

O Prof. Niels Bohr, quando da atribuição do prémio Nobel da Física, em 1922.

(Foto cedida pela embaixada da Dinamarca em Lisboa)

## Acerca da Constituição de Átomos e Moléculas

por NIELS BOHR

### Introdução

Com o fim de explicar os resultados de experiências de dispersão de partículas  $\alpha$  pela matéria, o Prof. Rutherford apresentou uma teoria da estrutura dos átomos. Segundo esta teoria, os átomos consistem de um núcleo positivamente carregado rodeado por um sistema de electrões mantidos pelas forças atractivas do núcleo; a carga negativa total dos electrões é igual à carga positiva do núcleo. Além disto, supõe que a parte essencial da massa do átomo se encontra no núcleo, cujas dimensões lineares são extremamente

pequenas em comparação com as do átomo. Deduz-se que o número de electrões que existe no átomo é aproximadamente igual a metade do peso atómico. Este modelo atómico tem um grande interesse; com efeito, como Rutherford mostrou, a existência de tais núcleos parece ser necessária para explicar os grandes ângulos de dispersão obtidos nas experiências de dispersão dos raios  $\alpha$ .

Numa tentativa para explicar algumas das propriedades da matéria com base neste modelo atómico, deparámos, contudo, com sérias dificuldades no que respeita à aparente instabilidade do sistema de electrões: dificul-

dades propositadamente evitadas nos modelos atômicos previamente considerados, como, por exemplo, o proposto por Sir J. J. Thomson. De acordo com a teoria deste último, o átomo consiste em uma esfera com electrificação positiva e uniforme, dentro da qual os electrões se movem em órbitas circulares.

A principal diferença entre os modelos atômicos propostos por Thomson e Rutherford consiste na circunstância das forças que, no modelo de Thomson, actuam nos electrões lhes permitirem certas configurações e movimentos para os quais o sistema está em equilíbrio estável; contudo, tais configurações aparentemente não existem no segundo modelo atômico. A natureza desta diferença é, talvez, mais claramente vista notando que entre as quantidades que caracterizam o primeiro átomo existe uma — o raio da esfera positiva — com as dimensões de um comprimento e a mesma ordem de grandeza da extensão linear do átomo; uma tal quantidade não aparece entre as que caracterizam o segundo átomo, tais como as cargas e massas dos electrões e do núcleo positivo, nem pode ser determinada com o único recurso a estas quantidades.

O modo de tratar um problema deste tipo tem, no entanto, sofrido nos últimos anos alterações essenciais, devido ao desenvolvimento da teoria da radiação de energia e às novas hipóteses nela introduzidas por força de experiências em domínios muito diversos tais como, calores específicos, efeito foto-eléctrico, raios Röntgen, etc. O resultado da discussão destas questões parece conduzir ao reconhecimento geral, da inaptidão da electrodinâmica clássica quando aplicada à descrição do comportamento de sistemas com dimensões atômicas. Qualquer que seja a alteração a fazer nas leis do movimento dos electrões, parece ser necessário introduzir nelas uma quantidade estranha à electrodinâmica clássica, isto é, a constante de Planck ou, como é muitas vezes designada, o quantum elementar de acção. Pela introdução desta quantidade, a questão da configuração estável dos electrões nos átomos é

essencialmente modificada, visto que esta constante tem dimensões e grandeza tais que pode, juntamente com a massa e carga das partículas, determinar um comprimento da ordem de grandeza requerida.

Este artigo é uma tentativa para mostrar que a aplicação das ideias acima descritas ao modelo atômico de Rutherford fornece uma base para uma teoria da constituição dos átomos. Mostrar-se-á também que a partir desta teoria somos conduzidos a uma teoria da constituição das moléculas.

Nesta primeira parte do artigo, discute-se o mecanismo da ligação dos electrões ao núcleo positivo tomando em consideração a teoria de Planck. Mostra-se que, deste ponto de vista, é possível explicar, de uma maneira simples, a lei do espectro de riscas do hidrogénio. Serão igualmente apresentadas as razões da principal hipótese em que se baseiam as considerações contidas nas partes subsequentes.

Desejo expressar aqui os meus agradecimentos ao Prof. Rutherford pelo seu benévolo e encorajante interesse neste trabalho.

## I — LIGAÇÃO DOS ELECTRÕES PELOS NÚCLEOS POSITIVOS

### § 1. Considerações gerais

A incapacidade da electrodinâmica clássica para dar conta das propriedades dos átomos, do ponto de vista do modelo atômico de Rutherford, surge muito claramente se considerarmos um sistema simples constituído por um núcleo carregado positivamente, de dimensões muito pequenas, e um electrão descrevendo órbitas fechadas em torno dele. Por simplicidade, suponhamos que a massa do electrão é desprezável em comparação com a do núcleo; suponhamos igualmente que a velocidade do electrão é pequena em comparação com a da luz.

Admitamos primeiramente que não há radiação de energia. Neste caso o electrão

descreverá órbitas elípticas estacionárias. A frequência de revolução  $\omega$  e o eixo maior da órbita  $2a$  dependem da quantidade de energia  $W$  que deve ser fornecida ao sistema de modo a remover o electrão para uma distância infinitamente grande do núcleo. Designando por  $e$  e  $E$  respectivamente as cargas do electrão e do núcleo, e por  $m$  a massa do electrão, teremos

$$(1) \quad \omega = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{W^{3/2}}{e E \sqrt{m}}; \quad 2a = \frac{e E}{W}.$$

Além disso, pode ser facilmente mostrado que o valor médio da energia do electrão numa revolução completa é igual a  $W$ . Vemos assim que se o valor de  $W$  não é dado, não haverá valores de  $\omega$  e  $a$  característicos do sistema em questão.

Consideremos agora, contudo, o efeito da radiação de energia, calculada da forma usual a partir da aceleração do electrão. Neste caso o electrão já não descreve órbitas estacionárias.  $W$  cresce continuamente e o electrão aproxima-se do núcleo descrevendo órbitas de dimensões sucessivamente menores e frequências cada vez maiores; o electrão ganha, em média, energia cinética, ao mesmo tempo que o sistema total perde energia. Este processo progride até que as dimensões da órbita são da mesma ordem de grandeza que as dimensões do electrão ou do núcleo. Um cálculo simples mostra que a energia radiada desta maneira é imensamente grande quando comparada com a que é emitida nos processos moleculares ordinários.

É óbvio que o comportamento de um tal sistema é muito diferente do que ocorre na natureza, num sistema atómico. Em primeiro lugar, os átomos reais, no seu estado permanente, parecem ter dimensões e frequências absolutamente fixadas. Além disso, se considerarmos qualquer fenómeno molecular, o resultado parece ser sempre — depois de radiada uma certa quantidade de energia característica do sistema — a obtenção de um estado de equilíbrio estável, no qual as

distâncias entre as partículas são da mesma ordem de grandeza das existentes antes do fenómeno.

Mas, no seu aspecto essencial, a teoria da radiação de Planck afirma que a energia radiada por um sistema atómico não é emitida de uma forma contínua — como na electrodinâmica ordinária — sendo, pelo contrário, constituída por emissões separadas; a quantidade de energia radiada por um vibrador atómico de frequência  $\nu$  numa única emissão é então  $\tau h \nu$ , onde  $\tau$  é um número inteiro e  $h$  é uma constante universal.

Voltando ao caso simples, acima considerado, de um electrão e um núcleo positivo, suponhamos que o electrão, no começo da interacção com o núcleo, estava a grande distância deste e não tinha velocidade sensível em relação a ele. Suponhamos igualmente que o electrão, após a interacção, ocupou uma órbita estacionária em torno do núcleo. Admitimos, por razões adiante referidas, que a órbita em questão é circular; esta afirmação não altera, contudo, os cálculos para um sistema contendo um só electrão.

Suponhamos agora que, durante a ligação do electrão, é emitida uma radiação homogénea de frequência  $\nu$ , igual a metade da frequência de revolução do electrão na sua órbita final; então, segundo a teoria de Planck, devemos esperar que a quantidade de energia emitida no fenómeno considerado seja igual a  $\tau h \nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\tau$  um número inteiro. Se supomos que a radiação emitida é homogénea, a segunda afirmação respeitante à frequência da radiação sugere-se a si própria, visto que a frequência de revolução do electrão no começo da emissão é 0. Contudo, a questão da validade rigorosa de ambas afirmações, assim como da aplicação feita da teoria de Planck, será discutida com maior profundidade no § 3.

Pondo

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

obtemos, com a ajuda das fórmulas (1)

$$(3) \quad W = \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2}, \quad \omega = \frac{4 \pi^2 m e^2 E^2}{\tau^5 h^5},$$

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

Se nestas expressões atribuímos a  $\tau$  diferentes valores, obtemos uma série de valores de  $W$ ,  $\omega$  e  $a$  correspondendo a uma série de configurações do sistema. De acordo com as considerações acima, somos levados a supor que estas configurações correspondem a estados do sistema nos quais não há radiação de energia; estados que, em consequência, serão estacionários, enquanto o sistema não for perturbado do exterior. Vemos que o maior valor de  $W$  corresponde ao menor valor de  $\tau$ , 1. Este caso deve portanto corresponder ao estado mais estável do sistema, isto é, àquele em que a ligação do electrão é tal que para a destruir é necessário a maior quantidade de energia.

Pondo nas expressões acima  $\tau=1$  e  $E=e$ , e introduzindo os valores experimentais,

$$e = 4,7 \cdot 10^{-10}, \quad \frac{e}{m} = 5,31 \cdot 10^{17};$$

$$h = 6,5 \cdot 10^{-27},$$

obtemos

$$2a = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad \omega = 6,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1},$$

$$\frac{W}{e} = 13 \text{ volt}.$$

Vemos que estes valores são da mesma ordem de grandeza que as dimensões lineares dos átomos, as frequências ópticas e os potenciais de ionização.

A importância geral da teoria de Planck para a discussão do comportamento dos sistemas atômicos foi primeiramente posta em destaque por Einstein. As considerações de Einstein foram desenvolvidas e aplicadas a numerosos fenómenos diferentes, especialmente por Stark, Nernst e Sommerfeld. O acordo, para a ordem de grandeza, entre os valores observados das frequências e dimensões dos átomos e os valores calcula-

dos, para estas quantidades, a partir de considerações semelhantes às apresentadas acima, tem sido assunto de muita discussão.

Ele foi, pela primeira vez, posto em destaque por Haas, numa tentativa para explicar o significado e o valor da constante de Planck com base no modelo atômico de J. J. Thomson, servindo-se das dimensões lineares e frequência de um átomo de hidrogénio.

Sistemas do tipo considerado neste artigo, nos quais as forças entre partículas variam inversamente com o quadrado da distância, são discutidos, em relação com a teoria de Planck, por J. W. Nicholson. Numa série de artigos este autor mostrou ser possível dar conta das riscas, de origem até agora desconhecida, no espectro das nebulosas estelares e da coroa solar, supondo a presença, nestes corpos, de certos elementos hipotéticos com a constituição exactamente indicada. Supõe-se que os átomos destes elementos consistem simplesmente de um anel de alguns electrões rodeando um núcleo positivo de dimensões desprezavelmente pequenas. As razões entre as frequências correspondentes às riscas em questão são comparadas àquelas que correspondem a diferentes modos de vibração do anel de electrões. Nicholson obteve uma relação com a teoria de Planck mostrando que as razões entre os comprimentos de onda de diferentes conjuntos de riscas do espectro da coroa podem ser explicadas com grande precisão supondo que a razão entre a energia do sistema e a frequência de rotação do anel é igual a um múltiplo inteiro da constante de Planck. A quantidade que Nicholson refere como sendo a energia é igual a duas vezes aquela que nós designamos acima por  $W$ . No último artigo citado, Nicholson achou necessário dar à teoria uma forma mais complicada, representando, contudo, ainda a razão entre a energia e a frequência como uma função simples de números inteiros.

O excelente acordo entre os valores calculados e os observados para as razões entre os comprimentos de onda em questão

parece ser um forte argumento em favor da validade dos fundamentos em que se baseiam os cálculos de Nicholson. Contudo, sérias objecções podem apresentar-se contra a teoria. Tais objecções estão intimamente ligadas ao problema da homogeneidade da radiação emitida. Nos cálculos de Nicholson a frequência das riscas num espectro é identificada com a frequência de vibração de um sistema mecânico num estado de equilíbrio perfeitamente determinado. Como se faz uso da teoria de Planck, devemos esperar que a radiação seja emitida em quanta; mas, sistemas como os considerados, nos quais a frequência é uma função da energia, não podem emitir uma quantidade finita de radiação homogénea; porque, logo que se inicia a emissão de radiação, a energia e a frequência do sistema são alteradas. Além disso, de acordo com os cálculos de Nicholson, os sistemas são instáveis para alguns modos de vibração. Pondo de parte tais objecções — as quais podem ser unicamente de natureza formal — deve notar-se que a teoria, na forma apresentada, parece não ser capaz de dar conta das bem conhecidas leis de Balmer e Rydberg, relacionando as frequências das riscas nos espectros dos elementos ordinários.

Tentaremos agora mostrar que as dificuldades em questão desaparecem se considerarmos o problema do ponto de vista deste artigo. Antes de o fazer, pode ser útil repetir brevemente as ideias que caracterizam os cálculos anteriores (pág. 69). Os principais conceitos usados são:

(1) O equilíbrio dinâmico dos sistemas em estados estacionários pode ser discutido por meio da mecânica ordinária, ao passo que as transições entre estados estacionários diferentes não podem ser tratadas nesta base.

(2) O último processo é acompanhado pela emissão de uma radiação *homogénea*, para a qual a relação entre a frequência e a quantidade de energia emitida é a dada pela teoria de Planck.

A primeira afirmação parece evidente: na verdade, é sabido que a mecânica ordinária não pode ter uma validade absoluta, sendo unicamente aplicável aos cálculos de certos valores médios do movimento dos electrões. Por outro lado, nos cálculos do equilíbrio dinâmico num estado estacionário, no qual não há deslocamento relativo das partículas, não precisamos de distinguir entre movimentos reais e os seus valores médios. A segunda afirmação está em contraste óbvio com as ideias da electrodinâmica, mas surge como necessária para explicar os factos experimentais.

Nos cálculos anteriores (pág. 69) fizemos também uso de afirmações mais particulares, designadamente que a estados estacionários diferentes corresponde a emissão de um número diferente de quanta de energia; e que a frequência da radiação emitida durante a passagem do sistema de um estado, no qual ainda não é radiada energia, para um dos estados estacionários, é igual a metade da frequência de revolução do electrão no último estado. Podemos, contudo (ver § 3), chegar às expressões (3) para os estados estacionários usando afirmações de forma algo diferente. Vamos, portanto, adiar a discussão das hipóteses particulares e mostrar primeiramente como podemos obter o espectro de riscas do hidrogénio, a partir das hipóteses principais e das expressões (3) para os estados estacionários.

## § 2. Emissão de espectros de riscas

*Espectro do hidrogénio* — Tudo indica que um átomo de hidrogénio consiste simplesmente de um único electrão rodando em torno de um núcleo positivo de carga  $e$ . A formação de um átomo de hidrogénio, depois de o electrão ter sido removido para uma grande distância do núcleo — por exemplo, por efeito de uma descarga eléctrica num tubo de vácuo — deve consequentemente corresponder à ligação de um electrão por um núcleo positivo, caso considerado ante-

riormente (pág. 69). Se em (3) pomos  $E = e$ , obtemos, para a quantidade total de energia radiada pela formação de um dos estados estacionários,

$$W_{\tau} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 \tau^2}.$$

A quantidade de energia emitida pela passagem do sistema de um estado correspondendo a  $\tau = \tau_1$  a outro correspondendo a  $\tau = \tau_2$  é, portanto,

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

Se supusermos agora que a radiação em questão é homogênea e que a quantidade de energia emitida é igual a  $h\nu$ , onde  $\nu$  é a frequência da radiação, obtemos

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = h\nu$$

e, a partir daqui

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

Vemos que esta expressão está de acordo com a lei que liga as riscas no espectro do hidrogénio. Se pomos  $\tau_2 = 2$  e fazemos variar  $\tau_1$ , obtemos a série de Balmer. Se pomos  $\tau_2 = 3$ , obtemos a série no infra-vermelho observada por Paschen e previamente suspeitada por Ritz. Se pomos  $\tau_2 = 1$  e  $\tau_1 = 4, 5, \dots$  obtemos séries respectivamente no ultra-violeta extremo e no infra-vermelho extremo, as quais não foram observadas mas cuja existência se pode esperar.

O acordo em questão é não só qualitativo mas também quantitativo. Pondo

$$e = 4,7 \times 10^{-10}, \quad \frac{e}{m} = 5,31 \times 10^{17},$$

e

$$h = 6,5 \times 10^{-27},$$

obtemos

$$\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} 3,1 \times 10^{15}.$$

O valor observado para o factor fora dos parêntesis na fórmula (4) é

$$3,290 \times 10^{15}.$$

O acordo entre os valores teóricos e observados está dentro da incerteza devida aos erros experimentais contidos nas constantes que entram na expressão do valor teórico. Voltaremos, no § 3, a considerar a possível importância do acordo em questão.

Deve notar-se que o facto de não ter sido possível observar mais do que 12 riscas das séries de Balmer nas experiências com tubos de vácuo, enquanto se observam 33 riscas no espectro de alguns corpos celestes, é justamente o que deve esperar-se da teoria acima exposta. Em consequência da equação (3), o diâmetro da órbita do electrão, nos diferentes estados estacionários, é proporcional a  $\tau^2$ . Para  $\tau = 12$  o diâmetro é igual a  $1,6 \times 10^{-6}$  cm, ou seja a distância média entre as moléculas num gás à pressão de cerca 7 mm de mercúrio; para  $\tau = 33$  o diâmetro é igual a  $1,2 \times 10^{-5}$  cm, correspondendo à distância média das moléculas à pressão de cerca de 0,02 mm de mercúrio. Em consequência da teoria, a condição necessária para o aparecimento de um grande número de riscas é portanto uma densidade de gás muito pequena; para, simultaneamente, obter uma intensidade suficiente para observação, o espaço preenchido com o gás deve ser muito grande. Se a teoria é correcta, não podemos portanto esperar que se observem, em experiências com tubos de vácuo, as riscas correspondentes a números elevados das séries de Balmer do espectro de emissão do hidrogénio; pode, contudo, ser possível observar estas riscas através de uma investigação nos espectros de absorção deste gás (ver § 4).

Devemos observar que, através do caminho acima seguido, não obtemos outras séries de riscas geralmente atribuídas ao hidrogénio; por exemplo, as séries primeiramente observadas por Pickering no espectro da estrela  $\zeta$  Puppis, e o conjunto de séries recentemente encontradas por Fowler por

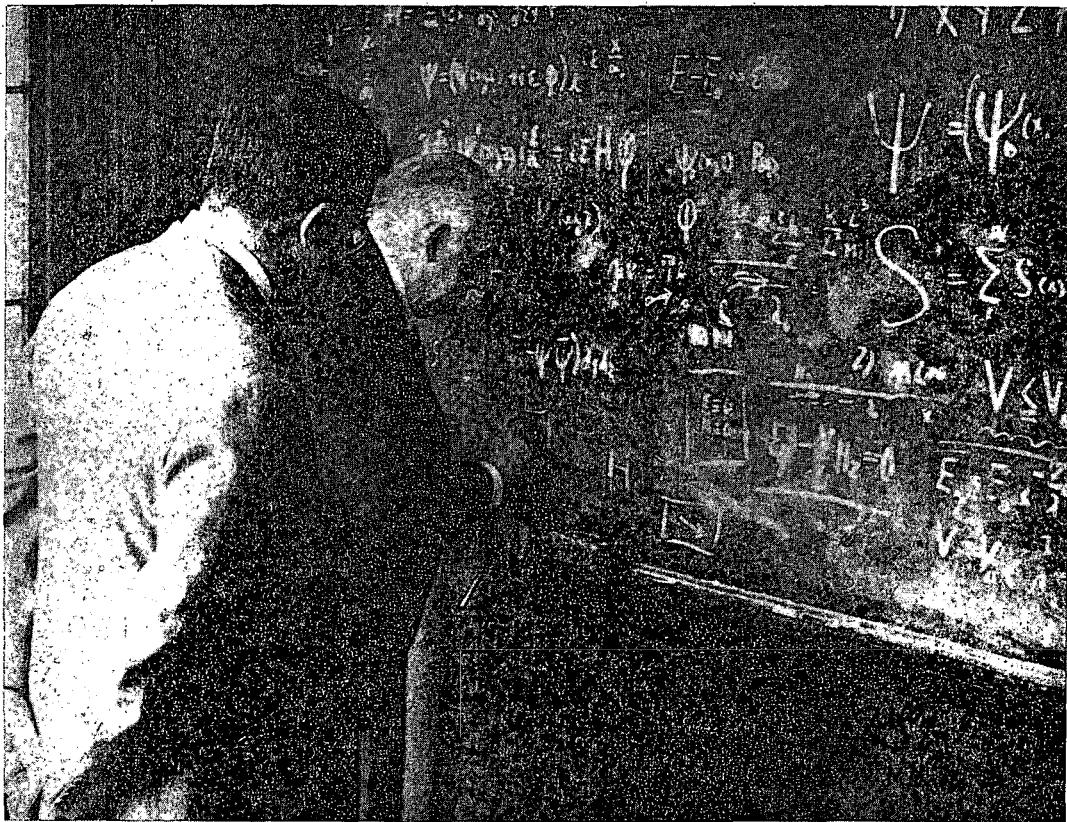
meio de experiências com tubos de vácuo contendo uma mistura de hidrogénio e hélio. Veremos contudo que poderemos dar conta, com a ajuda da teoria acima exposta, destas séries de riscas se as atribuirmos ao hélio.

Um átomo neutro deste último elemento consiste, de acordo com a teoria de Rutherford, de um núcleo positivo de carga  $2e$  e de dois electrões. Considerando agora a ligação de um único electrão por um núcleo de hélio, obtemos, com  $E = 2e$  na expressão (3) e procedendo exactamente do mesmo modo como acima,

$$\nu = \frac{8\pi^2 m e^4}{h^5} \left( \frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) =$$

$$= \frac{2\pi^2 m e^4}{h^5} \left( \frac{1}{\left(\frac{\tau_2}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{\tau_1}{2}\right)^2} \right)$$

Se, nesta fórmula, pomos  $\tau_2 = 1$  ou  $\tau_2 = 2$ , obtemos séries de riscas no extremo ultra-violeta. Se utilizamos o valor  $\tau_2 = 3$  e fazemos variar  $\tau_1$ , obtemos séries que incluem duas daquelas observadas por Fowler e por ele designadas como a primeira e a segunda principais séries do espectro de hidrogénio. Para  $\tau_2 = 4$ , obtemos as séries observadas por Pickering no espectro de  $\zeta$  Puppis. Cada segunda risca destas séries é idêntica à risca da série de Balmer do espectro do hidrogénio; a presença de hidrogénio nesta estrela pode portanto explicar o facto destas riscas apresentarem maior intensidade do que as restantes riscas da série. Esta série é também observada nas experiências de Fowler e designada no seu artigo por «Sharp series» do espectro do hidrogénio. Se finalmente utilizamos, na fórmula acima,



O Prof. Niels Bohr e seu filho; o Prof. Aage Bohr.

(Foto cedida pela embaixada da Dinamarca em Lisboa)

valores de  $\tau_2$  iguais a 5, 6, ..., obtemos séries cujas riscas de maior intensidade devem ser encontradas no infra-vermelho.

A razão pela qual o espectro considerado não se observa nos tubos de hélio ordinários, pode residir no facto de, em tais tubos, a ionização do hélio não ser tão completa como na estrela considerada ou nas experiências de Fowler, onde uma forte descarga atravessa uma mistura de hidrogénio e hélio. A condição para o aparecimento do espectro é, em consequência da teoria acima, que os átomos de hélio estejam presentes num estado em que tenham perdido ambos os electrões.

Devemos supor agora que a quantidade de energia necessária para remover o segundo electrão do átomo de hélio é muito maior do que a necessária na remoção do primeiro.

Por outro lado, é sabido, a partir de experiências com raios positivos, que o átomo de hidrogénio pode adquirir uma carga negativa; portanto, a presença de hidrogénio nas experiências de Fowler pode dar origem a que mais electrões sejam removidos de alguns átomos de hélio do que os que seriam se estivesse presente unicamente hélio.

(Introdução e tradução de F. BRAGANÇA GIL e J. SOUSA LOPES)

## Símbolos, unidades e nomenclatura em Física

*As recomendações expressas neste documento, compostas pela Comissão de Símbolos, Unidades e Nomenclatura da União Internacional de Física Pura e Aplicada, foram aprovadas em sucessivas Assembleias Gerais da União, realizadas em 1948, 1951, 1954, 1957 e 1960.*

### 1. Grandezas físicas — Recomendações gerais

1. 1. O símbolo para uma grandeza física (francês: «grandeur physique»; inglês: «physical quantity» ou «physical magnitude»; alemão: «physikalische grösse») é equivalente ao produto do valor numérico (ou medida), número puro, por uma unidade, isto é,

grandezas físicas = valor numérico  $\times$  unidade

A unidade correspondente a uma grandeza física sem dimensões não tem, muitas vezes, nome ou símbolo, nem é explicitamente indicada.

Exemplos:  $E = 200 \text{ erg}$      $n_{\text{qu.}} = 1,55$   
 $F = 27 \text{ N}$      $v = 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

### 1. 2. Símbolos para as grandezas físicas — Regras gerais

1. Os símbolos para as grandezas físicas devem ser letras (uma para cada símbolo) dos alfabetos latino ou grego com ou sem sinais especificadores: índice, expoente, plícas, etc.

Nota:

- a) Uma excepção a esta regra são os símbolos com duas letras, que são usados algumas vezes para representarem produtos sem dimensões de grandezas físicas. Se um tal símbolo, composto por duas letras, aparece como um factor num produto, recomenda-se a sua separação dos outros símbolos por um ponto, por um parêntesis ou por um espaço.
- b) As abreviaturas, isto é, formas condensadas de nomes ou expressões, tais como f. p. para função de partição, não devem ser usadas nas equações físicas. No texto, devem ser escritas no tipo romano.

2. Os símbolos para as grandezas físicas devem ser impressos em *italico*.