uma solução diluída”.

Nesse ponto, Einstein introduz o princípio de Boltzmann: “a equação que acabamos de encontrar será interpretada a seguir com base no princípio introduzido na física pelo Sr. Boltzmann, segundo o qual a entropia de um sistema é uma função da probabilidade de seu estado”.

Einstein usa o princípio de Boltzmann para calcular a probabilidade de que, devido a flutuações aleatórias, uma quantidade de radiação com frequência ν em um volume V_0 se concentre em um volume menor $V < V_0$. De acordo com o princípio de Boltzmann, a entropia decresce segundo a expressão:

$$S - S_0 = k \log W, \quad (21)$$

em que W é a probabilidade relativa do estado final em relação ao estado inicial [Einstein usa R/N para denotar a constante de Boltzmann k].

A seguir, Einstein usa o princípio de Boltzmann para determinar a diferença de entropia de um gás ideal de moléculas. Ele considera que “a probabilidade de que, em um instante de tempo escolhido aleatoriamente, todos os n pontos móveis [moléculas] em um dado volume V_0 sejam contidos (por acaso) no volume V é uma probabilidade estatística” e, portanto,

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^n. \quad (22)$$

Usando a Eq. (21) obtém-se

$$S - S_0 = nk \log \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (23)$$

Caso se escreva a Eq. (20) na forma

$$S - S_0 = k \log \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{k} \frac{E}{\beta \nu}} \right], \quad (24)$$

e se compare com o resultado do princípio de Boltzmann, chega-se à conclusão de que “se a radiação monocromática de frequência ν e energia E estiver encerrada (por paredes refletoras) no volume V_0 , a probabilidade de que em um instante escolhido aleatoriamente toda a energia da radiação esteja contida na porção V do volume V_0 é

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{k} \frac{E}{\rho\nu}} \quad (25)$$

Comparando-se as Eqs. (22) e (25) obtém-se que $n = \frac{1}{k} \frac{E}{\rho\nu}$. Na notação atual, o parâmetro $\beta = h/k$, como pode ser verificado facilmente tomando o limite da fórmula de Planck para (ν/T) grande ($e^{\beta h\nu} \gg 1$) e comparando com a fórmula empírica de Wien. Assim, pode-se escrever que $E = nh\nu$. A partir desse resultado, Einstein conclui que:

Radiação monocromática de baixa densidade [...] comporta-se termodinamicamente como se ela consistisse em quanta de energia mutuamente independentes de magnitude $h\nu$.

E, a seguir, enuncia o princípio heurístico:

Se a radiação monocromática se comporta como se a radiação fosse um meio descontínuo que consiste em quanta de energia de magnitude, então parece razoável investigar se as leis que governam a emissão e a transformação da luz são também construídas como se a luz consistisse em tais quanta de energia.

3.3. Aplicação da hipótese dos quanta de luz em processos de transformação de energia

Nas três últimas seções do artigo, Einstein considera três fenômenos de criação e conversão de energia que podem ser explicados como se a luz fosse composta de uma coleção de partículas independentes de energia.

1. Regra de Stokes da fotoluminescência: a energia do quantum refletido tem que ser menor do que a do incidente, devido à conservação de energia. Logo, a frequência da luz ν_2 não pode exceder àquela da luz incidente ν_1 , como observado experimentalmente. Nas palavras de Einstein: “Se a substância fotoluminescente não deve ser considerada uma fonte permanente de energia, então, de acordo com o princípio da energia, a energia de um quantum de energia produzido não pode ser maior do que a de um quantum de luz produtor; portanto, devemos ter $h\nu_2 \leq h\nu_1$ e, portanto, $\nu_2 \leq \nu_1$ ”.
2. Efeito fotoelétrico (geração de raios catódicos pela iluminação de corpos sólidos): Einstein explica o fenômeno por meio de sua agora famosa equação que estabelece que a energia cinética do elétron ejetado depende da frequência ν da luz incidente e da função trabalho P (uma característica do corpo desde que assumido que cada elétron, ao deixar o corpo, terá que realizar algum trabalho).

$$e\phi = h\nu - P. \quad (26)$$

em que e é a carga do elétron e ϕ é a diferença de potencial aplicado.

Einstein refere-se às experiências de Philipp Lenard (1862-1947), feitas em 1902, usando técnicas ainda rudimentares. Ressaltou um dos resultados intrigantes de que a energia do elétron emitido não dependia da intensidade da luz incidente, ao contrário do que previa a teoria eletromagnética:

Se cada quantum de energia da luz excitante transmite sua energia aos elétrons independentemente de todos os outros, então a distribuição de velocidade dos elétrons, isto é, a qualidade dos raios catódicos produzidos, será independente da intensidade da luz excitante.

A comprovação experimental de que Eq. (26) é correta foi feita por Robert Millikan (1868-1953) 15 anos depois. A Fig. 3 mostra o resultado de Millikan para o efeito fotoelétrico em que a linearidade da dependência do potencial aplicado com a frequência é claramente observada, como apontado por Einstein

Se a fórmula derivada estiver correta, então ϕ , apresentada como uma função da frequência da luz excitante em coordenadas cartesianas, deve ser uma reta cuja inclinação é independente da natureza da substância investigada.

3. Ionização de gases por luz ultravioleta: No processo de fotoionização, a energia do elétron emitido não pode exceder a energia $h\nu$ do quantum incidente. Ou seja $h\nu \geq J$, em que J é o potencial de ionização. Ele mostra que esse limite superior para J tem sido observado em experiências com o ar e gases rarefeitos. E conclui que se cada quantum de luz ioniza uma molécula, então o número de moléculas-grama j ionizadas dever ser dado por $j = L/h\nu$, em que L é quantidade de luz absorvida.

3.4. Dualidade onda-partícula da radiação

Por volta de 1909, Einstein retoma suas ideias sobre a natureza e a constituição da radiação e apresenta a seguinte expressão para as flutuações de energia: [9]

$$\langle \epsilon^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}, \quad (27)$$

em que $\langle \epsilon^2 \rangle$ são as flutuações de energia do corpo negro e $\langle E \rangle$ é a energia média do sistema em contato com um banho térmico a temperatura T . A energia média pode ser escrita como $\rho V d\nu$ tal que

$$\langle \epsilon^2(\nu, T) \rangle = kT^2 V d\nu \frac{\partial \rho}{\partial T}. \quad (28)$$

Essa equação expressa as flutuações de energia independentemente da forma de $\rho(\nu, T)$. Considere agora as três fórmulas do espectro de radiação do corpo negro

1. No caso da lei clássica de Rayleigh-Jeans (Eq. (10)), obtém-se

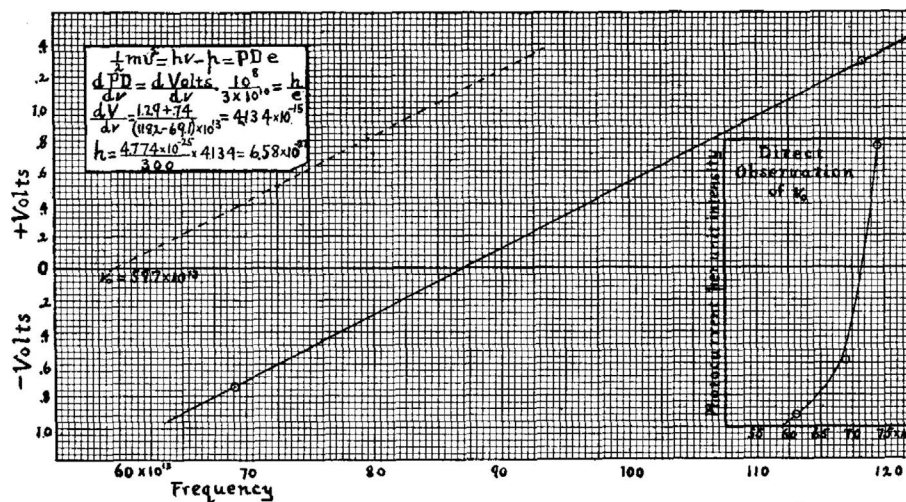


Figura 3 - A verificação experimental da fórmula de Einstein para o efeito fotoelétrico: gráfico do potencial de parada vs. frequência para o sódio. Na figura aparece o valor da constante de Planck. Fonte: Ref. [8].

$$\langle \epsilon^2(\nu, T) \rangle = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho^2 V d\nu.$$

- No caso da lei de Wien [$\rho = (8\pi/c^3)h\nu^2 \exp(-h\nu/kT)$], obtém-se

$$\langle \epsilon^2(\nu, T) \rangle = h\nu \rho V d\nu.$$

- E usando-se a fórmula de Planck (Eq. (8)), chega-se ao resultado

$$\langle \epsilon^2(\nu, T) \rangle = \left(h\nu \rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho^2 \right) V d\nu. \quad (29)$$

Esse resultado não encontra respaldo na teoria prevalente na época. Einstein salienta que, se apenas o “primeiro termo estiver presente, a flutuação da energia seria igual àquela produzida se a radiação fosse constituída de quanta pontuais de energia $h\nu$ movendo-se independentemente uns dos outros”. Ou seja, a radiação exibiria um comportamento corpuscular. Ele argumenta que o segundo termo provém das flutuações da energia devidas à interferência de raios luminosos, ou seja, a radiação apresentaria um comportamento ondulatório.

E vaticina: “a próxima fase do desenvolvimento da física teórica nos traria uma teoria da luz que poderia ser interpretada como uma espécie de fusão da teoria ondulatória e da teoria de emissão [partícula]”. Assim, de algum modo, podemos inferir um caráter dual da radiação no pensamento de Einstein.

4. De Broglie e a dualidade onda-partícula

Louis de Broglie, em sua tese de 1924, sugeriu uma dualidade radical entre matéria e ondas. Ele propôs combinar as duas fórmulas de Einstein de 1905 - da

teoria relativística $E = mc^2$ para a matéria e da teoria quântica $E = h\nu$ para a energia dos quanta de luz - pela simples, porém especulativa, relação $h\nu = mc^2$. Ou seja, de acordo com De Broglie, uma partícula de massa m poderia receber uma frequência e ser caracterizada por uma onda de fase. De Broglie usou sua ideia para propor uma interpretação da condição de quantização de Bohr-Sommerfeld e previu que, em uma órbita eletrônica estável, um elétron em movimento com momento p deveria exibir um comportamento ondulatório com comprimento de onda $\lambda = h/p$. Esse resultado foi validado para todos os tipos de partículas pela mecânica quântica e é conhecido como o comprimento de onda de De Broglie.

Nos livros didáticos que tratam da física moderna e contemporânea, as ideias de De Broglie são introduzidas, em geral, fora de seu contexto histórico, com ênfase em sua proposta de ondas de fase (ou ondas da matéria) associadas ao elétron, com o propósito de introduzir a equação de Schrödinger e ressaltar a comprovação experimental da difração de elétrons. Limitam-se a apresentar a relação $\lambda = h/p$ e sua aplicação à regra de quantização de Bohr.

O trabalho original de De Broglie foi apresentado em sua tese de doutorado, *Recherches sur la théorie des Quanta*, submetida à Universidade de Paris (Sorbonne) em 1924. A tese contém várias comunicações publicadas no *Comptes Rendus* da Academia de Ciências de Paris. Uma boa revisão do trabalho de De Broglie pode ser encontrada na Ref. [10].

De Broglie sugeriu uma ideia nova e radical de que os quanta de luz, propostos por Einstein, teriam propriedades semelhantes às de outras partículas materiais, como, por exemplo, uma massa em repouso, embora extremamente pequena. Nos anos seguintes, De Broglie se propôs a desenvolver uma teoria unificada, na qual todas as entidades físicas (elétrons, prótons, quanta de luz etc.) deveriam satisfazer as mesmas

equações e possuir as mesmas propriedades. O desenvolvimento dessa teoria é bastante complexo, de modo que a discussão está baseada em trechos de sua tese de doutorado. Vários autores mencionam pontos contraditórios na tese, mas que não serão analisados aqui. A discussão estará concentrada nos aspectos fundamentais da teoria ondulatória de De Broglie.

No prefácio à reedição de sua tese de doutorado em 1963, De Broglie destaca que se inspirou nos trabalhos de Einstein.

Lembro-me assim daqueles breves anos em que o meu pensamento, [...] voltava sempre à séria questão do aspecto duplo granular e ondulatório da luz que Einstein levantara quase 20 anos antes, na sua brilhante teoria de quanta de luz. Depois de ter ponderado longamente em solidão e meditação, ocorreu-me subitamente, em 1923, a ideia de que a descoberta feita por Einstein em 1905 deveria ser generalizada a todas as partículas materiais, e em particular aos elétrons. Descobri então as relações que generalizam as da teoria dos quanta de luz, que permitem estabelecer, entre qualquer partícula material e a onda que lhe associei, uma relação análoga à que Einstein estabeleceu entre a onda eletromagnética e o que hoje chamamos de fóton. Apresentadas em notas aos anais da Académie des Sciences no início do outono de 1923, essas ideias, um tanto desenvolvidas e esclarecidas, foram o tema de minha tese no ano seguinte.

4.1. Cinemática das ondas de fase

A hipótese fundamental introduzida por De Broglie consiste em associar a cada partícula de massa de repouso m_0 um fenômeno periódico de frequência ν_0 tal que

$$h\nu_0 = m_0c^2. \quad (30)$$

Para uma partícula em movimento com velocidade $V \equiv \beta c$, De Broglie considera dois diferentes movimentos periódicos com frequências ν e ν_1 . Um observador em repouso deveria concluir, a partir da energia total relativística da partícula $E = mc^2 = m_0c^2 / \sqrt{1 - \beta^2}$, uma frequência

$$\nu = \nu_0 (1 - \beta^2)^{-1/2}. \quad (31)$$

Por outro lado, o mesmo observador, a partir da fórmula padrão da dilatação temporal, também concluiria um fenômeno periódico interno, cuja frequência é

$$\nu_1 = \nu_0 (1 - \beta^2)^{1/2}. \quad (32)$$

Como reconciliar as expressões para ν_1 e ν dadas respectivamente pelas Eqs. (32) e (31)? De modo a resolver essa dificuldade, De Broglie assumiu de modo formal que a frequência ν não está diretamente associada ao comportamento periódico interno da partícula, mas a uma onda progressiva “fictícia” (onda de

fase) associada que acompanha a partícula através do espaço-tempo de um modo tal que está sempre em fase com o fenômeno periódico intrínseco de frequência ν_1 . Para manter a mesma fase, é necessário que a onda se propague com a velocidade

$$u = c/\beta. \quad (33)$$

Esse resultado pode ser mostrado considerando φ_1 e φ_2 , respectivamente as fases da periodicidade intrínseca e da onda progressiva. Assim,

$$\varphi_1 = 2\pi\nu_1 t \text{ e } \varphi_2 = 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{u}\right).$$

Igualando as fases, obtém-se

$$2\pi \frac{m_0c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{x}{u}\right) = 2\pi \frac{m_0c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2} t,$$

tal que

$$u = \frac{c}{\beta}.$$

Se a partícula está se movendo ao longo do eixo x de um observador fixo tal que em $t=0$, $x=0$, então x/t é simplesmente a velocidade da partícula e chega-se à Eq. (33).

4.2. Relação momento-comprimento de onda

Um dos resultados mais significativos da teoria ondulatória de De Broglie é a relação entre o momento da partícula p e o comprimento de onda λ associado,

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (34)$$

Como a teoria de De Broglie é essencialmente relativística, a Eq. (34) pode ser escrita como

$$\lambda = \frac{h}{m_0c\beta} (1 - \beta^2)^{1/2}. \quad (35)$$

Embora não tenha sido apresentada por De Broglie em sua tese na forma que se segue, uma derivação das Eqs. (34) e (35) pode ser feita com fins didáticos [11]. Para qualquer onda, a velocidade de fase $u = \lambda\nu$. Na teoria de De Broglie, a velocidade de fase é dada pela Eq. (33), $u = c/\beta$. A frequência da onda de fase está relacionada com a energia da partícula pela relação $E = h\nu$ e a energia relativística da partícula é $E = m_0c^2 / (1 - \beta^2)^{1/2}$.

4.3. De Broglie e a estabilidade do átomo de Bohr

No capítulo III de sua tese, De Broglie mostra como a teoria ondulatória dos quanta pode explicar a “misteriosa” regra de quantização de Bohr para o átomo de hidrogênio. Nas palavras de De Broglie [3]:

A propagação [da onda de fase] é, portanto, análoga à de uma onda líquida em um canal fechado sobre si mesmo e de profundidade variável. É fisicamente evidente que, para ter um regime estável, o comprimento do canal deve estar em ressonância com a onda; em outras palavras, porções da onda que se sucedem a uma distância igual a um número inteiro múltiplo do comprimento ℓ do canal e que estão, portanto, em mesmo ponto do canal, devem estar em fase. A condição de ressonância é

$$\ell = n\lambda, \quad (36)$$

se o comprimento de onda for constante e igual a

$$\int \frac{\nu}{u} d\ell = n, \quad (37)$$

com n inteiro no caso geral.

Agora, considere o elétron movendo-se em uma órbita circular de raio R ($\ell = 2\pi R$) em torno do núcleo com velocidade angular $\omega = V/R$, em que V é a velocidade tangencial. As órbitas são estáveis quando a condição de ressonância é satisfeita. Como a velocidade de fase, Eq. (33), $u = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{V} = \frac{c^2}{\omega R}$, e $h\nu = m_0 c^2$, De Broglie resolve a integral para obter

$$m_0 \omega R^2 = n\hbar, \quad (38)$$

que é a regra de quantização de Bohr para o momento angular que será apresentada na Seção 5.

4.4. Ondas de fase e grupo de ondas

De Broglie teve que lidar com um problema adicional relacionado à velocidade das ondas de fase, cujo resultado, dado pela Eq. (33), implica que $u > c$ e, portanto, a onda de fase não pode representar transporte de energia. A solução encontrada foi representar a partícula por um grupo de ondas de fase ou um pacote de ondas. Na notação moderna, considera-se a superposição de um número ilimitado de ondas harmônicas de diferentes comprimentos de onda, cujas amplitudes e fases se combinam para interferir de forma construtiva em uma pequena região e destrutiva nas demais. Nesse caso, a velocidade de grupo do pulso de ondas, na notação moderna, é dada por:

$$V_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad (39)$$

em que $k = 2\pi/\lambda$ e $\omega = 2\pi\nu$. Usando-se a Eq. (34) na forma $k = \hbar/p$ com p relativístico e ω dado por Eq. (31), mostra-se facilmente que $V_g = \beta c = V$.

A teoria ondulatória de De Broglie não foi recebida favoravelmente e foi ignorada pela maioria dos físicos fora de Paris. Mas, Einstein achou que a ideia de De Broglie poderia ser interessante para sua teoria quântica do gás (estatística de Bose-Einstein).

5. Bohr e a teoria quântica

Em 1913, Niels Bohr publicou no *Philosophical Magazine* a trilogia “Sobre a constituição de átomos e moléculas” em que esboça uma teoria sobre a estrutura dos átomos dos elementos químicos e a formação de moléculas de compostos químicos. Com esse tratado, Bohr concebe uma teoria quântica atômica e apresenta insights sobre a química quântica. Sua obra revolucionária representa uma contribuição importante para o processo que acabou por levar à formulação da mecânica quântica matricial. Na Parte I, publicada em abril, Bohr aborda o átomo de hidrogênio. A Parte II, que trata de sistemas com muitos elétrons, foi publicada em setembro. Já a Parte III, na qual ele considera as moléculas, apareceu em novembro.

Neste artigo, somente a parte I da trilogia será analisada com alguma profundidade. Uma leitura do artigo de Raicik é recomendada. [12]

Na introdução da Parte I, Bohr descreve o modelo de Rutherford para explicar os resultados experimentais do espalhamento de partículas α (núcleo de hélio) pela matéria:

De acordo com esta teoria, os átomos consistem em um núcleo carregado positivamente cercado por um sistema de elétrons mantidos juntos por forças de atração do núcleo; a carga negativa total dos elétrons é igual à carga positiva do núcleo. Além disso, presume-se que o núcleo seja a sede da parte essencial da massa do átomo e tenha dimensões lineares excessivamente pequenas em comparação com as dimensões lineares de todo o átomo. O número de elétrons em um átomo é deduzido como sendo aproximadamente igual à metade do peso atômico.

O modelo foi proposto a partir dos resultados experimentais de Geiger e Marsden, que observaram o espalhamento em grandes ângulos (retroespalhamento) de partículas α por um filme de ouro. Usando a mecânica clássica e a interação repulsiva coulombiana, Rutherford calculou a seção de choque do espalhamento das partículas α com o núcleo, e o resultado concordou muito bem com a experiência.

A seguir, Bohr argumenta que resultados recentes em fenômenos muito diferentes, como “os calores específicos, o efeito fotoelétrico, os raios de Roentgen etc.” mostram que “a eletrodinâmica clássica não consegue descrever o comportamento de sistemas de dimensões atômicas”. Ele conclui que “parece necessário introduzir nas leis em questão uma quantidade alheia à eletrodinâmica clássica: a constante de Planck”.

5.1. Ligação de elétrons ao núcleo

Na parte I, Bohr promete apresentar “o mecanismo de ligação dos elétrons a um núcleo positivo em relação à teoria de Planck” e mostrar “que é possível explicar de maneira simples a lei do espectro de linhas do hidrogênio”.

Bohr considera um elétron de massa m e carga $-e$ orbitando um núcleo de carga E . Deixando de lado o problema da instabilidade radioativa, ele trata da estabilidade mecânica. Nesse caso, o elétron descreve órbitas elípticas estacionárias, em que a frequência de revolução ω e o eixo maior da órbita $2a$ dependem da energia W que deve ser fornecida ao sistema para remover o elétron para uma grande distância do núcleo (energia de ionização, ou a energia necessária para o núcleo capturar o elétron). Sem perda de generalidade e para simplificar a álgebra, considere o elétron movendo-se em uma órbita circular de raio a . Para garantir a condição de estabilidade mecânica, a força centrípeta deve ser igual à força de Coulomb,

$$m(2\pi\omega)^2 a = \frac{eE}{a^2}, \quad (40)$$

em que ω é a frequência orbital do elétron na notação de Bohr. A frequência angular comumente usada para ω corresponde a $2\pi\omega$ na notação de Bohr.

A energia de ionização $W = -E_{tot} = T$, em que E_{tot} é a energia total do sistema e T é a energia cinética do elétron, como pode ser facilmente mostrado. A energia cinética é dada por

$$T = \frac{1}{2} m(2\pi\omega a)^2 = \frac{eE}{2a}, \quad (41)$$

em que a Eq. (40) foi usada. A energia de ionização é dada por

$$W = -(T + E_{pot}) = -\left(\frac{eE}{2a} + \frac{eE}{a}\right) = \frac{eE}{2a} = T. \quad (42)$$

Da Eq. (40), o valor de ω é obtido, usando a Eq. (42) para eliminar a . Assim,

$$\omega^2 = \frac{eE}{4\pi^2 m a^3} = \frac{2W^3}{m\pi^2 e^2 E^2}. \quad (43)$$

A expressão da frequência orbital do elétron pode ser escrita como

$$\omega = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{W^{3/2}}{eE\sqrt{m}}. \quad (44)$$

Usando Eq. (42), o raio da órbita pode ser expresso em termos da energia de ionização:

$$2a = \frac{eE}{W}. \quad (45)$$

As Eqs. (44) e (45) são as primeiras equações do artigo de Bohr. No texto a seguir, Bohr afirma que “se o valor de W não for dado, não haverá valores de ω e a característicos para o sistema em questão”, dando indí-

cios de que fixará ω e a e imporá uma condição de quantização sobre W .

Bohr passa então a considerar a instabilidade radioativa do sistema, uma vez que o elétron acelerado deve emitir radiação continuamente e espiralar na direção do núcleo. Baseando-se na teoria de Planck, ele postula a quantização da energia do elétron,

$$W = \tau h \frac{\omega}{2}, \quad (46)$$

em que τ é um inteiro. Bohr tenta justificar o fator $\frac{1}{2}$ na condição de quantização, uma vez que “de acordo com a teoria de Planck, seria de esperar que a quantidade de energia emitida no processo considerado fosse igual a $\tau h\nu$ ”. Mas deixa para depois a discussão sobre a necessidade de incluir esse fator. Inserindo-se a Eq. (44) na Eq. (46), chega-se a

$$W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2} \quad (47)$$

e as Eqs. (44) e (45) podem ser reescritas como

$$\omega = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^3 h^3} \quad (48)$$

e

$$2a = \frac{\tau^2 h^2}{2\pi^2 m e E}. \quad (49)$$

Bohr observa que, variando τ , é obtida uma série de valores de W , ω e a que correspondem a diferentes configurações do sistema e tem que admitir que para essas configurações não há radiação de energia.

Para ir além, Bohr estabelece os principais pressupostos em que sua teoria se baseia:

- 1) “Que o equilíbrio dinâmico dos sistemas nos estados estacionários pode ser discutido por meio da mecânica ordinária, enquanto a passagem dos sistemas entre diferentes estados estacionários não pode ser tratada nessa base.
- 2) Que esse último processo é seguido pela emissão de uma radiação homogênea para a qual a relação entre a frequência e a quantidade de energia emitida é dada pela teoria de Planck.”

5.2. Espectros de linha

Na seção seguinte, Bohr calcula o espectro de linhas do átomo de hidrogênio ($e = E$) para a transição do estado com $\tau = \tau_1$ para $\tau = \tau_2$. Da Eq. (48) obtém-se que

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right). \quad (51)$$

Uma vez admitido no item (2) que a radiação é homo-

gênea (monocromática) e que a quantidade de energia é igual a $h\nu$, sendo ν a frequência (cor) da radiação, obtém-se

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = h\nu \quad (52)$$

e então

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right). \quad (53)$$

Bohr chama a atenção de que as séries do hidrogênio conhecidas são obtidas fixando-se $\tau_2 = 2$ para a de Balmer e $\tau_2 = 3$ para a de Paschen. Para $\tau_2 = 1$ é prevista uma série na região do ultravioleta, observada em 1913 por Lyman, e para $\tau_2 = 4$, a série no infravermelho, observada em 1922 por Brackett. Outras séries foram observadas, fixando valores para τ_2 .

Na seção 3, Bohr apresenta sua justificativa para o fator $\frac{1}{2}$ que aparece na condição de quantização. Ele supõe uma condição mais geral para a energia

$$W = f(\tau)h\omega. \quad (54)$$

Procedendo-se da mesma forma que antes, obtém-se para a energia W e frequência orbital ω as expressões

$$W = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2h^2 f^2(\tau)}; \quad \omega = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2h^2 f^3(\tau)}. \quad (55)$$

A frequência da radiação emitida na transição do estado denotado por τ_1 para o estado denotado por τ_2 é dada, portanto, por

$$\nu = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2h^3} \left(\frac{1}{f^2(\tau_2)} - \frac{1}{f^2(\tau_1)} \right). \quad (56)$$

Tomando-se como referência a série de Balmer, deve-se considerar $f(\tau) = c\tau$. Para determinar c , Bohr considera a transição entre dois estados estacionários sucessivos caracterizados por grandes valores de τ , ou seja, $\tau = N$ e $\tau = N - 1$. Substituindo $f(\tau) = c\tau$ na Eq. (56), a frequência da radiação emitida entre esses estados sucessivos é dada por

$$\nu = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2c^2 h^3} \left(\frac{2N - 1}{N^2(N - 1)^2} \right) \approx \frac{\pi^2 me^2 E^2}{c^2 h^3} \frac{1}{N^3}, \quad (57)$$

para grandes valores de N . As frequências de revolução do elétron antes e depois da emissão podem ser escritas, a partir da Eq. (55) como

$$\omega_N = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2c^3 h^2 N^3}; \quad \omega_{N-1} = \frac{\pi^2 me^2 E^2}{2c^3 h^2 (N - 1)^3}. \quad (58)$$

Portanto, se N é grande, $\omega_N \cong \omega_{N-1}$ e “segundo a eletrodinâmica usual deveríamos esperar que a razão entre a frequência de radiação e a frequência de revo-

lução fosse também muito próxima de 1”. Comparando-se as Eqs. (57) e (58), verifica-se que essa condição só será satisfeita se $c = 1/2$.

Ao final da Seção 3, Bohr argumenta que é possível fornecer uma interpretação muito simples dos resultados prévios de quantização em termos de outras grandezas da mecânica. Como $W = T$ e $T = \frac{1}{2}m(2\pi\omega a)^2$ para órbitas circulares, tem-se que o momento angular M é dado por

$$M = m(2\pi\omega a)a = \frac{W}{\pi\omega}. \quad (59)$$

Como foi assumido que $W = \tau h\omega/2$, a condição de quantização torna-se

$$M = \tau \frac{h}{2\pi} = \tau \hbar. \quad (60)$$

É importante frisar que é um mito propagado nos livros didáticos que Bohr tenha deduzido a série de Balmer a partir da regra de quantização do momento angular. Bohr, inclusive, atribui a Nicholson os créditos por ter sido o primeiro a postular essa condição de quantização.

Na Seção 4, Bohr discute a absorção de radiação pelo mesmo mecanismo da emissão de radiação. Em particular, considera a possibilidade de absorção de radiação a transição de um dos estados estacionários para o estado em que o elétron está livre. Ele afirma que essa absorção de radiação é a que se observa no efeito fotoelétrico, deduzido por Einstein, ou seja, a energia cinética do elétron $T = h\nu - W$, em que W é a energia total emitida durante a ligação original do elétron. Essa interpretação de Bohr levou muitos físicos a considerarem a relação de $W_1 - W_2 = h\nu$ como o inverso da hipótese de Einstein para a produção de energia pela absorção de luz. Por essa razão, foi chamada de condição de Bohr-Einstein. Como apontado pelo historiador Helge Kragh, embora haja uma semelhança formal óbvia, do ponto de vista conceitual e histórico, as expressões são bastante diferentes. O $h\nu$ de Einstein é um quantum de energia que não depende de nenhum modelo atômico, enquanto que, para Bohr, corresponde à energia de uma onda eletromagnética.

5.3. Átomos com muitos elétrons

Ao final da Parte I, Bohr antecipa o que será discutido com mais detalhes nas Partes II e III, ao considerar o sistema atômico com muitos elétrons. Ele estabelece que a configuração do estado permanente desse sistema é aquela em que os elétrons estão dispostos sobre um anel girando em torno do núcleo. Reconhece, além da instabilidade radioativa, as dificuldades relacionadas à estabilidade do anel.

Bohr, então, considera um anel formado por n elétrons girando em torno de um núcleo de carga E , igualmente espaçados ao longo da circunferência de raio a (Fig. 4).

Observa-se, a partir da Fig. 4, que a força repulsiva sobre o 0-ésimo elétron devido ao s -ésimo elétron tem intensidade igual a $\frac{e^2}{4a^2 \sin^2(\frac{\pi s}{n})}$. Para encontrar a componente radial, deve-se multiplicar pelo fator $\sin(\frac{\pi s}{n})$. Incluindo-se a força elétron-núcleo chega-se à expressão de Bohr para a energia potencial total P do sistema atômico

$$P = -\frac{ne}{a}(E - es_n), \quad (61)$$

em que

$$s_n = \frac{1}{4} \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}\left(\frac{s\pi}{n}\right). \quad (62)$$

Assim, a força radial exercida sobre o elétron pelo núcleo e demais elétrons é

$$F = -\frac{1}{n} \frac{dP}{da} = -\frac{e}{a^2}(E - es_n). \quad (63)$$

Fazendo-se a força centrífuga do elétron igual à força radial, obtém-se

$$\frac{2T}{a} = \frac{e}{a^2}(E - es_n)$$

ou

$$T = \frac{e}{2a}(E - es_n). \quad (64)$$

Segue-se da Eq. (64) que a frequência orbital é

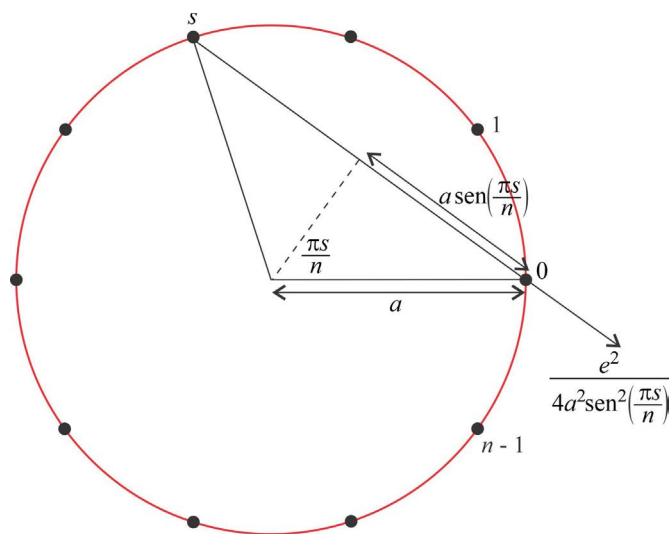


Figura 4 - Cálculo da repulsão eletrostática para um anel com n elétrons rotulados de 0 a $n-1$. Fonte: Ref. [13].

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e(E - es_n)}{ma^3}}. \quad (65)$$

A energia total, W , de ionização é dada por

$$W = -P - nT = \frac{ne}{2a}(E - es_n) = nT, \quad (66)$$

que é igual à energia total dos elétrons.

Bohr argumenta que esse resultado é similar ao obtido para o movimento do elétron em uma órbita circular em torno do núcleo, Eqs. (44) e (45), desde que se faça a substituição de E por $(E - es_n)$ e W por W/n . Assim, admite, por analogia, que existe uma série de configurações estacionárias nas quais a energia cinética por elétron é igual a $\tau h\omega/2$ e a configuração de maior energia ($\tau = 1$) é o estado permanente do sistema, caso os elétrons nesse estado estejam em um único anel. O momento angular de cada elétron é $h/2\pi$. Na Parte II da trilogia, Bohr retoma essas questões ao tratar das configurações e da estabilidade do sistema atômico.

Os argumentos usados por Bohr para descrever o estado permanente dos sistemas atômicos estão baseados na eletrostática e na convicção de que o quantum de Planck deveria fazer parte de qualquer teoria do átomo. Ao final da seção, ele conclui com a hipótese generalizada:

Em qualquer sistema molecular formado por núcleos positivos e elétrons no qual os núcleos estão em repouso uns relativamente aos outros e no qual os elétrons se movem em órbitas circulares, o momento angular de cada elétron em torno do centro de sua órbita será, no estado permanente do sistema, igual a $h/2\pi$, sendo h a constante de Planck.

6. O nascimento da mecânica quântica

Erwin Schrödinger (1887-1961) apresentou seu trabalho sobre a mecânica ondulatória em quatro longos artigos publicados no *Annalen der Physik* na primavera, com o título comum “Quantização como um problema de autovalor”. Em um artigo de revisão publicado no *Physical Review* em dezembro de 1926, ele enfatiza que sua teoria ondulatória da mecânica de átomos e moléculas (título do artigo) é baseada “nas pesquisas fundamentais e muito interessantes de Louis de Broglie acerca do que ele chamou de ‘ondas de fase’ e pensava estarem associadas ao movimento de pontos materiais”. [14]

Existe uma maneira simples de obter a equação de Schrödinger usando a ideia central de De Broglie. Considere, por exemplo, a equação clássica mais simples da teoria ondulatória, que descreve a distribuição espacial da amplitude da onda $\psi(x)$ a um tempo fixo.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) = 0. \quad (67)$$

Usando a relação de De Broglie $p = h/\lambda$, chega-se a

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi(x) = 0. \quad (68)$$

A energia total $E = E_{cin} + V = \frac{p^2}{2m} + V$, tal que a Eq. (68) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} (E - V) \psi(x) = 0, \quad (69)$$

que é a famosa equação de Schrödinger para uma partícula sujeita a uma força com energia potencial V .

No entanto, uma característica surpreendente do primeiro artigo de Schrödinger no *Annalen* é a ausência de qualquer referência à visão ondulatória que ele dizia ter sido a inspiração para sua descoberta. A equação é deduzida por meio da aplicação do método variacional à equação de Hamilton da mecânica clássica, impondo condições de contorno sobre a função característica de Hamilton. No caso do átomo de hidrogênio, os autovalores de energia coincidem com o espectro de energia do hidrogênio determinado pela teoria de Bohr. No segundo artigo, publicado um mês depois, Schrödinger apresenta a mecânica ondulatória de forma mais intuitiva, usando uma analogia formal entre os princípios variacionais da óptica geométrica e da mecânica clássica de uma partícula [15]. No terceiro artigo, Schrödinger ofereceu uma interpretação em que ψ^2 seria uma distribuição de carga contínua e oscilatória ao redor do núcleo.

Em julho de 1926, Schrödinger introduziu o operador de energia $E = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ e formulou a equação de onda dependente do tempo como $\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$, em que ψ é uma função das coordenadas espaciais e temporais e H é o operador Hamiltoniano. A Ref. [15] traz uma descrição dos artigos da mecânica ondulatória de Schrödinger, que difere substancialmente da teoria de De Broglie, apesar de ter sido inspirada por ela.

Schrödinger detestava a ideia dos “saltos” quânticos representando as transições atômicas no modelo de Bohr. E assim se manifestou a respeito aos leitores do *Annalen*:

é necessário salientar o quanto mais gratificante seria conceber uma transição quântica como uma mudança de energia de um modo vibracional para outro do que considerá-lo como um salto de elétrons. A variação dos modos vibracionais pode ser tratada como um processo contínuo em espaço e tempo e perdurando enquanto o processo de emissão persistir (citado na Ref. [16, p. 165]).

Werner Heisenberg (1901-1976) passou uma temporada de sete meses com Bohr em Copenhague para completar sua formação científica. Após investigar por algum tempo os modelos atômicos, Heisenberg passou a se ocupar com a natureza da luz. Com Hendrik Kramers (1894-1952), assistente de Bohr, tentou explicar a dispersão óptica e a fluorescência por meio de uma versão do princípio da correspondência, que estabelece que, para grandes números quânticos, a teoria quântica deve reproduzir a física clássica, como tratado na Seção 5.2, em que a frequência da radiação é igual à frequência orbital. Para Heisenberg e Kramers, a emissão e a absorção eram tratadas como se ocorressem por meio de osciladores harmônicos cujas amplitudes e frequências estavam relacionadas com as componentes de Fourier dos supostos movimentos dos elétrons nos átomos.

Em setembro de 1925, foi publicado o artigo cujo objetivo, segundo Heisenberg, era “estabelecer uma base para a mecânica quântica teórica, baseada exclusivamente nas relações entre quantidades que, em princípio, são observáveis.” Tais quantidades eram as frequências e intensidades da luz emitida e absorvida nos espectros, que eram medidas em laboratório, em vez de órbitas e energias de elétrons, como nos modelos atômicos. Ele tentou calcular a intensidade do espectro do hidrogênio, mas não teve sucesso devido à complexidade matemática de sua nova abordagem. A descoberta de Heisenberg deve-se a sua disposição de recorrer a um problema mais simples, o oscilador anarmônico unidimensional, obtendo a solução em termos de amplitudes (e intensidades) que seguiam uma regra de multiplicação não comutativa. Ele ficou muito frustrado por não conseguir avançar além de um problema simples para obter uma visão completa da mecânica quântica, até mesmo para o átomo de hidrogênio.

O artigo de Heisenberg alcançou a tão almejada descoberta da mecânica quântica. Max Born (1882-1970) e seu assistente Pascual Jordan (1902-1980), em Göttingen, independentemente de Heisenberg, propuseram uma teoria quântica de osciladores anarmônicos. Em maio de 1925, Born e Jordan procuraram reinterpretar a radiação usando apenas as frequências e amplitudes de oscilação. Born e Jordan elaboraram o conteúdo matemático da abordagem de Heisenberg em termos da álgebra matricial. Seu trabalho, em colaboração com Heisenberg, culminou no “artigo de três autores” *Sobre mecânica quântica II*, que é a base da mecânica quântica matricial.

Mais de 50 anos depois, Paul Dirac (1902-1984) resumiu de forma muito clara, em uma palestra, a contribuição notável feita por Heisenberg:

O grande avanço foi feito por Heisenberg em 1925. Ele deu um passo muito ousado. Sua ideia era que a teoria física deveria se concentrar em quantidades que estão

estritamente relacionadas com quantidades observadas. Agora, as coisas que você observa estão apenas remotamente conectadas com as órbitas de Bohr. Então, Heisenberg disse que as órbitas de Bohr não são muito importantes. As coisas que são observadas, ou que estão intimamente ligadas às quantidades, estão todas associadas a duas órbitas de Bohr, e não apenas a uma órbita de Bohr: duas, em vez de uma. Qual é o efeito disso?

Suponha que consideremos todas as quantidades de um certo tipo associadas a duas órbitas e que queiramos escrevê-las. A forma natural de escrever um conjunto de quantidades, cada uma associada a dois elementos, é em uma forma como esta:

$$\begin{pmatrix} X & X & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ X & X & X & \cdot & \cdot & \cdot \\ X & X & X & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix},$$

um arranjo de quantidades, como este, que se organiza em termos de linhas e colunas. Tem-se as linhas conectadas a um dos estados, as colunas conectadas ao outro. Matemáticos chamam um conjunto de quantidades como este de matriz.

Agora, Heisenberg assumiu que se deveria lidar com um conjunto de quantidades como esse e considerar o conjunto inteiro como correspondente a uma das variáveis dinâmicas da teoria newtoniana. Essas variá-

veis dinâmicas são, obviamente, as coordenadas das partículas, ou as velocidades, ou os momentos. Cada uma dessas quantidades deve ser substituída por uma matriz, de acordo com Heisenberg. A ideia subjacente que levou Heisenberg a pensar nisso foi que se deveria construir a teoria em termos de quantidades e que as quantidades observáveis são esses elementos da matriz, cada um associado a duas órbitas. (Citado na Ref. [17, p. 261])

Deve-se reconhecer que trabalhar com a mecânica quântica matricial é bastante complexo. Coube a Wolfgang Pauli aplicar com sucesso a nova mecânica quântica matricial ao átomo de hidrogênio.

O nascimento da mecânica ondulatória irritou profundamente Heisenberg e alguns outros. No entanto, Wolfgang Pauli (1900-1958) logo demonstrou a equivalência entre a mecânica matricial e a mecânica ondulatória e Schrödinger chegou à mesma conclusão um mês depois, embora de forma um pouco incompleta. A maioria dos físicos logo acolheu a teoria rival proposta por Schrödinger.

Recebido em: 18 de Outubro de 2024

Aceito em: 3 de Novembro de 2024

Referências

1. M. Planck, Ann. Phys. **4**, 553 (1901). Tradução: Revista Brasileira de Ensino de Física **22**, 538 (2000). [doi](#)
2. A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 132 (1905). Tradução: J. Stachel (org.) *O Ano Miraculoso de Einstein* (Editora da UFRJ, Rio de Janeiro, 2008). Disponível em <https://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol2-trans/100>, acesso em 14/07/2024.
3. L. de Broglie, *Research on the theory of quanta*. Minkowski I.P., Quebec (2021). Versão em inglês da tese de doutorado na Universidade de Paris, 1924. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/348662075_Research_on_the_theory_of_quanta#fullTextFileContent, acesso em 20/06/2024.
4. N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1 (1913). Tradução: *Textos Fundamentais da Física Moderna* (Ed. Calouste Gulbekian, Lisboa, 1979), 2ª ed.
5. N. Studart, Revista Brasileira de Ensino de Física **22**, 523 (2000).
6. N. Studart, A Física na Escola **2**(1), 23 (2001).
7. D.J. Fixsen, E.S. Cheng, J.M. Gales, J.C. Mather, R.A. Shafer, e cols., The Astrophysical Journal **473**, 576 (1996). [doi](#)
8. R.A. Millikan, Phys. Rev. **7**, 355 (1916). [doi](#)
9. A. Pais, *Sutil é o Senhor. A Ciência e a Vida de Albert Einstein* (Nova Fronteira, Rio Janeiro, 1995).
10. R.A. Martins, P.S. Rosa, *História da Teoria Quântica: A Dualidade Onda-partícula, de Einstein a De Broglie* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2014).
11. H.R. Brown, R.A. Martins, Am. J. Phys. **52**, 1130 (1984). Disponível em <https://www.ghtc.usp.br/server/pdf/ram-20.pdf>, acesso em 21/06/2024.
12. A.C. Raíck, Revista Brasileira de Ensino de Física **45**, e20230039 (2023). [doi](#)
13. A. Duncan, M. Janssen, *Constructing Quantum Mechanics: Volume 1: The Scaffold: 1900-1923* (Oxford University Press, Oxford, 2019), p. 191.
14. E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926). [doi](#)
15. R.A. Martins, In: *Teoria Quântica: Estudos Históricos e Implicações Culturais*, editado por O. Freire Jr., O. Pessoa Jr., J. Bromberg (EDUEPB, Campina Grande, 2011). Disponível em <https://books.scielo.org/id/xwhf5>, acesso em 15/07/2024.
16. H. Kragh, *Quantum Generations* (Princeton University Press, Princeton, 1999).
17. J. Mehra, H. Reichenberg, *The Historical Development of Quantum Theory, Vol. 2*. (Springer-Verlag, New York, 1982), p. 261.