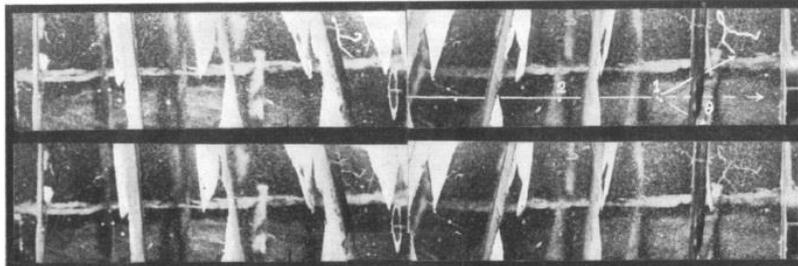


Oswaldo Pessoa Jr.

História da Física Quântica



São Paulo – 2023

SUMÁRIO

Cap. I: O CAMINHO DA RADIAÇÃO TÉRMICA	
1. Possíveis Nascimento da Física Quântica	1
2. A Lei de Radiação de Paschen-Wien	2
3. Lei de Radiação de Planck e a Quantização de Energia	4
Cap. II: O CAMINHO DA ÓPTICA FOTÔNICA	
1. A Postulação do Quantum de Luz	7
2. O Efeito Fotoelétrico	8
3. A Teoria Granular da Radiação Eletromagnética	10
4. Aspecto Dual dos Raios X	12
Cap. III: OUTROS CAMINHOS RELACIONADOS COM A FÍSICA QUÂNTICA	
1. Calores Específicos dos Sólidos	13
2. Espectroscopia Óptica e Modelos Atômicos	14
3. Outros Caminhos Possíveis	16
4. Conclusões sobre os Caminhos Possíveis para a Física Quântica	17
Cap. IV: A VELHA TEORIA QUÂNTICA (1909-16)	
1. Problemas com a Derivação da Lei de Planck	19
2. O Modelo Atômico de Bohr	20
3. O Experimento de Franck-Hertz	21
4. O Princípio de Correspondência	23
5. O Princípio Adiabático	23
6. As Condições Quânticas	24
Cap. V: EFEITO COMPTON E CAMPOS VIRTUAIS (1921-25)	
1. A Filosofia Natural	25
2. O Modelo do Cerne Magnético	25
3. O Efeito Compton	26
4. Osciladores Virtuais	28
5. Campo Virtual de Radiação	28
6. A Teoria de BKS	29
7. Experimentos de Coincidência	30

Cap. VI: O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA MATRICIAL	
1. O Experimento de Stern-Gerlach	31
2. Átomos e Visualização	32
3. O Método das Diferenças	33
4. A Nova Regra de Multiplicação	33
5. Mecânica Matricial	35
6. Álgebra Quântica	36
7. Operadores	36
Cap. VII: O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA ONDULATÓRIA	
1. A Dualidade Onda-Partícula	37
2. Mecânica Ondulatória	38
3. Interpretação Eletromagnética	38
4. Recepção da Mecânica Ondulatória	39
5. A Regra Probabilística	40
6. Diálogo Bohr-Schrödinger	40
7. Teoria da Transformação	41

O CAMINHO DA RADIAÇÃO TÉRMICA

1. Possíveis Nascimento da Física Quântica

É bem sabido que a física quântica nasceu com a postulação, feita por Max Planck em dezembro de 1900, de que os “osciladores” de corpos térmicos teriam valores *discretos* de energia, múltiplos inteiros da grandeza $h\nu$.¹ O caminho trilhado até essa descoberta passou pelos importantes trabalhos teóricos de Kirchhoff, Boltzmann, Wien e Rayleigh, e experimentais de Stefan, Paschen, Lummer e Rubens, entre outros. Mas o que teria acontecido se algum desses físicos não tivesse se tornado cientista? Será que a física quântica teria nascido da mesma maneira?

Imaginemos um cenário de ficção científica. Numa certa data, digamos janeiro de 1800, cem réplicas exatas do Universo teriam sido produzidas por um “demônio copiador”, cada qual com seu planeta Terra, mas devido a flutuações e outras fontes de aleatoriedade, as histórias de cada uma dessas Terras seguiria um rumo diferente. Nos diferentes mundos, casais namorariam em horas diferentes e os filhos concebidos teriam genomas diferentes, para não falar nas diferenças dos ambientes em que esses jovens cresceriam. Um cientista genial de um mundo poderia ter uma versão modificada em outro mundo que teria se tornado um grande músico.

Será que a física quântica teria surgido da mesma maneira em cada um desses mundos? Certamente não, pelo menos é o que diz nossa intuição. Olhando para a história da ciência de nosso mundo atual, com a vantagem do retrospecto, concluimos que havia pelo menos quatro grandes campos nos quais os cientistas estavam investigando efeitos que hoje chamamos “quânticos”: o da radiação térmica, o dos efeitos ópticos, o da espectroscopia e o dos calores específicos de sólidos. A proximidade desses campos com efeitos quânticos sugere que o caminho para a física quântica poderia ter sido trilhado em cada uma dessas áreas, além de outros menos prováveis.²

Além dessa exploração dos caminhos que teriam levado a dois dos princípios fundamentais da Física Quântica – ondas de matéria e quantização na medição –, há também uma discussão sobre os caminhos possíveis trilhados na transição da Velha Teoria Quântica (1911-24) para a Mecânica Quântica, que surgiu nos anos de 1925-26, que desembocou em pelo menos dois caminhos paralelos: Mecânica Matricial e Mecânica Ondulatória. Por fim, há uma discussão sobre a possibilidade de a interpretação da Teoria Quântica, a partir de 1927, ter favorecido uma interpretação realista, ao contrário da abordagem antirrealista associada a Bohr, Heisenberg e Pauli.³

¹ O termo ν seria a frequência do oscilador e h o que viria a ser chamado “constante de Planck” ou “quantum de ação”. “Osciladores” referiam-se a entidades microscópicas hipotéticas que vibrariam numa certa frequência que seria igual à da radiação emitida pelo corpo. O termo “radiação” se refere não só à luz, mas também à radiação infravermelha, que esquentava os corpos, e a outros tipos de ondas eletromagnéticas.

² Os capítulos iniciais desta História da Física Quântica seguem o artigo PESSOA Jr., O. (2005), “O início da física quântica e seus caminhos possíveis”, in Pietrocola, M. & Freire Jr., O. (orgs.), *Filosofia, ciência e história: Michel Paty e o Brasil uma homenagem aos 40 anos de colaboração*, Discurso, São Paulo, pp. 87-113.

³ O pioneiro nessas investigações das histórias contrafactuais da Teoria Quântica foi HUND, F. (1966), “Paths to quantum theory historically viewed”, *Physics Today*, 19(8): 23-29. Sobre a contingência das interpretações, ver CUSHING, J.T. (1991), “Copenhagen hegemony: need it be so?”, in Lahti, P. & Mittelstaedt, P. (orgs.), *Symposium on the Foundations of Modern Physics, 1990: quantum theory of measurement and related philosophical problems*, World Scientific, Singapore, pp. 89-98. O início desses estudos por parte do presente autor, está em PESSOA Jr., O. (2000), “Histórias contrafactuais: o surgimento da física quântica”, *Estudos Avançados* 14(39): 175-204.

2. A Lei de Radiação de Paschen-Wien

Faremos aqui um relato sucinto do caminho que de fato levou à descoberta da quantização de energia, o da *radiação térmica*, caminho este que é bem conhecido e é relatado com algum detalhe por diversos autores.⁴

O fenômeno em questão é o da *emissão* de radiação por corpos aquecidos. Um exemplo desse fenômeno é a luz emitida por ferro fundido a altas temperaturas, que assume diferentes cores (comprimentos-de-onda de radiação) a diferentes temperaturas. Em 1800, William Herschel descobriu que uma radiação semelhante à luz, mas invisível, é também emitida por corpos. Esta radiação “infravermelha”, juntamente com a radiação de luz visível, e sua relação com o aquecimento dos corpos, passaram a ser investigadas experimentalmente no início do séc. XVIII, com John Leslie (Edimburgo) e Pierre Prévost (Genebra). Estabeleceram, por exemplo, que em condições de equilíbrio cada corpo absorve tanta radiação quanto emite. Em 1858, Balfour Stewart (Edimburgo) obteve dados experimentais que o levaram, por indução, a uma lei empírica que Gustav Kirchhoff, de Heidelberg, anunciaria, um ano depois, de maneira independente, com maior sofisticação matemática, a partir da constatação espectroscópica de que o gás de sódio *absorve* fortemente nos mesmos comprimentos-de-onda (o par de linhas D, no espectro amarelo) em que *emite* fortemente.⁵ A lei de Kirchhoff diz que todos os corpos seguem uma lei térmica universal: à mesma temperatura, a razão entre a emissividade e a absorptibilidade, para cada comprimento-de-onda, é a mesma para cada corpo.

Em 1860, Kirchhoff simplificou a abordagem teórica ao considerar corpos que absorvem toda radiação incidente, chamados “corpos negros” pelo fato de não refletirem nenhuma parte desta radiação incidente. Apenas 35 anos depois os físicos experimentais conseguiram construir cavidades radiativas que se aproximavam bem do comportamento de um corpo negro (Lummer & Wien, 1895). Tais cavidades consistiam de um pequeno buraco incrustado em um corpo mantido a temperatura constante, de forma que praticamente nenhuma luz incidente no buraco conseguia escapar. Toda luz ou radiação térmica que saísse deste buraco se originaria do processo de emissão.

Em torno de 1878, os físicos passaram a buscar uma lei que exprimisse a emissão de radiação de um corpo negro, em função da temperatura e do comprimento-de-onda. Josef Stefan (Viena) conseguiu, no ano seguinte, mostrar experimentalmente que a emissão total de radiação (ou seja, integrada para todos os comprimentos-de-onda) é proporcional à quarta potência da temperatura. Uma explicação para isso foi fornecida em 1884 por Ludwig Boltzmann, trabalhando em Viena. Ele partiu de uma analogia teórica entre radiação e gás ideal, atribuindo à radiação não só uma temperatura mas também uma pressão, conforme fora determinado por Adolfo Bartoli (Florença) em 1876. Construiu um modelo no qual a radiação exercia uma

⁴ Duas referências que cobrem toda história da física quântica são: JAMMER, M. (1966), *The conceptual development of quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York; ver pp. 1-28 para a radiação térmica. MEHRA, J. & RECHENBERG, H. (1982), *The historical development of quantum theory*, vol. 1, Springer, New York, ver pp. 24-59. O tratamento mais completo das pesquisas sobre radiação térmica, especialmente sobre a parte experimental, é KANGRO, H. (1976), *Early history of Planck's radiation law*, Taylor & Francis, London (orig. em alemão: 1970). Ver também KUHN, T.S. (1978), *Black-body theory and the quantum discontinuity (1894-1912)*, Oxford U. Press. Em português: MARTINS, R.A. & ROSA, P.S. (2014), *História da teoria quântica: a dualidade onda-partícula, de Einstein a De Broglie*, Livraria da Física, São Paulo, ver pp. 22-37. A história do trabalho de Planck é também contada por MARTINS, Roberto Cintra (1992), “Planck e o nascimento da mecânica quântica: sugestões para estudo de condicionantes históricos recentes”, in Évora, F.R.R. (org.), *Século XIX: o nascimento da ciência contemporânea*, Coleção CLE 11, Centro de Lógica, Epistemologia e História da Ciência, Unicamp, Campinas, pp. 287-308. O seguinte texto é acompanhado por duas traduções de Planck: STUDART, N. (2000), “A invenção do conceito de quantum de energia segundo Planck”, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22: 523-35.

⁵ SIEGEL, D.M. (1976), “Balfour Stewart and Gustav Robert Kirchhoff: two independent approaches to ‘Kirchhoff’s radiation law’”, *Isis* 67: 565-600.

pressão em um pistão móvel e era refletida por este, conseguindo desta forma derivar a lei de Stefan.

Esses trabalhos tratavam da dependência da radiação com a temperatura da fonte, mas não havia ainda uma explicação para a distribuição da radiação em diferentes comprimentos-de-onda (para uma mesma temperatura). Em 1887, o russo Vladimir Michelson, que trabalhava como visitante em Berlim, teve a ideia de associar o comprimento-de-onda da radiação emitida por uma molécula em um corpo negro à velocidade desta molécula. Ora, desde 1860 sabia-se que as velocidades das moléculas de um gás seguem a distribuição de Maxwell, e tal distribuição se assemelha à distribuição da radiação ao longo dos comprimentos-de-onda. No entanto, Michelson não conseguiu derivar uma lei de radiação. O problema despertava interesse, também, por causa do interesse industrial que havia em se determinar as altas temperaturas de metais derretidos.

O problema começou a ser resolvido por Willy Wien, que trabalhava no Physikalisch-Technische Reichsanstalt (PTR) em Berlim. Em 1894, modificou o modelo do pistão de Boltzmann, substituindo o pistão por uma esfera perfeitamente refletora que se contraía lentamente. Tal contração era “adiabática” (não envolvia calor), e disto pode-se mostrar que o produto da temperatura T pelo comprimento-de-onda λ é uma constante, chamada “constante adiabática”. Obteve uma relação importante, chamada “lei de deslocamento” de Wien, que permaneceria verdadeira mesmo depois do advento da física quântica. Tal “lei”, na verdade, é um “esquema de lei” (no mesmo sentido que a 2ª lei de Newton, que só se torna aplicável quando a força é substituída por uma expressão definida). Ela diz que a densidade de energia $u(\lambda, T)$ da radiação emitida por um corpo negro é proporcional a uma função de λT (produto de λ e T)⁶:

$$u(\lambda, T) = \lambda^{-5} \cdot \phi(\lambda T) . \quad (1)$$

Uma consequência verificável desta expressão geral era o fato de que, para cada temperatura T , o valor máximo de $u(\lambda, T)$ se dar num comprimento-de-onda λ_{\max} . de tal forma que o produto $\lambda_{\max} T$ é uma constante para qualquer temperatura.

O problema agora seria determinar a expressão exata de $\phi(\lambda T)$. Em 1896, supondo a distribuição de velocidades de Maxwell, para as moléculas emissoras de radiação, e a dependência do comprimento-de-onda emitido com as velocidades (efeito Doppler óptico), concluiu que $\phi(\lambda T) = c_1 \cdot \exp[-c_2/(\lambda T)]$, onde c_1 e c_2 são constantes positivas. A lei de radiação de Wien seria então:

$$u(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} \cdot \exp[-c_2/(\lambda T)] . \quad (2)$$

Um resultado semelhante foi publicado um mês antes pelo físico experimental Friedrich Paschen (Hanôver), que buscou por indução uma lei a partir de dados referentes a comprimentos-de-onda curtos. Temos assim mais um caso de descoberta independente, envolvendo um caminho empírico e outro teórico (como acontecera com Stewart e Kirchhoff).

A precisão experimental obtida por Paschen seria superada, nos anos seguintes, pela técnica desenvolvida por Heinrich Rubens, do Technische Hochschule de Berlim. A tecnologia para conseguir medições precisas de radiação se baseava em dois instrumentos fundamentais desenvolvidos nos Estados Unidos. A grade de difração, que Henry Rowland (Baltimore) conseguira em 1880 aperfeiçoar para 15 mil ranhuras por polegada, era usada para obter radiação com comprimento-de-onda bem definido. O bolômetro, de Samuel Langley (Pittsburgh), era um detector de radiação 10 vezes mais sensível que os anteriores, que consistia

⁶ Esta não é a notação original de Wien, mas uma reelaboração de Larmor (1900), reproduzida por JAMMER (1966), op.cit. (nota 4), p. 8, segundo nos conta KANGRO (1976), op.cit. (nota 4), p. 46.

de uma ponte de Wheatstone com dois braços de platina, cuja resistência varia com a temperatura. A inovação de Rubens era conhecida como “método dos raios residuais”, que amplificava, através da reflexão múltipla, os raios infravermelhos de comprimento-de-onda longo. Outra dificuldade em se obter dados precisos era a emissão de radiação pelos gases (ver seção 9).

Em 1898-99, Max Planck (Berlim) aplicou com sucesso as técnicas termodinâmicas (Rudolf Clausius, 1854) e eletrodinâmicas clássicas (James Maxwell, 1873) para explicar a lei de radiação de Wien. Usando a eletrodinâmica, obteve uma relação entre a energia média dos osciladores de frequência ν do corpo negro, $U(\nu, T)$, e a densidade de energia $u(\nu, T)$ expressa em termos da mesma frequência ν da radiação⁷: $U(\nu, T) = (c^3/8\pi\nu) \cdot u(\nu, T)$. Utilizou também a relação termodinâmica entre U e a entropia S , que no equilíbrio é dada por $dS/dU = 1/T$.

Para a lei de Wien expressa em termos da frequência (e de constantes a e b),

$$u(\nu, T) = (8\pi b \nu^3/c^3) \exp(-a\nu/T), \quad (2a)$$

obteve a seguinte expressão para a entropia S dos osciladores (a expressão para a entropia da radiação tem forma semelhante):

$$S = (U/a\nu) \cdot \ln(U/b\nu). \quad (3)$$

A partir dessa expressão, mostra-se que a entropia satisfaz a seguinte equação diferencial, com $\alpha = 1/(a\nu)$:

$$d^2S/dU^2 = \alpha/U. \quad (4)$$

Até o final de 1899, medições fotométricas de Paschen continuavam confirmando a lei de Wien.

3. Lei de Radiação de Planck e a Quantização de Energia

Em 1898, Hermann Beckmann (Tübingen), usando o método dos raios residuais, notou um desvio do expoente da lei de Paschen-Wien. Em fevereiro de 1899, Otto Lummer & Ernst Pringsheim, do mesmo PTR onde trabalhava Wien, notaram pequenos desvios para comprimentos-de-onda altos. No entanto, a interpretação dada para essas discrepâncias era de que seriam erros experimentais.

Os primeiros a anunciarem que o erro estava na lei e não nos dados foram os mesmos Lummer & Pringsheim, em novembro de 1899. Isso estimulou a proposta de novas leis empíricas de radiação, como as de Thiesen (fevereiro de 1900) e Lummer-Jahke (outubro de 1900).

Paralelamente a isso, em junho de 1900, John Strutt, conhecido como Lorde Rayleigh, do Royal Institution de Londres, derivou teoricamente uma outra lei de radiação, sendo que sua constante multiplicativa C seria corrigida por James Jeans em 1905:

$$u(\lambda, T) = C \lambda^{-5} \cdot \lambda T. \quad (5)$$

⁷ Para converter o diferencial de energia $u(\lambda)d\lambda$ da radiação, escrita em termos do comprimento-de-onda λ , para a expressão $u(\nu)d\nu$ em termos da frequência ν , basta considerar que $\lambda=c/\nu$, e portanto $d\lambda=(-c/\nu^2) d\nu$, onde c é a velocidade da luz no vácuo. A notação em termos de comprimento-de-onda era preferível para fins de comparação com os dados experimentais (Fig. 1), mas na comparação com os osciladores do corpo negro (que não tinham um comprimento-de-onda associado) era necessário trabalhar em termos de frequência.

Está claro que a lei de Rayleigh-Jeans seguia a lei de deslocamento (eq. 1), com $\phi(\lambda T) = C \lambda T$, mas ela incorporava o “princípio de equipartição de energia” da mecânica estatística clássica. Tal princípio fora introduzido por Maxwell em 1860, ao considerar que a energia cinética das moléculas de um gás ideal se distribuiria igualmente por todos os graus de liberdade da molécula (no caso de uma molécula monoatômica, haveria três graus de liberdade, correspondendo às translações ao longo das três dimensões espaciais).⁸ A partir de 1886, Peter Tait e William Thomson (futuro Lorde Kelvin) começaram a lançar dúvidas sobre a validade de tal princípio, pois não explicava o calor específico de gases (para tanto, deveria haver mais graus de liberdade do que seria explicado pelos modelos mecânicos).

O próprio Wien reconheceu, em um artigo publicado em agosto, que sua derivação, assim como a justificação teórica de Planck, tinham limitações. Planck só se deu conta dos problemas em 7 de outubro de 1900, com o anúncio feito por seus colegas Rubens & Kurlbaum de que medições mais precisas claramente desviavam da previsão de Wien.⁹ Doze dias depois, Planck apresentou sua solução para o problema.

Ciente de que a lei de Rayleigh funcionava bem para comprimentos-de-onda longos, região em que a lei de Wien falhava (Fig. 1), escreveu a expressão para a entropia dos osciladores do corpo negro e obteve a seguinte expressão, surpreendentemente próxima à eq. (4):

$$d^2S/dU^2 = \text{const.}/U^2 . \quad (6)$$

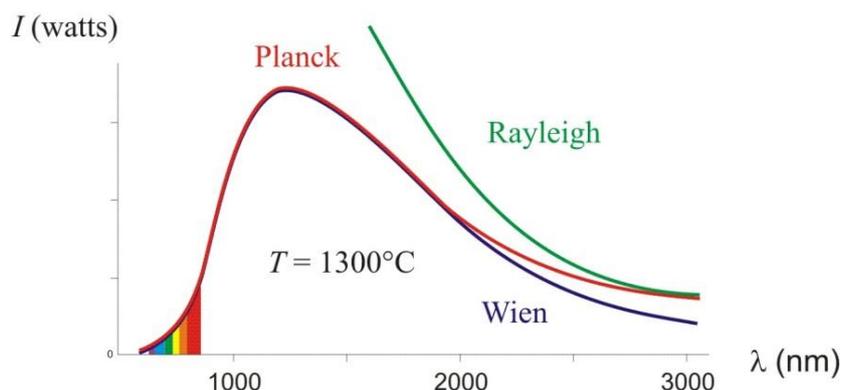


Figura 1: Comparação das previsões das leis de radiação de Wien, Rayleigh e Planck.

A única diferença entre as duas expressões da entropia, correspondendo às leis de Wien e de Rayleigh, é que a primeira é proporcional a $1/U$, ao passo que a segunda a $1/U^2$. Planck buscou interpolar entre essas duas expressões, obtendo uma sugestão que recaísse nos casos anteriores nos limites de comprimentos-de-onda curtos e longos. Sua tentativa foi $1/(\beta U + U^2)$, onde β seria uma grandeza que depende de λ . Com sua nova sugestão:

$$d^2S/dU^2 = \alpha/(\beta U + U^2) , \quad (7)$$

⁸ Na verdade, esse princípio de equipartição de energia já aparecera em uma publicação de John Waterston, de Bombaim, em 1845, mas seu trabalho fora ignorado. Rayleigh comporia o seguinte cenário contrafactual em 1892, na introdução do artigo de Waterston que seria finalmente publicado no *Philosophical Transactions* da Royal Society: “A omissão em publicá-lo na época foi um infortúnio que provavelmente atrasou o desenvolvimento do assunto em dez ou quinze anos [...]” (citado por JAMMER, 1966, op. cit., nota 4, p. 13).

⁹ Em 1923, Planck exprimiria seu agradecimento a Rubens com um cenário contrafactual: “[...] sem a intervenção de Rubens, a formulação da lei de radiação e consequentemente a fundação da teoria quântica teriam talvez ocorrido de uma maneira totalmente diferente e talvez até fora da Alemanha” (cf. MEHRA & RECHENBERG, 1982, op. cit., nota 4, p. 41).

obteve a lei de radiação de Planck, que seguia a lei de deslocamento com $\phi(\lambda T) = c_1 [\exp(c_2/\lambda T - 1)]^{-1}$:

$$u(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} \cdot [\exp(c_2/\lambda T - 1)]^{-1}. \quad (8)$$

Na notação de Planck (comparar com a lei de Wien, eq. 2a), em termos de frequências:

$$u(\nu, T) = (8\pi b \nu^3/c^3) [\exp(-a\nu/T) - 1]^{-1}. \quad (8a)$$

Essa lei descrevia de maneira excelente os dados de Rubens & Kurlbaum, e seria confirmado nos meses seguintes também por Paschen. Nesta derivação, $\alpha = 1/(a\nu)$ e $\beta = b\nu$. A constante b já aparecera na derivação que Planck fizera em meados de 1899 para obter a entropia da lei de Wien (eq. 3), e ele pôde calcular seu valor a partir dos dados experimentais de Paschen. A constante b viria a ser chamada o “quantum de ação” h , só que a esta altura (outubro 1900) ela era simplesmente uma constante relacionando energia e frequência:

$$\beta = h \nu. \quad (9)$$

O problema agora era buscar uma explicação termodinâmica para a lei de radiação de Planck (eq. 8). Planck resolveu se dobrar à concepção probabilista de entropia adotada por Boltzmann a partir de 1877, e à qual ele resistia. Segundo esta concepção, a entropia podia ser expressa como $S = k_B \cdot \ln J$, onde k_B é a chamada constante de Boltzmann e J seria o número de maneiras de distribuir P elementos de energia ε entre n moléculas. A equação que Planck encontrou no artigo de 1877 foi a seguinte:

$$\ln J = n [(P/n + 1) \ln(P/n + 1) - (P/n) \ln(P/n)]. \quad (10)$$

que corresponde a seguinte expressão de entropia:

$$S = k_B n [(P/n + 1) \ln(P/n + 1) - (P/n) \ln(P/n)]. \quad (10a)$$

Ora, ela era formalmente idêntica à expressão da entropia para a lei de radiação de Planck, que satisfazia a eq.(7):

$$S = \alpha [(U/\beta + 1) \ln(U/\beta + 1) - (U/\beta) \ln(U/\beta)]. \quad (11)$$

Esta analogia formal levou-o então a identificar P/n com U/β . Ou seja, nU , que é a energia total do sistema – pois U é a energia média e n o número de osciladores – seria igual a $P\beta$. Mas a energia total do sistema é $P\varepsilon$, de forma que β passou a ser identificado com a energia ε de cada elemento discreto postulado no método de Boltzmann.

Planck se viu assim forçado a postular a *quantização de energia* dos osciladores do corpo. Considerando a relação entre β e ν da eq.(9) (onde β não era ainda interpretado como um unidade discreta de energia), o valor deste quantum de energia é dado por:

$$\varepsilon = h\nu. \quad (12)$$

O CAMINHO DA ÓPTICA FOTÔNICA

1. A Postulação do Quantum de Luz

Em 1905, Albert Einstein postulou que a luz poderia ser descrita como se fosse um gás de partículas de energia $h\nu$. Com isso, conseguiu dar conta de três fenômenos experimentais já conhecidos em sua época, mas que ainda não tinham explicação satisfatória: o efeito fotoelétrico, a fotoionização e a fluorescência. Como foi que Einstein chegou a este resultado?

Certamente, ele se inspirou na descoberta de Planck da quantização de energia. Einstein foi um dos primeiros a reconhecer a importância desse resultado de Planck.¹⁰ Se os osciladores tinham energia discreta, será que a radiação emitida também não teria? No entanto, é curioso que a derivação que Einstein faria da energia do fóton *não* utiliza a lei de radiação de Planck e nem a noção de quantização dos osciladores do corpo aquecido. Isso sugere que sua descoberta poderia ter sido feita de maneira independente da de Planck.

A teoria de Einstein baseava-se numa comparação entre a lei de radiação de Wien e a lei dos gases ideais, cuja expressão em termos de entropia era muito parecida. Da mesma maneira que um gás ideal é composto de moléculas, a luz seria composta de corpúsculos: pelo menos, era essa a “sugestão heurística” das conclusões do jovem funcionário do escritório de patentes em Berna.¹¹

Mas será que a descoberta da quantização da radiação através do caminho da óptica fotônica,¹² feita de forma independente da quantização dos osciladores do corpo negro, não dependeria de um cientista excepcionalmente genial como Einstein? A história factual sugere que não: Joseph John Thomson já tinha desenvolvido, em 1904, uma teoria eletromagnética que buscava explicar o aspecto granular da luz!

A entropia do gás ideal, derivada por Boltzmann e conhecida de Einstein (ele fizera uma resenha de um artigo de N. Schiller de 1904 em que aparece a fórmula), é:

$$S - S_0 = n k_B \ln (V/V_0) . \quad (13)$$

Nesta equação, S e S_0 são as entropias do gás ideal correspondentes respectivamente aos volumes V e V_0 , e n o número de moléculas. A constante de Boltzmann k_B era escrita por Einstein como R/N_0 (a constante dos gases dividido pelo número de Avogadro).

A entropia da radiação emitida por um corpo negro, que segue a lei de Wien, foi obtida por Planck em 1898 (e é semelhante à eq. 3). Expressando-a em termos da dependência de volume, Einstein obteve:

$$s - s_0 = (u/av) \ln (V/V_0) . \quad (14)$$

¹⁰ Antes disso, em 1902, Joseph Larmor notou que os osciladores da teoria de Planck não conseguiam dar conta da mudança de qualidade da radiação incidente (por exemplo, na fluorescência), e assim buscou reconstruir sua teoria sem osciladores discretos.

¹¹ Boltzmann (1884) já tinha explorado a analogia entre radiação e gás ideal, como mencionamos na seção I.2.

¹² O termo “fotônica” surgiu nos anos 1960 em associação com a pesquisa em laser. Utilizo este termo aqui para distinguir o caminho de pesquisa aqui explorado do caminho envolvendo a espectroscopia óptica, a ser examinado no Cap. III. Outra expressão possível seria “o caminho da eletro-óptica”.

Identificando as expressões das eqs.(13) e (14), tem-se $nk_B = u/av$, e com $h = ak_B$ obtém-se a seguinte expressão para a energia $u(\nu)$ da radiação com frequência ν :

$$u(\nu) = n h \nu. \quad (15)$$

Nas palavras de Einstein: “Se radiação monocromática (de densidade suficientemente baixa) se comporta, no que tange à dependência de sua entropia com o volume, como um meio descontínuo consistindo de quanta de energia de magnitude $R\beta\nu/N_0$ [ou seja, $h\nu$], então é plausível que se investigue se as leis da criação e transformação da luz são constituídas como se a luz consistisse de tais quanta”.¹³

Em seguida, Einstein apresentou três fenômenos experimentais que podiam ser explicados por sua nova teoria. O primeiro é o fenômeno da fluorescência (ou “fotoluminescência”, nas palavras de Einstein). Em 1852, George Stokes constatou que a luz absorvida por um material fluorescente tem sempre comprimento-de-onda menor do que a luz emitida, fato cuja explicação era desconhecida na teoria ondulatória da luz. É curioso que dois anos depois de os experimentos de Foucault, Fizeau e Breguet (que compararam a velocidade da luz no ar e na água) refutarem de vez a velha teoria corpuscular da luz de Newton, surgisse a primeira “anomalia” da triunfante teoria ondulatória da luz. Em retrospecto, podemos dizer que o primeiro indício experimental para a existência de quanta foi esta descoberta da “regra de fluorescência” em 1852. Segundo a teoria de Einstein, a energia de cada quantum de luz emitido, num regime de luz de intensidade não muito alta, provém apenas de um quantum absorvido; assim, em vista da eq.(15), a frequência da luz emitida tem que ser menor ou igual à da luz absorvida.

2. O Efeito Fotoelétrico

A segunda evidência experimental explorada por Einstein corresponde ao efeito “fotoelétrico” (ou, mais precisamente, “efeito fotoemissivo”). Este efeito foi observado pela primeira vez em 1887, de maneira independente por Heinrich Hertz (Kiel), Svante Arrhenius (Uppsala) e Arthur Schuster (Manchester). No caso de Hertz, ele estava realizando seus famosos experimentos com ondas (eletromagnéticas) de rádio, quando percebeu que a luz ultravioleta de uma descarga primária afetava uma descarga secundária. Seu relato despertou o interesse de vários pesquisadores alemães, como Wilhelm Hallwachs (1888), Wiedemann & Ebert (1888) e os professores secundaristas Elster & Geitel (1890), além do russo Alexander Stoletov (1889) e do italiano Augusto Righi (1888). Suas investigações levaram às seguintes conclusões: *i*) as placas metálicas expostas à luz ultravioleta tornam-se carregadas positivamente; *ii*) disto, conclui-se que o efeito deve consistir da emissão de radiação de carga negativa; *iii*) a intensidade da corrente gerada é proporcional à intensidade da luz; *iv*) luz vermelha e infravermelha não geram efeito fotoelétrico.

¹³ Apud MEHRA & RECHENBERG, 1982, op. cit. (nota 4), p. 80. Pode-se perguntar se havia uma ligação conceitual entre o trabalho de Einstein sobre a teoria da relatividade e seu artigo sobre o quantum de luz. Michel PATY (*Einstein, les quanta et le réel*, texto inédito, 1999, cap. 2, pp. 17-18) aponta dois pontos de contato, mencionados pelo próprio Einstein. (a) A abolição do éter luminífero, feita pela relatividade, faria da luz uma entidade autônoma, como a matéria (carregando inércia), e não um estado ondulatório de um meio hipotético. (b) Tanto na relatividade quanto na fotônica, a razão c/ν é constante e independente do sistema de coordenada.

Qual seria a causa desse fenômeno? Acreditava-se inicialmente que moléculas do gás ambiente dissociavam-se com a luz ao entrar em contato com a placa metálica, com a subsequente repulsão das partes eletricamente negativas.¹⁴ Desde cedo, Philipp Lenard, que se tornaria o principal pesquisador desta área, discordava desta explicação. Em 1899, concluiu que o que é emitido no efeito são raios catódicos. Esta conclusão já tinha sido obtida por J.J. Thomson, que mostrara que raios catódicos consistem de partículas subatômicas de carga elétrica negativa, os elétrons. Lenard, porém, manteve-se fiel à tradição alemã, segundo a qual os raios catódicos seriam vibrações do éter, e defendeu que esses raios envolveriam “pedaços individuais do éter”, que chamou de “quanta”. De qualquer forma, Lenard conseguiu observar o efeito fotoelétrico no vácuo, mostrando a partir de 1899 que esses raios catódicos de baixa velocidade são gerados diretamente na placa metálica pela ação da luz ultravioleta.

Em 1902 publicou um extenso e importante estudo. Confirmou a descoberta de Stoletov (1889) de que a intensidade da corrente gerada no efeito fotoelétrico é diretamente proporcional à intensidade da luz incidente, numa faixa de variação de intensidade de três milhões. Mais surpreendente que isso, constatou que a velocidade máxima dos raios catódicos emitidos não depende da intensidade da luz, mas apenas do tipo de luz e do metal usado no cátodo. Ou seja, luzes de diferentes comprimentos-de-onda geravam raios catódicos com velocidades máximas diferentes. Para obter este resultado, introduziu um procedimento experimental para medir tal velocidade por meio da variação do potencial entre cátodo e ânodo. Confirmou também a observação de Hallwachs (1888) de que luz acima de um certo comprimento-de-onda não gera o efeito fotoelétrico.

Ao buscar explicar esses resultados, desenvolveu a “hipótese do gatilho”: concluiu que a luz incidente não contribuiria para a energia dos raios catódicos emitidos mas, através de um efeito de ressonância, estimularia a liberação dos elétrons, que adquiriam a velocidade que tinham no interior do átomo. Luzes de diferentes qualidades entrariam em ressonância com elétrons de diferentes velocidades, o que explicaria a dependência da velocidade dos raios catódicos emitidos com o comprimento-de-onda da luz incidente. Mas Lenard não percebeu que a dependência entre energia do elétron liberado e frequência da luz incidente é linear!¹⁵

Einstein, por seu turno, a partir de sua hipótese a respeito da natureza quântica da luz, forneceu uma explicação e uma lei detalhada para o efeito fotoelétrico. Como se pode considerar que a luz consiste de partículas de energia $h\nu$, seria apenas quando esta energia é suficiente para vencer a energia de ligação W do elétron que este é ejetado, produzindo uma corrente elétrica detectável. Assim, a energia máxima $E(e^-)$ dos elétrons liberados seria proporcional à frequência da luz incidente: $E(e^-) = h\nu - W$.

Confirmação experimental convincente para a lei fotoelétrica de Einstein foi obtida só em 1916 por Robert Millikan. A principal dificuldade experimental envolvia a concentração de cargas no espaço em torno da placa metálica, que dificultava a medição precisa da energia dos fotoelétrons. É plausível supor que se Einstein não tivesse proposto sua teoria, a lei fotoelétrica poderia ter sido encontrada empiricamente. Lenard e Erich Ladenburg chegaram perto desta descoberta, independentemente de Einstein.

¹⁴ WHEATON, B.R. (1978), “Philipp Lenard and the photoelectric effect, 1889-1911”, *Historical Studies in the Physical Sciences* 9: 299-322.

¹⁵ Isso é sublinhado claramente por WHEATON, B.R. (1983), *The tiger and the shark: empirical roots of wave-particle dualism*, Cambridge U. Press, p. 74, mas autores como JAMMER (1966, op. cit., nota 4, p. 35) dão a impressão de que Lenard, e mesmo Stoletov, teriam mostrado que “a energia dos elétrons ejetados aumenta com o aumento da diferença $\nu - \nu_0$ ”. Segundo Jammer, E. Ladenburg teria “verificado irrefutavelmente” em 1903 que a dependência entre a energia e frequência é linear. WHEATON (1978, op. cit., nota 14, p. 320), porém, afirma que tal dependência só seria explorada por Ladenburg a partir de 1907.

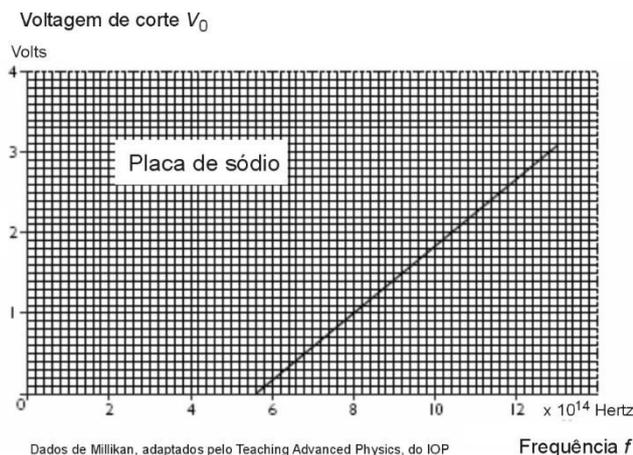
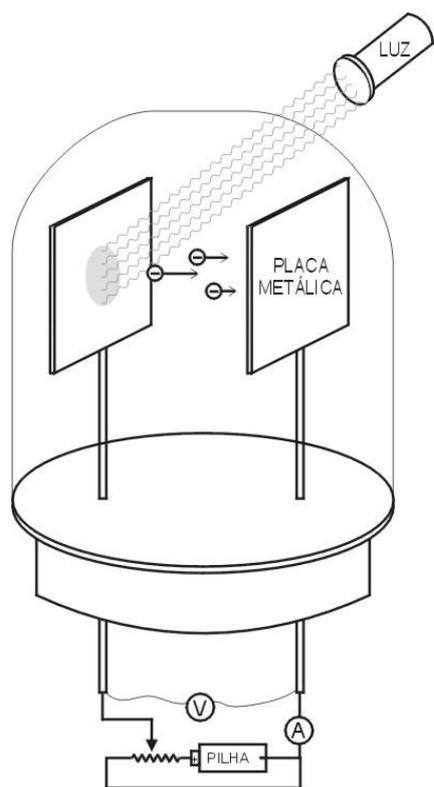


Figura II.1. Efeito fotoemissivo. (a) Luz incide em uma placa metálica e emite elétrons que saem com uma certa velocidade; um potencial retardador variável (entre duas placas) permite determinar a energia dos elétrons emitidos, estabelecendo-se o potencial de corte V_0 (acima do qual os elétrons não atingem a outra placa) (b) Dados de Millikan para a energia do elétron (proporcional a V_0) em função da frequência da luz incidente.

3. A Teoria Granular da Radiação Eletromagnética

O terceiro fenômeno óptico relevante para a hipótese quântica da luz, a fotoionização, começou a se manifestar a partir de 1895-96, anos em que ocorreu uma espécie de “revolução empírica” na física, com a descoberta da radioatividade, do raio X, da carga e massa do elétron e do efeito Zeeman. Qual seria a natureza do raio X? Uma hipótese era de que consistia de um “impulso eletromagnético” (Wiechert, Stokes), ou seja, um pulso eletromagnético transversal (e não longitudinal, como queria Röntgen) de pequena extensão (ou seja, não uma onda contínua da alta frequência, como queria Mach). Esta hipótese ganhou maior aceitação a partir da observação (controvertida) da difração de raios X pelos físicos holandeses Wind & Haga (1899) e posterior análise teórica por Arnold Sommerfeld (1900) (ver Wheaton, 1983, pp. 15-48).

Ainda em 1896, J.J. Thomson, em parceria com seu aluno Ernest Rutherford, começaram a investigar a capacidade do raio X para tornar um gás condutor elétrico. Através de algum processo ainda desconhecido, o raio X tinha a capacidade de separar as moléculas nos seus componentes elétricos, processo que viria a ser chamado de “ionização”. Segundo a concepção do raio X como um impulso eletromagnético, igualmente espalhado em todas as direções, todas as moléculas do gás deveriam se ionizar mais ou menos ao mesmo tempo, mas o que Thomson & Rutherford observaram, para sua surpresa, era que apenas uma parcela ínfima das moléculas gasosas era ionizada (1 em 10^{12} moléculas). WHEATON (1983, pp. 76-8) chamou este problema de “paradoxo da quantidade”. Em 1903, Thomson considerou diferentes mecanismos para explicar este paradoxo, por exemplo considerando que os átomos de uma mesma substância seriam diferentes, de forma que alguns fossem facilmente ionizáveis e outros não.

Outra alternativa buscada por Thomson, exposta mais claramente no livro *Electricity and matter* (1904), foi considerar que a radiação eletromagnética tivesse uma estrutura descontínua, “granular”, como se houvesse pontos brilhantes em um fundo escuro! Isso explicaria diretamente porque a fotoionização de gases por luz ultravioleta e por raios X ocorre de maneira pontual. Essa ideia remontava a 1893, quando, no seu livro *Notes on recent researches in electricity and magnetism*, Thomson havia proposto uma “teoria de tubos elétricos moventes”, um “tipo de teoria molecular da eletricidade, com cada tubo de Faraday tomando o lugar de moléculas da teoria cinética dos gases” (apud MEHRA & RECHENBERG, 1982, p. 84). A propagação da luz era concebida como o deslocamento (à velocidade da luz) transversal de tubos ou cordas imersas no éter, que resultaria em uma distribuição não-uniforme de energia na frente de onda.

Em 1904, ele modificou esse modelo: os tubos elétricos não se deslocariam juntamente com a luz, mas a luz seriam pulsos transversais que se propagariam ao longo dos tubos elétricos. Como esses tubos não preencheriam todo o éter, dar-se-ia origem aos “pontos brilhantes” observados em experimentos de fotoionização, “análogos a um enxame de raios catódicos”. Em 1907, forneceu uma explicação para o efeito fotoelétrico, segundo a qual cada elétron receberia a energia de apenas um pulso. Concluiu que a luz de frequência mais alta teria “um caráter mais granular”, o que concordava com as conclusões obtidas por Einstein em 1905, e que aparentemente ele desconhecia. No entanto, ao contrário de Einstein, não conseguiu quantificar a energia associada a cada pulso descontínuo.¹⁶

Em 1909, Geoffrey I. Taylor¹⁷, aluno de Thomson em Cambridge, realizou uma série de experimentos de interferência de luz para feixes de diferentes intensidades. O feixe mais fraco levou 3 meses para formar a franja de interferência, mas o aspecto desta franja era idêntico ao obtido nos outros experimentos (ao contrário do que imaginara Thomson). Seu curto artigo abre com as seguintes palavras:

“O fenômeno da ionização por luz e por raios de Röntgen levou a uma teoria segundo a qual a energia é distribuída de maneira desigual sobre uma frente de onda [...] [Thomson, 1907]. Há regiões de energia máxima amplamente separadas por grandes áreas sem distúrbio. Quando a intensidade da luz é reduzida, essas regiões se tornam amplamente separadas, mas a quantidade de energia em qualquer uma delas não muda; ou seja, elas são unidades indivisíveis”.

No final, estima que a energia contida em cada uma dessas unidades é menor do que $1,6 \cdot 10^{-16}$ ergs, o que está errado. A energia $h\nu$ de um fóton de luz ultravioleta, segundo a fórmula de Einstein (que Thomson e Taylor desconheciam), seria em torno de $5 \cdot 10^{-12}$ ergs.

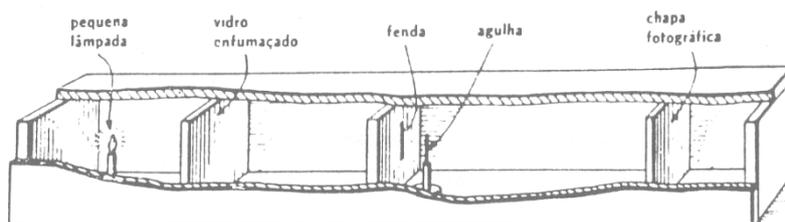


Figura II.2: Experimento de Taylor (1909).

¹⁶ MCCORMMACH, R. (1967), “J.J. Thomson and the structure of light”, *British Journal for the History of Science* 3: 362-87.

¹⁷ Taylor, posteriormente, teria uma brilhante carreira na área de mecânica de fluidos e sólidos; ver BRENNER, M.P. & STONE, H.A. (2000), “Modern classical physics through the work of G.I. Taylor”, *Physics Today* 53(5): 30-5. A Fig. II.1 é adaptada de PHYSICAL SCIENCE STUDY COMMITTEE (1971), *Física*, Parte IV: *Eletricidade e estrutura atômica*, Edart, São Paulo, p. 179 (original em inglês: 1960).

4. Aspecto Dual dos Raios X

Um outro problema, que WHEATON (1983, pp. 85-7) chamou de “paradoxo da qualidade”, surgiu por esta época. Em 1900, Ernst Dorn (Halle) realizou um experimento em que raios X produzidos por elétrons primários incidiam em um cátodo, liberando elétrons secundários. Ao comparar as velocidades (energias) dos elétrons primários e secundários, encontrou valores próximos. Isso era muito estranho, já que a energia do raio X produzido por um elétron deveria se espalhar ao longo da frente de onda, e apenas uma pequena parcela dessa energia deveria ser transmitida para o elétron secundário. Logo em seguida, porém, Lenard propôs sua “hipótese do gatilho” (que vimos na seção II.2), e o problema parecia explicado.

A hipótese do gatilho foi bem aceita tanto na Alemanha quanto na Grã-Bretanha até em torno de 1910. Longe dos grandes centros, porém, William Henry Bragg, trabalhando em Adelaide, na Austrália, não conhecia bem o efeito fotoelétrico e não havia assimilado essa hipótese explicativa. Em 1907, ele redescobriu o problema encontrado por Dorn, e considerou que isso era evidência suficiente a favor da tese de que raios X e raios γ consistem de partículas materiais. Tal partícula seria constituída de um elétron e de uma partícula carregada (por exemplo, uma partícula α), formando um “par neutro”. Após publicar uma primeira parte de seu trabalho, considerou as medições de Erich Marx (1905), que indicavam que os raios X se propagam à velocidade da luz. Bragg propôs, então, que o raio X teria uma natureza dual: consistiria de um impulso eletromagnético acompanhado de um par neutro que se propagaria a velocidades menores. Sua hipótese foi recebida como uma ameaça à teoria do impulso, e ele acabaria se envolvendo em uma acalorada controvérsia com Charles Barkla.

Em 1912, após a descoberta da interferência de raios X por Friedrich, Knipping & Laue, Bragg voltaria a defender a natureza dual (onda-partícula) para essa forma de radiação, e veio a contribuir de maneira importante para a teoria da difração de raios X em cristais. Em suas palavras: “Estou muito longe de ter aversão à reconciliação de uma teoria corpuscular e uma ondulatória: penso que algum dia isso possa acontecer”. Bragg defendia “uma teoria ao mesmo tempo corpuscular e ondulatória da luz” (apud WHEATON, 1983, pp. 167, 208).

OUTROS CAMINHOS RELACIONADOS COM A FÍSICA QUÂNTICA

Vimos o caminho que de fato levou ao primeiro indício da quantização de energia, na área de radiação térmica (Cap. I), e o caminho que levou à noção de quantização da radiação eletromagnética, na área de óptica fotônica (Cap. II). Exploraremos agora a aplicação das ideias quânticas em outros campos da Física, avaliando se cada um deles, por si só, poderiam ter levado ao nascimento da Física Quântica.

1. Calores Específicos de Sólidos

Em 1819, Pierre Dulong e Alexis Petit propuseram, a partir de medições, a lei empírica de que os átomos de corpos sólidos simples têm exatamente a mesma capacidade térmica (produto do calor específico e do peso atômico), em torno do valor 6 calorias por mol. Em 1832, Franz Neumann estendeu esse resultado para corpos compostos. Medições extensas de Victor Regnault (1841) confirmaram a lei de Dulong & Petit para todos os corpos sólidos estudados.

Com o passar do tempo, porém, ficou claro que alguns materiais violavam a lei de Dulong & Petit, como o diamante, cuja capacidade térmica à temperatura ambiente é 30% do valor dos outros materiais. Em 1872, Heinrich Weber, pesquisador em Zurique e futuro professor de Einstein, investigou a capacidade térmica do diamante de -50°C até 1300°C , mostrando claramente o desvio da lei clássica de Dulong & Petit (ver Fig. III.1). Uma explicação clássica para esse desvio foi sugerida por Boltzmann (1871) e levada adiante por Franz Richarz, em 1893.

Mais para o final do século, o desvio a baixas temperaturas de outras substâncias foi investigado. Em 1896, Karl von Linde conseguiu liquefazer o ar, em sua fábrica de gelo em Munique, usando o efeito Joule-Thomson (resfriamento de gás não-ideal em expansão, devido ao consumo de energia térmica para vencer a atração intermolecular). Com esse avanço técnico, medições mais precisas levaram U. Behn (1898), em Berlim, e os britânicos William A. Tilden (1903) e James Dewar (1905) a concluir que o calor específico dos sólidos tende a zero à medida que se aproxima da temperatura de zero absoluto (-273°C).

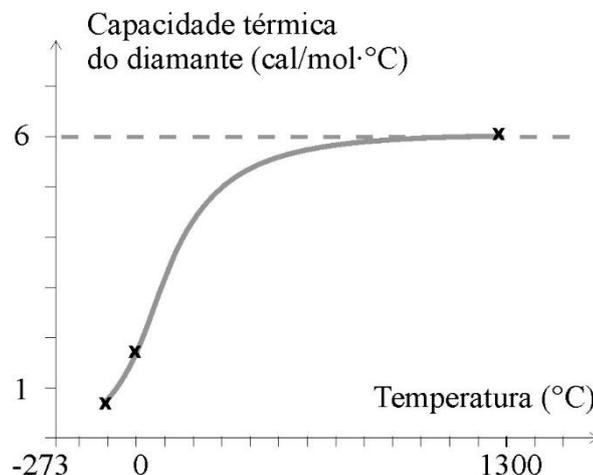


Figura III.1: Dados de Weber (1872) para a capacidade térmica do diamante.

Einstein estava ciente desses resultados quando ele resolveu usar, em 1906, a expressão da energia dos osciladores da lei de radiação de Planck (usada na derivação da eq. 8) para o cálculo do calor específico. Obteve, para a energia molar:

$$E = \frac{3N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (16)$$

o que fornece o calor específico através de dE/dT . Sua nova lei para os calores específicos dos sólidos tendia a zero a baixíssimas temperaturas. A partir de 1910, dados experimentais do grupo de Walter Nernst, em Berlim, confirmariam a lei de Einstein, descartando uma proposta empírica de lei feita por Maximilian Reinganum. Este resultado levou Nernst a ser um dos primeiros a aceitar a quantização de energia, já que o comportamento do calor específico a baixas temperaturas era consequência de sua formulação da 3ª Lei da Termodinâmica, segundo a qual a entropia tende a zero à medida que se aproxima do zero absoluto.

Um ano depois, porém, medições mais precisas do grupo de Nernst mostraram desvios da lei de Einstein, que seriam corrigidas por Peter Debye em 1912. O holandês, que trabalhava em Zurique, corrigiu uma simplificação imposta por Einstein, que considerou que os osciladores do corpo não interagiriam, e levou em conta os modos coletivos de vibração do sólido. Obteve uma lei segundo a qual o calor específico varia com T^3 a baixíssimas temperaturas.

Mas voltando a Einstein, é interessante que sua derivação não fez uso direto da hipótese da quantização! Ele utilizou a expressão dos osciladores da lei de radiação de Planck, mas não precisou da explicação microscópica desta lei. Isso claramente indica que a lei de Einstein dos calores específicos de sólidos poderia ter sido derivada sem a hipótese da quantização.

Será que a lei de Einstein poderia ter sido descoberta de maneira independente da lei de radiação de Planck? Ao menos, a evidência experimental do lado dos calores específicos tinha sido dada anteriormente, claramente em 1898 e mesmo antes, a partir do trabalho de Weber de 1872. Esta possibilidade de derivação independente da lei de Einstein é um problema ainda não resolvido na abordagem das histórias contrafactuais. JAMMER aventa tal possibilidade. “Teria sido possível que outros problemas em questão na época, se trabalhados consistentemente, tivessem levado à mesma reorientação conceitual, como feita pelo problema da radiação do corpo negro? Considere, por exemplo, a conhecida irreconciliabilidade com a física clássica do calor específico de sólidos a baixas temperaturas, um problema cuja solução foi obtida *de facto* em termos de conceitos formados na resolução do problema do corpo negro. Pode-se conjecturar como uma solução independente e consistente desse problema sobre o calor específico poderia ter influenciado o progresso da física teórica.”¹⁸

2. Espectroscopia Óptica e Modelos Atômicos

Um quarto caminho que poderia ter levado à noção de que a energia dos átomos e moléculas é dada de maneira discreta foi a da espectroscopia óptica.

Em 1672, Isaac Newton usou um prisma para examinar o espectro colorido da luz solar. O uso de um prisma para decompor a luz só foi continuado em meados de século XVIII, com o escocês Thomas Melvill, que descobriu que quando diferentes substâncias se tornam incandescentes, elas emitem uma luz de cor característica que, quando passada por um prisma, forma um espectro com linhas discretas. A linha mais forte era uma linha amarela, presente em quase qualquer substância. Em 1802, William Wollaston passou a luz do Sol por uma fenda e

¹⁸ JAMMER (1966), op. cit. (nota 4), p. 1.

um prisma, e examinando o espectro resultante percebeu algumas linhas escuras no espectro de arco-íris da luz solar.¹⁹

Investigando a decomposição espectral de chamas, Josef von Fraunhofer (1814) percebeu que algumas das linhas luminosas observadas (as linhas D que mencionamos na seção I.2) correspondiam exatamente às linhas escuras da luz solar; posteriormente, o escocês William Swan (1857) mostraria que essas linhas correspondiam às do sódio. Após muita discussão e experimentação, Kirchhoff (1859) pôde concluir que um certo gás, como o sódio na atmosfera solar, absorve luz do mesmo comprimento-de-onda que emite. Assim, seria a presença de gases na atmosfera solar que causa as linhas escuras no espectro solar. Juntamente com Robert Bunsen, desenvolveu um aparelho para análise espectral de sais, que eram salpicados em uma chama com pouca cor, do “bico de Bunsen”. A luz emitida era decomposta por um prisma e observada por meio de um telescópio. Com isso, determinaram o espectro característico de diversos elementos, espectro esse que é independente dos compostos dos quais o elemento participa.

Espectros múltiplos em sais e em gases foram sistematicamente investigados, culminando com as tabelas do sueco Anders Ångström (1868), que se tornaram referência para os espectroscopistas. O químico Alexander Mitscherlich, de Kassel, lançou a ideia, em 1864, de que a espectroscopia revelaria traços essenciais da estrutura interna de átomos e moléculas. O problema da origem dos espectros discretos e das faixas de espectro contínuo não tinha solução satisfatória. Já o problema de descrever as relações numéricas dos espectros foi inicialmente abordada buscando-se relações harmônicas nos espectros (Mascart, Lecoq, Stoney, 1869-71). Diversas regularidades entre espectros de elementos químicos análogos foram descobertas. Mesmo assim, Arthur Schuster concluiu, em 1881, que nenhuma lei numérica envolvendo linhas espectrais havia sido descoberta, o que desencorajou vários pesquisadores. Semelhantemente, de Paris, Alfred Cornu afirmou em 1885 que nenhuma lei simples e geral poderia ser encontrada.

No entanto, em 1885 o professor secundarista Johann Balmer, da Basileia, publicou sua famosa lei numérica que daria conta dos comprimentos-de-onda λ de diferentes séries no espectro do gás de hidrogênio:

$$\lambda = ct. \frac{m^2}{(m^2 - n^2)} , \quad (17)$$

com $m = 2,3,4,\dots$, $n = 1,2,3,4,\dots$, e $m > n$. A fórmula descrevia bem os dados da série já conhecida na época, correspondendo a $n=2$, e viria a ser confirmada para outros valores de n . A partir daí, leis análogas foram descobertas para alguns outros elementos.

Em 1900, o sueco Johannes Rydberg encontrou um princípio que seria posteriormente redescoberto e divulgado por Walther Ritz (1908), de Tübingen, falecido prematuramente em 1909. Este chamado “princípio de combinação de Ritz” afirma que a frequência ν de qualquer linha espectral pode ser expressa como a diferença entre dois termos, chamados “termos espectrais”, cada qual dependendo de um número inteiro n :

$$\nu = f(n_1\dots) - f(n_2\dots) . \quad (18)$$

Esta lei é importante pois ela antecipou a expressão de Bohr para a frequência de um fóton emitido: $\nu = E_1/h - E_2/h$.

A partir de 1910, quando a importância da nascente teoria quântica começou a ser percebida, diferentes tentativas de construir um modelo quântico do átomo foram feitas. Após

¹⁹ WOOLF, H. (1964), “The beginnings of astronomical spectroscopy”, in Cohen, I.B. & Taton, R. (orgs.), *L’aventure de la science* (Mélanges Alexandre Koyré, vol. 1), Hermann, Paris, pp. 619-34.

os modelos insatisfatórios de Arthur Haas (Viena, 1910) e John Nicholson (Cambridge, 1912), foi um aluno de Rutherford em Manchester, o dinamarquês Niels Bohr, que em 1913 resolveu o problema.

Um modelo quântico do átomo, baseado nos resultados da espectroscopia (especialmente a lei de combinação de Ritz), poderia ter precedido historicamente a quantização de energia e o quantum de luz? É possível que sim. Em 1900 já se conhecia o princípio de combinação de Ritz, que, juntamente com a noção de que cada átomo emite apenas uma linha espectral por vez (Conway, 1907), poderia ter levado a um modelo atômico em que as emissões luminosas dependessem da *diferença* entre níveis vibracionais do átomo.

Friedrich Hund, que trabalhou em espectroscopia nos primórdios da mecânica quântica e que posteriormente escreveu sobre a história da física quântica, examinou alguns caminhos contrafactuais que partiriam da velha teoria quântica em direção à nova mecânica quântica, e concluiu que neste período posterior o caminho da espectroscopia seria bastante plausível. “Já que há um caminho lógico da teoria quântica preliminar da regra de correspondência para a forma matricial da mecânica quântica (um caminho que é bem conhecido), podemos dizer: as leis espectrais como a única base empírica poderiam ter levado a uma teoria quântica inteira”.²⁰

3. Outros caminhos possíveis

Alguns outros caminhos possíveis para a física quântica podem ser sugeridos. Neville Mott, por exemplo, considera o campo da *teoria cinética dos gases*. A quantização dos átomos poderia ter sido deduzida da observação de que qualquer energia transferida para uma molécula monoatômica aumenta apenas sua energia cinética, e não a energia dos graus internos de liberdade. A energia ΔE necessária para excitar o estado interno desta molécula é da ordem de 5 elétron-volts, ao passo que as energias transferidas nas colisões são apenas da ordem de $(3/2)k_B T$, em torno de 1/13 de elétron-volt à temperatura ambiente. Era isso que possibilitava considerar as moléculas de gases como esferas duras, na teoria cinética. Evidência direta para a existência de um estado excitado de energia discretizada, em experimentos nos quais elétrons passam por um gás – e ou não perdem nenhuma energia de maneira apreciável ou perdem uma energia correspondente ao primeiro estado excitado da molécula do gás –, foi obtida por Franck & Hertz (1914) e, conforme menciona Mott, Dymond & Watson (1929). No entanto, a interpretação do resultado de tais experimentos não é tão unívoca como sugere Mott, pois os próprios Franck & Hertz interpretaram inicialmente seus resultados como indicando que os 5 elétron-volts (para o gás de mercúrio) eram a energia de *ionização* dos elétrons do mercúrio.²¹

Um caminho mais teórico que os examinados até aqui partiria da *analogia mecânico-óptica* de William Rowan Hamilton (Dublin, 1834), que poderia ter levado diretamente à descoberta da dualidade onda-partícula da matéria (ao contrário dos caminhos anteriores, que chegariam à física quântica através da quantização da energia dos átomos materiais ou da radiação). Segundo essa analogia, a óptica geométrica corresponde à mecânica newtoniana; a questão então seria: qual é a mecânica que corresponde à óptica ondulatória? Em seu segundo artigo sobre a mecânica quântica, Erwin Schrödinger derivou sua equação da mecânica ondulatória a partir da teoria de Hamilton, o que indica que esse teria sido uma história possível.

²⁰ HUND (1966), op. cit. (nota 3), p. 24.

²¹ Ver MEHRA & RECHENBERG (1982), op. cit. (nota 4), p. 199. MOTT, N. (1964), “On teaching quantum phenomena”, *Contemporary Physics* 5: 401-18; ver pp. 403-5.

No entanto, é relevante que, de fato, Schrödinger *não* seguiu este caminho em sua derivação original.²²

Na química já tinha aparecido um fenômeno que, posteriormente, seria visto como tendo origem quântica: o *mesomerismo* dos anéis de benzeno. Em 1865, o alemão August Kekulé, trabalhando em Ghent, na Bélgica, lançou a hipótese de que haveria uma espécie de oscilação envolvendo as ligações simples e duplas entre os átomos de carbono no anel de benzeno, de forma que essas ligações deveriam ser tratadas como idênticas. O alemão Johannes Thiele desenvolveu essa hipótese em 1899, assim como o inglês Christopher Ingold (1922).²³ Com o advento da mecânica quântica, o conceito de “ressonância”, introduzido por Werner Heisenberg (1926) para descrever os estados eletrônicos do átomo de hélio, foi aplicado por Linus Pauling e George Wheland (1933) para o benzeno.²⁴ Apesar de o mesomerismo exprimir, desde cedo, um aspecto qualitativo do princípio quântico de superposição, esse fenômeno por si só, ao que parece, não poderia levar a uma determinação quantitativa de algum parâmetro quântico, de forma que um caminho contrafactual por esta via deve ser descartado.

À medida que novas perspectivas da teoria quântica são desenvolvidas, novas histórias contrafactuais são sugeridas. Em 2001, Lucién Hardy fez o seguinte comentário. “Imagine duas caixas e uma bola; se a bola está em uma caixa ela representa o dígito binário ‘1’, na outra caixa ela representa ‘0’. Na teoria clássica de probabilidade, essas são as únicas opções. Mas na teoria quântica a bola pode estar em ambas as caixas ao mesmo tempo – há um contínuo de estados entre 0 e 1. [...] A teoria quântica poderia ter sido descoberta se algum matemático inteligente [da era vitoriana] tivesse percebido que um salto é necessário para se passar de 0 para 1, e tivesse feito a pergunta crucial: há alguma maneira de chegar lá de maneira contínua?”²⁵

4. Conclusões sobre os caminhos possíveis para a Física Quântica

Examinamos diferentes áreas da física do século XIX, cujos objetos de estudo acabariam sendo tratados pela velha física quântica. Se cem cópias da Terra tivessem sido produzidas em 1800, conforme aventamos na seção I.1, quais áreas teriam levado à física quântica, e com quais probabilidades? O caminho que de fato foi trilhado para a descoberta da quantização de energia na matéria, o campo da radiação térmica, pode ser visto como um caminho bastante provável, pelo menos até a derivação da lei de radiação de Planck. É curioso que este campo não dependeu das descobertas empíricas feitas em 1895-6 (mencionadas na seção II.3) para progredir. A passagem desta lei para a hipótese quântica, porém, dependeu da interpretação probabilista de entropia feita por Boltzmann, e a obtenção desta interpretação não parece ter sido um avanço muito provável.

Já o campo dos efeitos ópticos “fotônicos” não parece apresentar semelhante “gargalo” em direção à física quântica. O trabalho genial de Einstein pode não ser considerado um avanço provável em sua época, apesar de ele só necessitar da lei de radiação de Wien e da teoria cinética dos gases para derivar o quantum de radiação. Mas a maneira como Thomson tateava em

²² Ver WESSELS, Linda (1979), “Schrödinger’s route to wave mechanics”, *Studies in the History and Philosophy of Science* 10: 311-40.

²³ Ingold cunharia o termo “mesomerismo” em 1933, em oposição ao “tautomerismo”, que envolve a coexistência de moléculas em duas configurações distintas, ao contrário da configuração única do mesomerismo. A distinção é correlata àquela entre estado puro (superposição) e estado misto (mistura estatística), na física quântica.

²⁴ Ver BRUSH, S.G. (1999), “Dynamics of theory change in chemistry: part 1. The benzene problem 1865-1945”, *Studies in the History and Philosophy of Science* 30: 21-79.

²⁵ Citação tirada da p. 5 de CHOWN, M. (2001), “Back to the future: 19th century physicists almost discovered quantum theory”, *New Scientist* 2288: 5. Ver também a p. 27 de HARDY, L. (2001), “Quantum theory from five reasonable axioms”, 34 pp., <http://xxx.lanl.gov/abs/quantum-ph/0101012>.

direção a uma teoria granular da luz, com base no “paradoxo da quantidade” da fotoionização, parece ser um caminho bastante provável, pelo menos em direção a uma concepção qualitativa do aspecto granular da radiação. Bragg também foi levado a uma concepção dualista do raio X devido ao “paradoxo da qualidade”. E a lei do efeito fotoelétrico poderia ter sido descoberta empiricamente, apesar de Lenard não o ter feito. No entanto, deve-se reconhecer que essas linhas de progresso científico dependeram crucialmente da descoberta do elétron e do raio X, em 1895-96. Em suma, o caminho pelos efeitos ópticos parece que seria tão provável quanto aquele pela radiação térmica, senão mais.

O campo dos calores específicos de sólidos talvez pudesse chegar à lei de Einstein de maneira independente, dada a evidência precoce de que tais calores específicos tendem a zero na temperatura de zero absoluto. Porém, o mesmo gargalo de aplicação da teoria de Boltzmann existiria para se chegar à noção de quantização. Por outro lado, talvez o acoplamento deste campo com a teoria cinética dos gases, conforme sugestão de JAMMER (1966, pp. 1-2, 60), tornasse esse caminho mais provável.

Por fim, o caminho da espectroscopia fornecia evidência direta de quantização nas linhas espectrais discretas. No entanto, a noção clássica de que cada linha corresponde a um oscilador de frequência definida explicava bem os espectros, e só a partir do princípio de combinação de Ritz (Rydberg, 1900) é que surgiu evidência de que os próprios níveis energéticos dos átomos seriam discretos, como descobriria Bohr. Assim, este caminho parece menos provável que os dois primeiros.

De modo geral, é o progresso experimental que marca o passo dos caminhos mais prováveis, e portanto uma investigação mais detalhada do desenvolvimento técnico é importante para melhorar nossas conjecturas. Por outro lado, vimos diversos exemplos de como voos teóricos aparentemente improváveis fazem a ciência avançar mais rapidamente do que se esperaria numa metodologia indutivista. O trabalho de Hamilton pode ser classificado desta maneira, mas é curioso que o passo teórico seguinte em direção à Mecânica Quântica não tenha sido proposto antes de 1926.

A VELHA TEORIA QUÂNTICA (1909-16)

1. Problemas com a Derivação da Lei de Planck

Em 1906, Einstein mostrou que a derivação original da lei de radiação de Planck era inconsistente, porque a eq.(1) é obtida a partir da teoria eletromagnética clássica, que pressupõe que os osciladores têm energia que varia continuamente, enquanto que a eq.(8) se baseia em um tratamento estatístico que supõe energias discretas. Esses dois tratamentos só seriam consistentes se $\varepsilon = h\nu$ fosse pequeno em relação a $U(\nu, T)$, ao longo de todo o espectro, o que não é o caso. Isso, para Einstein, era evidência de que a teoria clássica da radiação, baseada nas equações de Maxwell, teria que ser revisada (JAMMER, 1966, p. 26-27).²⁵

Na conferência da Associação Alemã de Cientistas de 1909, Einstein apresentou esse problema, e Planck defendeu que ele poderia ser sanado sem se rejeitarem as equações de Maxwell, mas reformulando a teoria dos processos de emissão e absorção. Em 1911, Planck reformulou sua abordagem, considerando que a absorção da radiação seria contínua. Este trabalho foi logo rejeitado por Planck, mas ele é interessante por introduzir pela primeira vez a energia de ponto zero do oscilador harmônico, por tecer considerações probabilísticas com respeito à emissão de radiação, e por fazer uso do princípio da correspondência para calcular essas probabilidades. Esse problema também foi abordado por Peter Debye em 1910.

Outro resultado importante de Planck foi apresentado no 1º Congresso de Solvay, em 1911, onde ele considerou o espaço de fase do oscilador harmônico, que é o diagrama de todos os estados possíveis do sistema em termos da posição q e do momento p (sem representação explícita do tempo), e onde se mapeia o movimento de uma mola (por exemplo). Planck interpretou h como uma área elementar no espaço de fase. O conceito de quanta de energia seria consequência de uma condição mais básica (JAMMER, 1966, pp. 52-54):

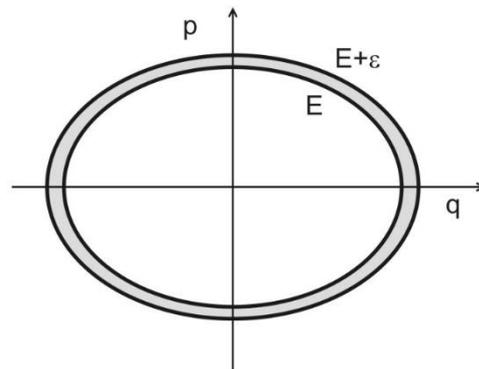


Figura IV.1. Estados de um sistema quântico no espaço de fase são definidos com uma indeterminação.

(19)

$$\iint_E^{E+\varepsilon} dq dp = h$$

Em 1916, Einstein conseguiria suplantiar os problemas da derivação da lei de radiação de Planck, supondo (seguindo Bohr) que uma molécula só pode assumir valores discretos de energia. Obteve um “princípio de balanceamento detalhado” envolvendo os coeficientes de absorção B_n^m e emissão B_m^n induzidas, e o de emissão espontânea A_m^n , supondo que a radiação em equilíbrio obedece a função de distribuição de Boltzmann, e que a lei de deslocamento de Wien é válida.²⁶

²⁵ Neste capítulo seguimos principalmente JAMMER (1966), op. cit. (nota 4).

²⁶ Ver JAMMER (1966), pp. 112-4, e também VAN DER WAERDEN, B.L. (org.) (1967), *Sources of Quantum Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, no prefácio nas pp. 3-4. Este volume inclui o artigo de Einstein (1916) nas pp. 63-77.

Toda pesquisa subsequente relativa à absorção, emissão e dispersão de radiação (ver cap. V) se basearia neste importante trabalho. Nele, Einstein mencionou que uma transição espontânea poderia ocorrer “sem excitação por parte de uma causa externa”, o que levaria Bohr a interpretar tais transições como sendo “acausais”. (Modernamente, pode-se considerar que a causa sejam as flutuações do vácuo quântico.) Einstein também enfatizou que não existiria radiação emitida na forma de ondas esféricas, e atribuiu um momento $h\nu/c$ para um feixe de radiação dirigida com energia $h\nu$, que seria emitido em uma certa direção ao acaso.

2. O Modelo Atômico de Bohr

Em 1910, Ernest Rutherford e Hans Geiger, em Manchester, demonstraram através de experimentos de espalhamento que o átomo tem um núcleo duro. Isso era consistente com as hipóteses sugeridas por Jean Perrin (1901) e pelo “modelo saturniano” do japonês Hantaro Nagaoka (1904), segundo o qual elétrons girariam em torno de um núcleo positivo. Mas ia contra o modelo atômico mais aceito na época, o “bolo de ameixas” de J.J. Thomson, em Cambridge. Segundo este modelo, para o átomo de hidrogênio, haveria uma esfera de carga positiva, de raio de aproximadamente 10^{-8} cm, com um elétron oscilando em torno do centro da esfera.

Apesar de estar trabalhando em Cambridge, o dinamarquês Niels Bohr teve uma discordância em relação ao modelo de Thomson, e em março de 1912 passou a trabalhar em Manchester com Rutherford, recebendo bastante apoio em seu projeto de aplicar a teoria quântica de Planck para explicar a origem das linhas espectrais dos átomos. Este projeto de aplicar a quantização para um modelo saturniano estava sendo investigado independentemente pelo astrônomo inglês John W. Nicholson, mas este não teve o mesmo sucesso que Bohr (JAMMER, pp. 69-88).

O grande problema com o modelo atômico de Rutherford era explicar a sua estabilidade, já que, de acordo com o eletromagnetismo clássico, um sistema de cargas em movimento deveria perder energia através da emissão de radiação, e se contrair indefinidamente. A ideia de Bohr, então, era aplicar a constante de Planck h para dar conta da estabilidade do átomo. Como fazer isso? Um primeiro passo foi perceber que poderia formar uma constante com dimensão de espaço, h^2/me^2 , o que não era possível só com a massa m e a carga e do elétron. Em fevereiro de 1913 ele conseguiu resolver o problema da estabilidade a partir de duas pistas: um experimento realizado em 1911 por Richard Whiddington, que lhe sugerira a ideia de níveis de energia, e a informação de que as linhas espectrais do hidrogênio exibiam regularidades, como a série de Balmer descoberta em 1885.

A seguinte síntese de seu modelo foi publicada em 1918 (Bohr, in VAN DER WAERDEN, 1967, pp. 5, 97):

- I) Um sistema atômico só pode existir permanentemente em uma série descontínua de “estados estacionários”, nas quais ele não perde energia por radiação.
- II) A radiação absorvida ou emitida durante a transição entre dois estados estacionários possui uma frequência ν dada por $E' - E'' = h\nu$.

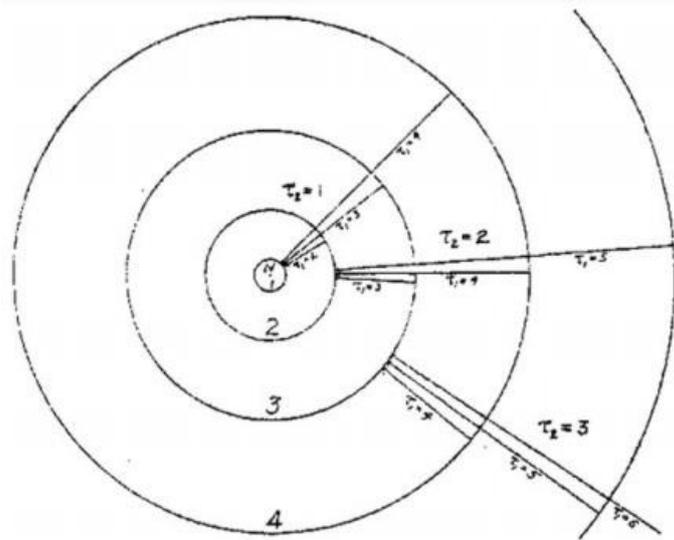
A equação obtida para as frequências da luz emitida pelo átomo de hidrogênio foi a seguinte:

$$\nu = \frac{2\pi^2me^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) \quad (20)$$

Esta equação dava conta não só das raias espectrais da série de Balmer ($\tau_2=2$), mas também de outras séries conhecidas na época (a série de Paschen, $\tau_2=3$, havia sido observada em 1908) ou

não (a série de Lyman, por exemplo, $\tau_2=1$, seria observada no ultravioleta em 1914). O modelo de Bohr (Fig. IV. 2) permitiu também a correta interpretação da série de raios observada em uma estrela pelo astrônomo estadunidense Edward Pickering, em 1896. Este a interpretara como sendo uma série do hidrogênio, mas Bohr logo viu que ela correspondia a raios do íon de hélio, um átomo com um elétron e massa quatro vezes maior que o hidrogênio. E em 1914, o experimento realizado por Franck & Hertz (ver seção seguinte) veio a confirmar mais ainda as previsões da teoria de Bohr. Porém, seu modelo só era aplicável para átomos com um elétron.

Figura IV.2. Desenho do modelo atômico de Bohr para o átomo de hidrogênio, em artigo de 1915 por Harkins & Wilson.²⁷



Resumindo a abordagem de Bohr, podemos citar JAMMER (1966, p. 88): “Vemos assim que, ao contrário de Planck e Einstein, Bohr não tentou eliminar o abismo que existia entre a física clássica e quântica, mas desde o início de seu trabalho buscou um esquema de concepções quânticas que formaria um sistema tão coerente, de um lado do abismo, quanto aquele das noções clássicas no outro lado do abismo.”

3. O Experimento de Franck-Hertz

A primeira nova confirmação do modelo atômico de Bohr consistiu de um experimento realizado por James Franck & Gustav Hertz (sobrinho de Heinrich Hertz, o descobridor das ondas de rádio), na Universidade de Berlim. Os dois iniciaram sua colaboração em 1911, já informados sobre a nascente teoria quântica. Começaram estudando os “potenciais de ionização” de moléculas gasosas, ou seja, a energia necessária para retirar um elétron de um átomo. Inspiraram-se nos trabalhos experimentais anteriores (1900-10) do irlandês John Townsend, a quem procuraram refutar.²⁸

Após um primeiro trabalho teórico, realizaram uma série de experimentos, em tubos de vidro evacuados e preenchidos com um gás. A fonte de energia para ejetar os elétrons das moléculas eram outros elétrons (podemos chamá-los “elétrons sonda”) gerados em um fio

²⁷ HARKINS, W.D. & WILSON, E.D. (1915), “Recent Work on the Structure of the Atom”, *Journal of the American Chemical Society* 37: 1396-1421, figura na p. 1409. Figura retirada de KRAGH H. (2011), “Resisting the Bohr Atom: The Early British Opposition”, *Physics in Perspective* 13: 4-35, ver p. 9.

²⁸ GEARHART, C.A. (2014), “The Franck-Hertz Experiments, 1911–1914: Experimentalists in Search of a Theory”, *Physics in Perspective* 16: 293-343. As Figs. IV.3 e 4 aparecem nas pp. 304 e 313.

incandescente coberto com um óxido (e não pelo efeito fotoelétrico, como era comum também na época). Os dois foram extremamente cuidadosos em eliminar contaminantes, o que contribuiu para o sucesso de seus experimentos. Montavam seus tubos em um recipiente com vácuo muito bom (10^{-4} mm de Hg), permitido pela bomba inventada por Wolfgang Gaede em 1905. Com isso limpavam seu tubo, para posteriormente introduzirem o gás a ser estudado, a pressões mais próximas da atmosférica. Os experimentos com vapor de mercúrio, em 1914, foram realizados a 110°C , e o caminho livre médio dos elétrons sonda era menor do que 1 mm, significando que os elétrons sofriam diversos choques elásticos com os átomos de mercúrio.

Os elétrons emitidos eram acelerados por uma grade carregada positivamente, antes de incidirem no ânodo coletor de platina, gerando uma corrente elétrica, medida externamente (Fig. IV.3). Variando o potencial elétrico da grade, podia-se acelerar os elétrons sonda para diferentes energias cinéticas. À medida que a voltagem aumenta, a corrente medida aumenta, pois os elétrons emitidos em diferentes direções são direcionados para o ânodo. Quando o potencial elétrico atingiu o valor de 4,9 volts, a corrente diminuiu abruptamente! Isso indicava choques inelásticos, ou seja, os elétrons sonda perdiam energia para os átomos, e isso foi interpretado como devido a uma *ionização* dos átomos de mercúrio, o que parecia ser confirmado pela medição de uma corrente positiva no ânodo devido à absorção destes íons positivos. Continuando a variar a voltagem, a corrente medida aumentava novamente, pois os elétrons sonda que tinham perdido energia voltam a acelerar na direção ao ânodo, até sofrer outra queda em 9,8 V. A Fig. IV.4 mostra o resultado obtido por Franck & Hertz para a corrente medida, em função da variação da voltagem (energia dos elétrons sonda), em trabalho finalizado em abril de 1914.

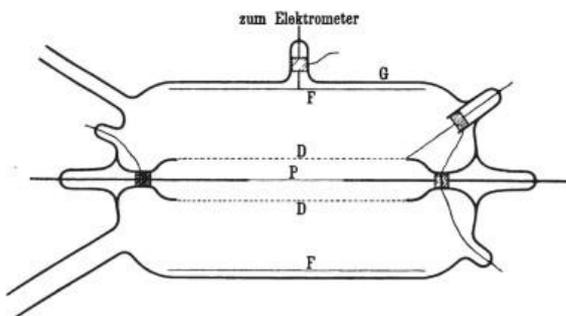


Figura IV.3: Tubo usado por Franck & Hertz em um experimento de 1913. O filamento P emite elétrons acelerados pela grade concêntrica D, e são coletados nos cátodos F. Na montagem de 1914, a distância entre P e D foi de 4 cm, e entre D e F apenas 2 mm.

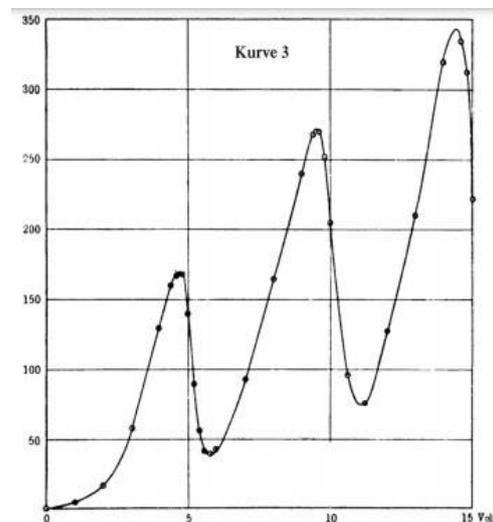


Figura IV.4: Curva experimental obtida por Franck & Hertz (1914).

Com este resultado, a dupla notou que a energia de 4,9 eV correspondia exatamente à energia de uma linha espectral do mercúrio, com comprimento-de-onda de 253 nanômetros, supondo-se a relação quântica $\epsilon = h\nu$. No entanto, eles não tinham observado nenhuma emissão luminosa, então refizeram o experimento em maio com um tubo de quartzo, que não absorve no ultravioleta, e detectaram a linha luminosa para elétrons com mais de 5 eV. A teoria de Bohr tinha sido publicada no ano anterior, mas Franck & Hertz não a conheciam e buscavam uma explicação quântica para a ionização com base no modelo atômico de Thomson. Em agosto de 1914 começou

a Grande Guerra, e ambos foram trabalhar no esforço militar para produzir armas químicas, sob a liderança de Fritz Haber.

Quem explicou o experimento de Franck-Hertz com base na teoria atômica de Bohr foi o próprio Bohr, em 1915, e van der Bijl, em 1917. A medição de uma corrente de carga positiva no ânodo, que Franck & Hertz tinham explicado pela incidência de íons positivos, passa a ser explicada como o resultado do efeito fotoelétrico provocado pela emissão ultravioleta do átomo, incidente no ânodo, que libera elétrons e portanto têm um efeito equivalente à absorção de íons positivos. Os dois só aceitaram a explicação do modelo atômico de Bohr em torno de 1918, o que fica claro no último artigo da colaboração entre os dois físicos, uma resenha da área em 1919.

4. O Princípio da Correspondência

Vimos que a lei de radiação de Planck, no limite de baixas frequências de radiação (infravermelho), tendia para a equação clássica de Rayleigh-Jeans. Isso indicava que no limite de “vibrações lentas”, as previsões da física quântica corresponderiam às da física clássica. Este é o princípio da correspondência, que Bohr utilizou não só no limite de baixas frequências, $\nu \rightarrow 0$, mas também no limite de números quânticos grandes, $n \rightarrow \infty$. O termo “correspondência” foi introduzido por Bohr em 1920 (JAMMER, 1966, pp. 109-18).

“O trabalho de pesquisa realizado durante os anos 1919-1925, que finalmente levou à mecânica quântica, pode ser descrito como *adivinhação sistemática, guiada pelo Princípio da Correspondência*” (VAN DER WAERDEN, 1967, p. 8). O princípio da correspondência viria a permitir eliminar soluções obtidas pelas regras de quantização (aplicadas a modelos clássicos) que não se enquadravam em resultados experimentais (JAMMER, pp. 196-97).

5. O Princípio Adiabático

Sabia-se, da mecânica clássica, que certos sistemas periódicos que sofressem lentas transformações adiabáticas (sem troca de calor) mantinham a razão E/ν entre energia e frequência constante (E/ν seria um “invariante adiabático”). Um exemplo disso é um pêndulo simples cujo fio é lentamente encurtado (ver JAMMER, pp. 96-101). A generalização disso para a teoria quântica foi empreendida por Paul Ehrenfest (1913), de Leyden na Holanda, a quem citamos diretamente:

“Uma lei fundamental permanece em meio à teoria dos quanta: a *lei de deslocamento* de W. Wien (eq.1) sobre a alteração da distribuição de energia ao longo do espectro que ocorre com uma compressão adiabática reversível da radiação. Este fato merece nossa atenção. É possível também que em casos mais gerais, quando não nos restringimos a movimentos harmônicos, as transformações adiabáticas reversíveis devam ser tratadas de maneira clássica, enquanto que no cálculo de outros processos (por exemplo, uma adição isotérmica de calor) os quanta passem a atuar.

“Parti desse ponto de vista em alguns artigos nos quais, por um lado, estudei a hipótese de Planck de elementos de energia, e por outro, tentei estender esta hipótese para movimentos mais gerais. Nestas pesquisas fiz uso, em especial, da seguinte hipótese, à qual Einstein deu o nome de ‘hipótese adiabática’. *Se um sistema for afetado de uma maneira adiabática, movimentos permitidos são transformados em movimentos permitidos*” (Ehrenfest, reproduzido em VAN DER WAERDEN, 1967, p. 79).

6. As Condições Quânticas

Em torno de 1914, o maior problema da física era como estender a teoria quântica para sistemas com mais de um grau de liberdade. Planck havia introduzido a “condição quântica” (eq.8) para o oscilador harmônico, e buscava-se uma generalização para isso. Em 1915, o próprio Planck e Arnold Sommerfeld, de Munique, resolveram o problema de maneiras diferentes, sendo que as condições deste último foram também obtidas independentemente por William Wilson e por Jun Ishiwara, no Japão (JAMMER, 1966, pp. 89-97).

As chamadas “condições de Sommerfeld” afirmam que estados estacionários de um sistema periódico com f graus de liberdade são determinados pelas condições de que “a integral de fase para cada coordenada seja um múltiplo inteiro do quantum de ação”, ou seja, para $k=1,2,\dots,f$:

$$\int p_k dq_k = n_k h \quad (21)$$

onde p_k é o momento correspondendo à coordenada q_k , n_k é um inteiro não-negativo e a integração é feita sobre um período de q_k .

O tratamento de Bohr equivalia à condição quântica para 1 dimensão, relativa à quantização do momento angular. Sommerfeld utilizou três destas condições para tratar o átomo de hidrogênio em 3 dimensões, mas não conseguiu nada de novo com isso. Desde 1891, devido a observações de Albert Michelson, sabia-se que o espectro do hidrogênio tinha uma estrutura fina, inexplicável pelo modelo de Bohr. Quando, porém, Sommerfeld considerou um hamiltoniano relativístico, conseguiu derivar as linhas da estrutura fina!

Dois outros sucessos da teoria foram os seguintes. Em 1916, o efeito Stark foi explicado por Karl Schwarzschild & Paul S. Epstein. Este efeito descoberto em 1913 consistia na divisão das linhas do espectro de hidrogênio na presença de um campo elétrico. Schwarzschild & Epstein escolheram as condições apropriadas para poder usar as condições quânticas, e mostraram de maneira clara a ligação com a teoria de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica. Esta ligação seria retomada por Niels Bohr (1924) e Max Born (1925), e “quase parecia que o método de Hamilton tinha sido expressamente criado para tratar de problemas quânticos” (JAMMER, p. 103).

No mesmo ano, Sommerfeld & Debye explicaram o efeito Zeeman normal. Este efeito, descoberto em 1897, consistia na divisão das linhas de hidrogênio por um campo magnético. O efeito “normal” já havia sido explicado classicamente em 1897, por Hendrik Lorentz.

Por fim, é importante frisar que em 1916 Ehrenfest mostrou que as condições quânticas para o átomo de hidrogênio eram um caso especial do princípio adiabático.

EFEITO COMPTON E CAMPOS VIRTUAIS (1921-25)

1. A Filosofia Natural

No verão de 1922, Niels Bohr foi convidado para uma série de palestras na Universidade de Göttingen, situada no centro da Alemanha. Na plateia deste “Festival Bohr” estavam dois jovens alunos de Sommerfeld, em Munique. Wolfgang Pauli já havia terminado seu doutorado e trabalhava como assistente de Max Born em Göttingen. Werner Heisenberg, um “jovem aluno loiro, quase parecendo um colegial”, veio com seu orientador de Munique. Os dois jovens ficaram marcados pelo físico dinamarquês, “cheio de excitação juvenil, mas um pouco constrangido e tímido, com sua cabeça pendendo levemente para um lado”. A certa altura Bohr se referiu positivamente a um cálculo teórico de seu colaborador holandês Hendrik Kramers, trabalho este que Heisenberg já havia estudado e do qual discordava. Na discussão que se seguiu, este colocou sua objeção, e após a reunião Bohr o convidou para um passeio nas cercanias.²⁵

“Aquela discussão, que nos levou de um lado para outro nos bosques montanhosos de Hainberg, foi a primeira discussão meticulosa que eu me lembro sobre os problemas físicos e filosóficos fundamentais da moderna teoria atômica, e ela certamente teve uma influência decisiva na minha carreira posterior. Pela primeira vez eu compreendi que a visão de Bohr a respeito de sua teoria era muito mais cética do que a de muitos outros físicos da época – por exemplo, Sommerfeld –, e que seu discernimento sobre a estrutura da teoria não era resultado de uma análise matemática das suposições básicas, mas de uma ocupação intensa com o fenômeno atual, de maneira que era possível para ele perceber intuitivamente o relacionamento ao invés de derivá-lo formalmente.²⁶

“Então eu compreendi: conhecimento sobre a natureza era obtido primordialmente dessa maneira, e apenas como um passo seguinte pode alguém conseguir fixar seu conhecimento em forma matemática e sujeitá-lo a uma análise racional completa. Bohr era em primeiro lugar um filósofo, não um físico, mas ele compreendeu que a filosofia natural em nossa época tem importância apenas se cada um de seus detalhes puder se sujeitar ao teste inexorável da experiência.”

2. Modelo do Cerne Magnético

Entre 1921-23, Alfred Landé e Sommerfeld desenvolveram um modelo para tratar de átomos de muitos elétrons, conhecido como modelo do “cerne magnético” (*magnetic core model*). O cerne consistia do núcleo e dos elétrons internos (não ópticos), que como um todo possui um momento angular de s unidades de $h/2\pi = \hbar$, e um correspondente momento magnético. Assim, o elétron óptico fica sujeito a um campo magnético, que produz um efeito Zeeman interno.

Heisenberg (1922) trabalhou neste modelo enquanto era aluno de Sommerfeld. “Abandonando qualquer descrição detalhada das órbitas eletrônicas conforme exigido pela teoria, Heisenberg restringiu a descrição do átomo essencialmente àquela dada pelos números

²⁵ Citações obtidas de Friedrich Hund, in FRENCH, A.P. & KENNEDY, P.J. (orgs.) (1985), *Niels Bohr: a centenary volume*, Harvard U. Press, Cambridge, pp. 71-72.

²⁶ Heisenberg, in VAN DER WAERDEN (1967), “Introduction”, in op. cit. (nota 26), pp. 1-59; citação das pp. 21-22.

quânticos”.²⁷ Introduziu números quânticos meio-inteiros, conseguindo um certo sucesso, abordagem esta desenvolvida por Landé.

3. O Efeito Compton

A estagnação da pesquisa na teoria quântica foi chacoalhada pela descoberta feita em 1923 por Arthur Holly Compton, em Saint Louis, no interior dos Estados Unidos, de que o raio X, em certos experimentos, se comporta como uma partícula de momento h/λ . Compton iniciou suas pesquisas experimentais em 1916, com difração de raios X. Sabia-se que ao incidir ondas de raios X em uma amostra, raios X “secundários” eram emitidos com comprimento-de-onda maior, sendo que o valor deste comprimento-de-onda dependia do ângulo θ em que se detectava a radiação secundária. Explicações teóricas para esses dados envolviam a teoria de espalhamento de J.J. Thomson (1906), a hipótese de fluorescência e o efeito Doppler. Um experimento dos britânicos Charles Barkla & Margaret White (1917), de espalhamento do raio X (de 0,1 Ångström) em folhas metálicas finas, o fez desenvolver um modelo do elétron (sujeito ao espalhamento Thomson) como sendo uma casca esférica de raio 0,02 Å. Esse modelo do “grande elétron” foi abandonado após críticas que recebeu de Rutherford, em sua estada de um ano em Cambridge (1919-20).²⁸

De volta aos Estados Unidos, Compton trouxe consigo um espectrômetro de Bragg, que podia ser usado tanto para analisar um espectro de raio X quanto para produzir feixes de raio X monocromáticos. Concluiu que os raios X espalhados têm um comprimento-de-onda maior, mas tal resultado não era consistente com dados de outros cientistas, o que o fez aprimorar seus experimentos. Em dezembro de 1921 obteve resultados preliminares com a montagem que lhe renderia o Prêmio Nobel. Gerou um raio X da linha K_α do molibdênio, que espalhou em grafite ou pirex, analisando o espalhamento a 90° . O pico da radiação secundária (espalhada) exibia um pequeno deslocamento para comprimentos-de-onda maior. Em outubro de 1922 anunciou que a razão entre esses comprimentos-de-onda é de 0,969, o que tentou explicar em termos de fluorescência e efeito Doppler.

Um mês depois, percebeu que uma análise desses dados em termos de conservação de momento era muito mais satisfatória. Para isso, supôs que os fótons de raio X carregavam momento linear $p = h/\lambda = h\nu/c$ (hipótese desenvolvida por Stark, 1909, e Einstein, 1909, 1916), e utilizando as leis de conservação de energia e momento para o choque elástico entre fóton e elétron (inicialmente em repouso, com massa m_0) (Fig. V.1), Compton obteve uma expressão para a diferença $\Delta\lambda$ entre os comprimentos-de-onda dos raios X incidentes e espalhados (percebendo que a razão entre os comprimentos-de-onda é irrelevante), cuja dependência angular é dada por:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \theta) \quad (\text{V.1})$$

O seu experimento correspondia a $\theta = 90^\circ$, levando então a $\Delta\lambda = h/m_0c = 0,024 \text{ \AA}$, bastante próximo do resultado experimental $\Delta\lambda = 0,022 \text{ \AA}$ (Fig. V.2). Seu resultado foi

²⁷ HENDRY, J. (1984), *The creation of quantum mechanics and the Bohr-Pauli dialogue*, Reidel, Dordrecht, p. 39.

²⁸ STUEWER, R.H. (2000), “The Compton effect: transition to quantum mechanics”, *Annalen der Physik (Leipzig)* 9: 975-89. SILVA, Indianara; FREIRE JR., O. & BISPO DA SILVA, Ana Paula (2011), “O modelo do grande elétron > o background clássico do efeito Compton”, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 33: 4601-1 a 7. SILVA, I. & FREIRE JR., O. (2014), “A descoberta do efeito Compton: de uma abordagem semiclassical a uma abordagem quântica”, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 36: 1601-1 a 14. O artigo original é COMPTON, A.H. (1923), “A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements”, *Physical Review* 24: 483-502.

anunciado em evento em novembro de 1922, o artigo enviado em dezembro, e a publicação ocorreu em maio de 1923.

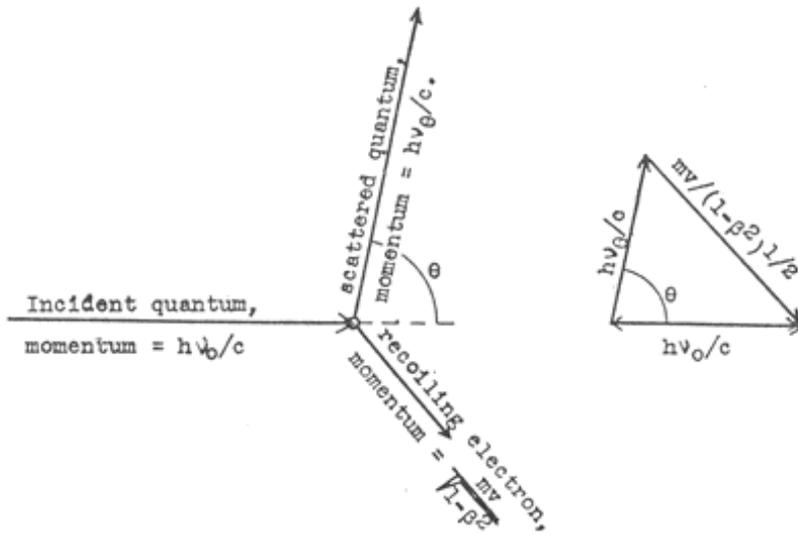


Figura V.1. Diagrama vetorial de conservação de momento publicado por COMPTON (1923), p. 486. Reproduzido por STUEWER (2000), p.985.

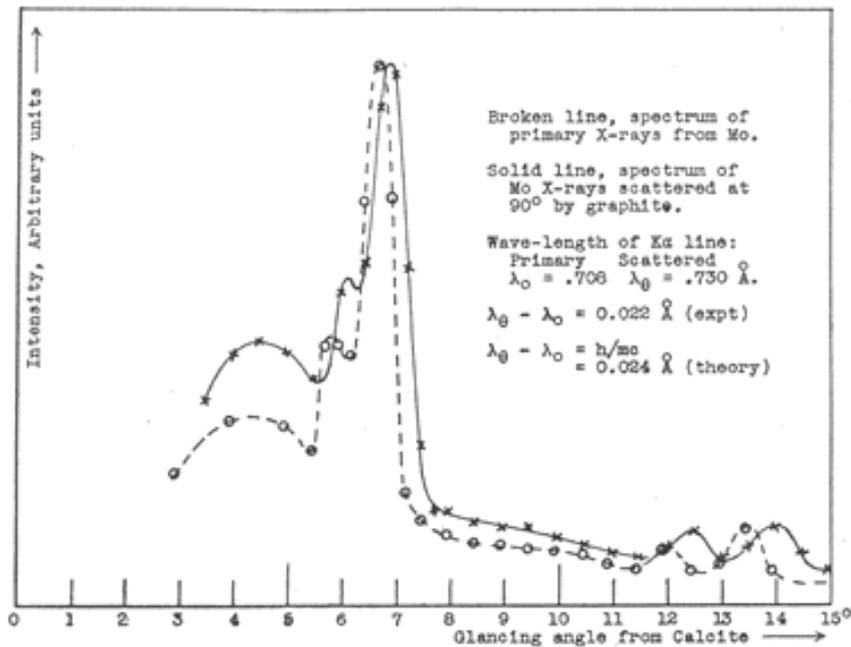


Figura V.2. A abscissa marca ângulo de incidência rasante Φ na calcita, que corresponde ao comprimento-de-onda através da equação de Bragg, $\lambda = 2d \text{ sen } \Phi$, onde $d = 3,028$ Å para a calcita. A diferença experimental entre os picos é $\Delta\lambda_{\text{EXP.}} = 0,22$ Å, ao passo que a expressão teórica para o espalhamento de Compton (eq. V.1) a 90° fornece $\Delta\lambda_{\text{TEO.}} = h/m_0c = 0,024$ Å. A radiação primária, marcada em pontilhado, é bem mais inte e valores absolutos do que a radiação secundária, em linha sólida. Figura publicada por COMPTON (1923), p. 495, e reproduzido por STUEWER (2000), p. 985.

É interessante que Compton não foi influenciado diretamente pelos artigos de Einstein, tendo aprendido sobre a teoria dos quanta em sua estada em Cambridge e com seu colega G.E.M. Jauncey.²⁹ Por outro lado, a teoria do espalhamento Compton foi publicada independentemente por Peter Debye, em março de 1923, um mês antes de Compton, seguindo as ideias de Einstein, mas sem comprovação experimental. Kramers também teria desenvolvido a teoria em 1921 (STUEWER, 2000, p. 986).

No entanto, tal resultado poderia ser também explicado considerando-se que as leis de conservação seriam leis meramente estatísticas, como veremos a seguir.

4. Osciladores Virtuais

Uma aplicação do princípio da correspondência que iria se tornar importante no desenvolvimento da mecânica quântica (MQ) se deu no contexto da “teoria da dispersão”. O índice de refração de um meio exprime como o comportamento de um raio de luz se altera no meio. No eletromagnetismo clássico, o índice de refração era calculado supondo-se que as cargas do meio seriam forçadas a oscilar na presença de uma onda luminosa, oscilação essa que geraria por sua vez uma onda eletromagnética a ser somada à original. O cálculo desta onda gerada a partir do oscilador “harmônico” (linear) fornece o índice de refração, que irá depender dentre outras coisas da frequência ν da luz incidente (donde se origina a “dispersão” da luz branca em um prisma) e da frequência própria ν_i do oscilador i .

Em 1921, o físico alemão Rudolf Ladenburg aplicou o princípio da correspondência para equacionar o coeficiente de absorção, obtido a partir da teoria clássica da dispersão, com a probabilidade de transição entre dois níveis atômicos, obtida por Einstein (1916) em sua derivação da fórmula de radiação de Planck para o átomo de Bohr (seção IV.1). Com isso, Ladenburg implicitamente “substituiu o átomo, no que tange a sua interação com o campo de radiação, por um conjunto de osciladores harmônicos com frequências iguais às frequências de absorção ν_i do átomo” (VAN DER WAERDEN, 1967, p. 11). Bohr os chamaria em 1922 de “osciladores harmônicos virtuais”.

5. Campo Virtual de Radiação

Influenciado pela dualidade onda-partícula implicada pelo resultado de Compton, o jovem estadunidense John Slater desenvolveu a influente ideia de um *campo virtual de radiação* emitido pelos osciladores virtuais. A hipótese de Slater foi uma elaboração de uma ideia sugerida por várias pessoas após a descoberta do efeito Compton, e talvez uma influência indireta por parte de Louis de Broglie tenha existido (ver HENDRY, 1984, pp. 53-54). Segundo esta ideia, o campo eletromagnético não carregaria uma distribuição contínua de energia, mas de alguma maneira guiaria os fótons (Slater 1975, in FRENCH & KENNEDY, 1985, p. 160).

Inicialmente, Slater concebia que o campo virtual determinava probabilidades de localização do fóton. “Eu havia ido a Copenhague com a ideia de que os osciladores seriam usados para determinar o comportamento de fótons, que eu preferia considerar como entidades reais, satisfazendo conservação como hoje sabemos que eles fazem, e eu desejava introduzir uma probabilidade apenas na medida em que as ondas determinam a probabilidade de o fóton estar em um dado lugar em um dado tempo” (Slater 1964, carta para VAN DER WAERDEN, 1967, p. 13).

²⁹ Isso foi apontado pelo historiador John Jenkin, e aceito por Stuewer; ver SILVA & FREIRE (2014), p. 10.

Estando com uma bolsa de estudos para trabalhar com Bohr e Kramers, Slater apresentou sua hipótese a estes, que aceitaram a noção de campo virtual mas o convenceram a abandonar a ideia de que um quantum de radiação propagaria no espaço. Em uma carta à revista *Nature* (janeiro 1924), Slater já adotava as sugestões dos dois:

“Pode-se supor que qualquer átomo, de fato, se comunica com outros átomos todo o tempo em que ele está em um estado estacionário, por meio de um campo virtual de radiação que se origina de osciladores possuindo as frequências de transições quânticas possíveis, e cuja função é estabelecer uma conservação estatística de energia e momento, por meio da determinação das probabilidades de transições quânticas. Parte do campo que se origina do próprio átomo em questão induziria uma probabilidade para que este átomo perdesse energia espontaneamente, enquanto que radiação de fontes externas induziria probabilidades adicionais para que ele ganhe ou perca energia, de forma semelhante à sugerida por Einstein”.³⁰

6. A Teoria de BKS

Ainda em janeiro de 1924, Bohr, Kramers & Slater (BKS) escreveram “A Teoria Quântica da Radiação” (in VAN DER WAERDEN, pp. 159-76). Redigido por Bohr, o trabalho incorporou a ideia de campo virtual, atribuindo de maneira inusitada um papel fundamental à noção de “probabilidade”, que não estaria ligada à nossa ignorância a respeito do mundo.

O trabalho foi marcado pela tese de “conservação estatística de energia e momento”, mencionada na carta de Slater: as leis de conservação não se aplicariam de maneira rigorosa a interações individuais, apesar de serem válidas na média de muitas interações. Esta hipótese havia sido sugerida entre 1919-22 pelo inglês C.G. Darwin (“neto do verdadeiro Darwin”), com quem Bohr interagiu, e era uma ideia plausível já que era consistente com os dados experimentais da época (JAMMER, 1966, pp. 181-182).

Uma terceira ideia do artigo foi a rejeição da hipótese do quantum de luz, ou de uma conexão causal entre transições em átomos distantes. Kramers defendia que processos de absorção e emissão em átomos distantes, estavam relacionados apenas estatisticamente. Isso naturalmente desagradou a Einstein, que em 1905 havia introduzido a ideia do quantum de radiação. O físico dinamarquês nunca foi afeito à interpretação corpuscular, e o artigo de BKS suscitou o primeiro round do debate Bohr-Einstein (MacKinnon, in FRENCH & KENNEDY, 1985, pp. 105-6).

BKS mostraram que no limite em que o princípio da correspondência é válido, sua teoria coincidia com a teoria clássica da radiação. Segundo o historiador da ciência MAX JAMMER (1966, pp. 183-4), o trabalho de BKS foi importante por três motivos: “(1) foi o primeiro artigo de peso em Física que deliberada e programaticamente renunciou aos métodos de explicação e aos princípios fundamentais da mecânica clássica; (2) evocou conseqüentemente muita discussão entre os físicos, dirigindo assim a atenção dos teóricos quânticos para questões relativas aos fundamentos epistemológicos da Física Atômica; e (3) foi o ponto de partida para a detalhada teoria da dispersão de Kramers, cuja elaboração posterior por Kramers e Heisenberg levou este à descoberta da mecânica matricial, a primeira formulação da MQ.” Com efeito, em retrospecto, a ideia de um campo virtual de radiação pode ser considerada correta, ou pelo menos fecunda (VAN DER WAERDEN, 1967, pp. 12-13).

³⁰ SLATER, J.C. (1924), “Radiation and atoms”, *Nature* 113: 307. Citado em VAN DER WAERDEN (1967), op. cit. (nota 26), p. 12.

7. Experimentos de Coincidência

Vimos que para BKS, interações individuais poderiam violar a conservação de energia e momento. Neste caso, no efeito Compton, a direção de recuo do elétron após o choque não seria determinada pela direção de espalhamento do fóton, mas haveria uma probabilidade de recuo em qualquer direção. Essa previsão é passível de ser testada, o que segundo o filósofo da ciência Karl Popper (1934) é a característica mais importante de uma teoria científica.

Tal teste foi realizado em abril de 1925, quando Walter Bothe & Hans Geiger mostraram experimentalmente que para ângulos apropriados ocorria 1 coincidência entre o fóton espalhado e o elétron recuado para cada 11 fótons detectados. Isso seria altamente improvável caso a tese de BKS fosse correta. Este experimento é importante do ponto de vista técnico porque foi a primeira realização de um experimento de coincidência em física atômica, sem ainda utilizar circuitos eletrônicos mas empregando o registro fotográfico do sinal dos contadores a cada 10^{-3} segundos. A técnica de coincidência se tornaria essencial para *selecionar* eventos individuais e assim realizar medições quânticas.

Em setembro, Compton em parceria com Alfred Simon verificou as leis de conservação para espalhamentos individuais por meio de fotografias em uma câmara úmida de Wilson. Os raios-X não eram registrados, mas ocasionalmente a radiação secundária ionizava um átomo, que por sua vez produzia uma curta trajetória visível na câmara. Desta maneira, pôde-se observar os ângulos das partículas espalhadas.

A técnica visual associada a câmaras e emulsões pode ser contrastada às técnicas de contagem e de coincidência, ambas tendo importância na história da física de partículas, cada qual tendo vantagens neste ou naquele contexto.³¹

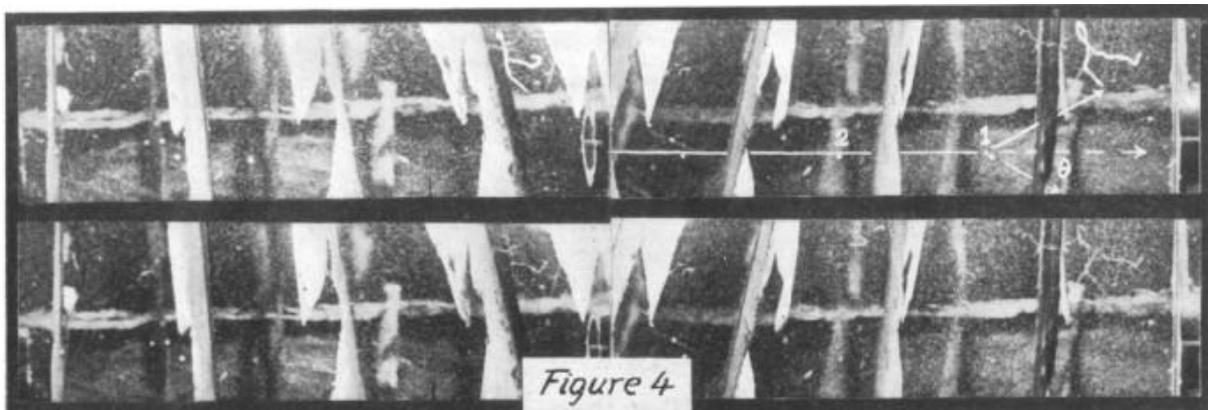


Figura V.3. Fotografia de COMPTON & SIMON (1925), p. 294. Cada evento nesta câmara de nuvem foi fotografado em dois ângulos levemente diferentes, para a obtenção de uma imagem estereoscópica. Na parte de cima são feitas marcações nas imagens, na parte de baixo estão as imagens sem qualquer marcação. Diafragmas de folha fina de chumbo foram suspensas na câmara, na tentativa de fazer os raios X secundários ejetarem fotoelétrons. Na figura vê-se a trajetória tortuosa de um íon formado por choque com o raio X secundário, que se originou no ponto 1, de onde sai a trajetória do elétron a um ângulo θ .

³¹ Este tema é explorado por GALISON, P. (1997), *Image and logic: a material culture of microphysics*, pp. 18-20. A Fig. V.3 foi tirada de COMPTON, A.H. & SIMON, A.W. (1925), "Directed quanta of scattered X-rays", *Physical Review* 26: 289-99

O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA MATRICIAL

1. O experimento de Stern-Gerlach

Em 1922, em Frankfurt, Otto Stern e Walther Gerlach realizaram um experimento que exibiu “quantização espacial”, visto como confirmação do modelo atômico de Bohr. Eles passaram um feixe de átomos de prata por um campo magnético não homogêneo, e observaram a divisão espacial do feixe original em dois feixes rumando em direções distintas, sem formar uma mancha contínua, como seria de se esperar pela Física Clássica.

Stern fez seu doutorado em físico-química na Universidade de Breslau, em 1912, e foi o primeiro aluno de pós-doutorado de Einstein, em Praga, com quem aprendeu sobre os quanta de radiação, interessando-se por átomos e magnetismo. Após a Guerra, instalou-se em Frankfurt, onde também trabalhava Max Born, e se voltou para a preparação de feixes moleculares, gerados em um forno, colimados, e se propagando em linha reta, seguindo o trabalho pioneiro do francês Louis Dunoyer de Segonzac (1911). Já Gerlach fez seu doutorado na Universidade de Tübingen (1912), trabalhando com radiação de corpo-negro e efeito fotoelétrico. Impressionado pelo trabalho de Dunoyer, chegou em Frankfurt após a Guerra e buscou medir propriedades magnéticas de um feixe molecular de bismuto. Para isso, começou a estudar a melhor maneira de construir um campo magnético com um alto gradiente, mesmo diante do ceticismo de Born.³²

O modelo de Bohr previa uma quantização espacial das órbitas eletrônicas. O conceito de quantização espacial era usado na tentativa de explicar o magnetismo de materiais, guiado pela teoria do ferromagnetismo de Pierre Weiss (1913), a partir do momento magnético atômico previsto pela teoria de Bohr. Tal problema só seria resolvido posteriormente, com o conceito de spin, associado ao efeito Zeeman anômalo, mas tentativas de Pauli despertaram interesse de Stern. Em um seminário, foi falado que o modelo de Bohr previa um efeito de “birrefringência magnético” para o hidrogênio, pois a órbita eletrônica se posicionaria no plano ortogonal a um campo magnético externo, e os dois sentidos opostos de revolução do elétron deveriam levar a deflexões em duas direções opostas (correspondendo à quantização do momento angular orbital $\pm h/2\pi$). Isso deu a Stern a ideia do experimento, usando um campo inhomogêneo poderoso o suficiente para compensar a dispersão de velocidades do feixe atômico. Ele vislumbrou o experimento como um teste da teoria quântica diante da descrição do Eletromagnetismo Clássico, que previa um alargamento da linha mas não sua divisão.

Born ficou cético diante da proposta experimental: “Sempre pensei que quantização [espacial] era um tipo de expressão simbólica de algo que você não entende. Mas tomar isso literalmente, como fez Stern, isso foi uma ideia própria dele”. Já Gerlach ficou interessado em participar do experimento, apesar de nunca ter ouvido falar em quantização espacial. Foi necessário um ano de experimentação para conseguir um efeito observável no vácuo: uma divisão de feixe de 0,2 mm. Neste processo, a primeira imagem pôde ser vista por causa do charuto ruim fumado por Stern, cujo enxofre reagia com a prata, formando sulfeto de prata, que é preto. Após um ano, ambos estavam a ponto de desistir, após a saída de Stern para outra universidade, mas finalmente, em fevereiro de 1922, Gerlach conseguiu melhorar o alinhamento e pôde telegrafar para Stern: “Bohr está certo, afinal de contas”.

Depois, com a melhoria do experimento, calcularam o momento magnético do átomo de prata e obtiveram concordância com a previsão de Bohr. No entanto, o momento angular do

³² Seguimos aqui a FRIEDRICH, B. & HERSCHBACH, D. (2003), “Stern and Gerlach: how a bad cigar helped reorient atomic physics”, *Physics Today* 56(12): 53-59.

átomo de prata é na verdade zero. O efeito observado foi devido ao spin do elétron, que daria conta de metade do magneton de Bohr; porém, devido ao “fator de Thomas”, reconhecido em 1926, o resultado coincidiu por sorte com as previsões do modelo de Bohr.

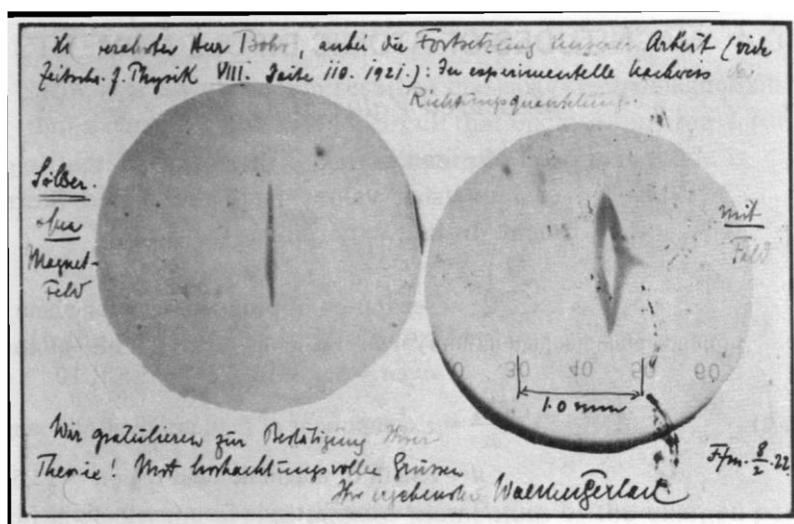


Figura VI.1. Cartão postal enviado por Gerlach para Bohr, em 8 de fevereiro de 1922, comunicando o resultado do experimento, à direita, com a divisão do feixe em 0,2 mm. Outros dados do experimento: forno a 1000°C, imã de comprimento 3,5 cm, com um campo de 0,1 tesla e gradiente de 10 tesla/cm. (Fonte: FRIEDRICH & HERSCHBACH, 2003, p. 56).

2. Átomos e Visualização

Paralelamente a Bohr, que se atinha a modelos de certa forma visualizáveis, Heisenberg, que se admirara com a intuição física do dinamarquês, começava a trilhar um caminho oposto aos dos modelos passíveis de “visualização” (*Anschaulichkeit*). Na seção V.2 já mencionamos a abordagem adotada pelo jovem alemão em relação ao átomo, na qual se restringia essencialmente aos números quânticos, e se distanciava da teoria atômica de Bohr.

No final de 1922, Heisenberg foi trabalhar em Göttingen com Born, e a partir de outubro de 1923 passou a priorizar as equações de diferença em seu modelo, abordagem esta também adotada por Born (como veremos a seguir). A tendência que Heisenberg passava a adotar de abandonar o uso de modelos visualizáveis é próxima ao “operacionismo” de Wolfgang Pauli, para quem “em física apenas quantidades que são em princípio observáveis devem ser introduzidas” (o chamado “critério de observabilidade”) (Pauli 1921, in HENDRY, 1984, p. 19). Em 1923, Pauli recusava explicitamente a aplicação de conceitos clássicos de campos eletromagnéticos no interior do átomo, recusando também a noção de órbita de um elétron. Esta posição era compartilhada por Bohr, e os dois usavam a expressão *unmechanischer Zwang* (“restrição não-mecânica”) para se referir a suposições arbitrárias utilizadas nos novos modelos atômicos. Mas enquanto Bohr e Pauli rejeitavam a visualização clássica para buscar um novo modelo visualizável e coerente, Heisenberg dispensava qualquer modelo e manipulava símbolos em busca de uma descrição matemática que se adequasse aos dados experimentais. Em carta a Bohr, Pauli se referia assim a Heisenberg, no início de 1924: “Se eu penso sobre suas ideias elas parecem monstruosas e eu praguejo bastante para mim mesmo sobre elas. Porque ele é tão antifilosófico, ele não se preocupa em dar uma apresentação clara das suposições básicas e das suas relações com teorias anteriores” (Pauli, fev. 1924, citado por HENDRY, 1984, p. 42).

Durante vários meses Pauli se afastou da física quântica, desgostoso com o modelo do cerne e com o uso de osciladores virtuais. Em meados de 1924 ele retornou para a área justamente para escrever um artigo criticando o modelo do cerne. Seu otimismo voltou, porém, após ler em outubro um trabalho de Edmund Stoner sobre a estrutura eletrônica do átomo, que discordava de uma proposta apresentada por Bohr em 1923 e que Pauli conhecia bem. O

resultado desta leitura foi a formulação ainda em 1924 do seu “princípio de exclusão”: “Em um átomo nunca existem dois ou mais elétrons equivalentes que, em campos intensos, concordam em todos os seus números quânticos n , k_1 , k_2 , m_1 . Se no átomo existir um elétron para o qual os números quânticos (no campo externo) têm valor definido, este estado estará ‘ocupado’” (Pauli 1924, in JAMMER, 1966, p. 144).

3. Método das Diferenças

Após a teoria de BKS, Kramers apresentou em março de 1924 uma nova teoria de dispersão que utilizava a noção de campo virtual, e que melhorava a teoria de Ladenburg ao introduzir um termo de emissão que, como o termo de absorção, consistia de uma série infinita de osciladores virtuais, passando a satisfazer o princípio da correspondência para números quânticos grandes.

De acordo com este princípio, a frequência quântica $\nu_{n,n-\tau}$ corresponde à frequência clássica $\nu(n,\tau)$ para n grandes e τ pequenos, onde τ é a diferença entre os números quânticos de dois níveis:

$$\nu(n,\tau) \iff \nu_{n,n-\tau} . \quad (\text{VI.1})$$

O trabalho de Kramers inspirou Born a generalizar o método usado na interação entre átomo e campo radiativo para quaisquer dois sistemas mecânicos, abordagem a qual ele chamou de “mecânica quântica” (junho 1924). Um passo essencial em sua abordagem era a substituição de uma diferencial pela correspondente diferença. Assim, para uma função arbitrária $\Phi(n)$ definida para estados estacionários de número quântico n , a diferencial $\tau[\partial\Phi(n)/\partial n]$ deveria ser substituída pela diferença $\Phi(n) - \Phi(n-\tau)$. Uma substituição semelhante foi obtida para grandezas que não são definidas para um único estado estacionário, como a frequência da luz ν (JAMMER, 1966, pp. 192-3).

Uma inovação desta “mecânica quântica” de Born era a introdução do princípio de correspondência nos próprios fundamentos da abordagem teórica, e não como regra a ser aplicada em cada caso particular (ver, porém, JAMMER, 1966, p. 199). Heisenberg utilizou este método em um trabalho com Kramers sobre a refração da radiação por átomos, terminado em janeiro de 1925 durante uma estada em Copenhague, e também em seu trabalho posterior no qual iria descobrir a chave da nova mecânica.

4. A Nova Regra de Multiplicação

Na primavera de 1925, Heisenberg teve que sair de Göttingen por causa de um ataque de alergia, se instalando na pequena ilha de Heligoland, onde não havia grama.

Ali, abandonou a abordagem da velha teoria quântica de descrever o movimento em termos da física clássica, e procurou uma descrição apenas em termos de “grandezas observáveis”. Heisenberg rejeitou a noção clássica de posição de um elétron dentro de um átomo, já que até então não tinha sido possível medir essa grandeza diretamente, e também porque a teoria quântica que supunha que tais grandezas seriam observáveis não era satisfatória. Seu estudo sobre o problema da dispersão sugeriu que as grandezas observáveis relevantes seriam a frequência e a intensidade de radiação (JAMMER, 1966, p. 199). Em retrospecto, pode-se dizer que Heisenberg errou ao negar que as coordenadas de um elétron sejam “observáveis”, mas “este erro foi extremamente fértil, pois estimulou Heisenberg a procurar outras grandezas diretamente observáveis” (VAN DER WAERDEN, 1967, p. 33).

Acompanhemos a derivação de Heisenberg ao longo de cinco passos (ver JAMMER, pp. 200-2), prestando atenção às analogias entre o caso clássico e quântico:³³

(i) *Expansão de Fourier*. Uma variável periódica clássica ξ_n pode ser expressa por uma série de Fourier:

$$\xi_n = \sum_{\tau} a(n, \tau) e^{2\pi i \nu(n, \tau) t} \quad (\text{VI.2})$$

No caso, ξ_n é o momento de dipolo elétrico do oscilador virtual. Seguindo o método de substituição de diferenciais por diferenças, e usando a relação (II.1), Heisenberg representou a versão quântica para ξ_n por um conjunto de termos, ao invés de uma soma:

$$\xi_n \iff \{a_{n, n-\tau} e^{2\pi i \nu_{n, n-\tau} t}\} \quad (\text{VI.3})$$

(ii) *Regra para Soma de Frequências*. No caso clássico (eq.VI.2), as frequências da série de Fourier satisfazem $\nu(n, \tau) = \tau \nu$. Isso fornece a seguinte regra clássica de soma de frequências:

$$\nu(n, \tau) + \nu(n, \tau') = \nu(n, \tau + \tau'). \quad (\text{VI.4})$$

No caso quântico, por sua vez, os níveis de energia do átomo de Bohr somam-se da seguinte forma: $E_{n, n-\tau} + E_{n-\tau, n-\tau'} = E_{n, n-\tau'}$. Como $E = h\nu$, temos a seguinte regra de soma:

$$\nu_{n, n-\tau} + \nu_{n-\tau, n-\tau'} = \nu_{n, n-\tau'}. \quad (\text{VI.5})$$

(iii) *O Quadrado da Variável*. O quadrado da série clássica representada na eq.(II.2) é:

$$\xi_n^2 = \xi_n|_{\tau} \cdot \xi_n|_{\tau'} = \sum_{\tau} \sum_{\tau'} a(n, \tau) a(n, \tau - \tau') e^{2\pi i \nu(n, \tau) t} e^{2\pi i \nu(n, \tau - \tau') t} \quad (\text{VI.6})$$

Aplicando a regra de substituição (eq.VI.1) a esta equação, obtém-se para o caso quântico:

$$\xi_n^2 \iff \sum_{\tau} \sum_{\tau'} a_{n, n-\tau} a_{n, n-(\tau-\tau')} e^{2\pi i \nu_{n, n-\tau} t} e^{2\pi i \nu_{n, n-(\tau-\tau')} t} \quad (\text{VI.7})$$

(iv) *Aplicação da Regra da Soma*. Aplicando a eq.(II.4) para somar classicamente as frequências da eq.(VI.6), obtém-se:

$$\xi_n^2 = \sum_{\tau} a^{(2)}(n, \tau) e^{2\pi i \nu(n, \tau) t} \quad (\text{VI.8})$$

O termo $a^{(2)}(n, \tau)$ não precisa ser explicitado, para nossos propósitos.

Chegamos ao ponto crucial da derivação heurística de Heisenberg. Pela regra da substituição (eq.VI.1), a versão quântica da eq.(VI.8) deveria ser:

$$\xi_n^2 \iff \{a_{n-\tau} e^{2\pi i \nu_{n, n-\tau} t}\} \quad (\text{VI.9})$$

Mas esta expressão *não* segue da eq.(VI.7) por meio da regra quântica de soma de frequências (eq.VI.5)! A única maneira de usar tal regra de soma é modificando a eq.(VI.7), alterando a frequência $\nu_{n, n-(\tau-\tau')}$ para $\nu_{n-\tau', n-\tau}$.

³³ Como de costume, estamos seguindo JAMMER (1966), op. cit. (nota 4) e VAN DER WAERDEN, op. cit. (nota 26). A seguinte derivação de Heisenberg é também examinada por TOLEDO PIZA, A.F.R de (2003), *Mecânica quântica*, EDUSP, São Paulo, seção 1.3.

(v) *Alteração das Amplitudes.* Ao fazer esta alteração nas frequências, é preciso fazer uma alteração análoga para as amplitudes da eq.(VI.7), alterando $a_{n,n-(\tau-\tau')}$ para $a_{n-\tau',n-\tau}$. A eq.(VI.7) fica então:

$$\xi_n^2 \iff \sum_{\tau} \sum_{\tau'} a_{n,n-\tau} a_{n-\tau',n-\tau} e^{2\pi i \nu_{n,n-\tau} t} e^{2\pi i \nu_{n-\tau',n-\tau} t} \quad (\text{VI.10})$$

Igualando-se as eqs.(II.9) e (II.10), obtém-se enfim a *nova regra de multiplicação de amplitudes*:

$$a_{n,n-\tau}^{(2)} = \sum_{\tau'} a_{n,n-\tau} a_{n-\tau',n-\tau} \quad (\text{VI.11})$$

Esta era a chave da nova mecânica quântica! Com esta regra, Heisenberg pôde resolver o problema de quantização do oscilador anarmônico e o do rotor.

Tendo obtido este resultado em junho de 1925, o trabalho foi mandado para Born em julho.

5. Mecânica Matricial

Born: “Após enviar o artigo para ser publicado no *Zeitschrift für Physik*, eu comecei a ponderar sobre sua multiplicação simbólica, e logo eu estava tão envolvido que fiquei pensando o dia inteiro e mal pude dormir à noite. Pois eu sentia que havia algo de fundamental por trás... E certa manhã... Eu subitamente vi a luz: a multiplicação simbólica de Heisenberg nada mais era do que cálculo matricial, que eu conhecia bem desde meus dias de estudante nas palestras de Rosanes em Breslau” (Born, in VAN DER WAERDEN, pp. 36-37).

Logo em seguida Born exprimiu a coordenada q e o momento conjugado p como matrizes, e obteve a relação de comutação:

$$pq - qp = [h/(2\pi i)]I \quad (\text{VI.12})$$

onde I é a matriz unidade.

No dia 19 de julho, Born pegou um trem para Hannover, onde participaria da reunião da *Deutsche Physikalische Gesellschaft*. Encontrando Pauli no trem, “eu logo lhe contei sobre as matrizes e minhas dificuldades em achar o valor daqueles elementos não-diagonais. Eu lhe perguntei se ele gostaria de colaborar comigo neste problema. Mas ao invés do esperado interesse, eu recebi uma recusa fria e sarcástica. ‘Sim, eu sei que você gosta de formalismos complicados e entediante. Você só vai estragar as ideias físicas de Heisenberg com tua matemática fútil.’” Por acaso, Pascual Jordan também vinha no trem de Göttingen e escutou Born conversando sobre seus problemas. Ao final da viagem se apresentou, dizendo já ter experiência manipulando matrizes. Ele então se encarregou de demonstrar a relação de comutação, e juntos publicaram um trabalho recebido em setembro de 1925, lançando as bases da mecânica matricial.

Este trabalho foi continuado pelo “artigo-a-três-mãos” (*Drei-Männer-Arbeit*), Born, Heisenberg & Jordan (novembro 1925), que “generalizou os resultados para sistemas com um número arbitrário de graus de liberdade, introduziu transformações canônicas, lançou os fundamentos para a teoria quântica de perturbações independentes e dependentes do tempo, com a inclusão de casos degenerados, e discutiu o tratamento de momentos angulares, intensidade e regras de seleção do ponto de vista da mecânica matricial” (JAMMER, pp. 211-2).

A esta altura, Heisenberg se aliou a Pauli no desejo de tornar a teoria “mais física” em face ao formalismo matricial. Nesse sentido Pauli conseguiu mostrar, em janeiro de 1926, como obter o espectro do hidrogênio (resolvido na velha física quântica por Bohr) a partir da nova

teoria. Seu trabalho foi importante para convencer a maioria dos físicos de que a mecânica quântica era correta (VAN DER WAERDEN, p. 58).

6. Álgebra Quântica

Em setembro de 1925, Ralph Fowler em Cambridge, Inglaterra, recebeu de Bohr as provas do artigo de Heisenberg e as mostrou para Paul Dirac, a quem orientara no doutorado. Inicialmente, Dirac “não viu nada de útil” no artigo, mas após duas semanas ele “viu que ele fornecia a chave para o problema da mecânica quântica” (citado em JAMMER, p. 229). Tendo bastante familiaridade com a formulação de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica, Dirac conseguiu em poucas semanas estabelecer o elo de ligação entre a mecânica clássica e a quântica, utilizando um formalismo algébrico, sem ainda conhecer a versão matricial de Born & Jordan.

Escrevendo os “colchetes de Poisson” da mecânica clássica como $\{x,y\}$, utilizou o princípio da correspondência de Bohr para estabelecer a seguinte relação que generaliza as regras de comutação de Born:

$$xy - yx \iff ih/(2\pi) \{x,y\} \quad (\text{VI.13})$$

Toda a mecânica clássica expressa pelos colchetes de Poisson podia ser incorporada na mecânica quântica, inclusive a equação de movimento de qualquer variável x em termos da hamiltoniana H do sistema: $dx/dt = \{x,H\}$. Enviou seu trabalho para publicação em novembro de 1925, uma semana antes do artigo-a-três-mãos.

7. Operadores

Born havia travado contato com o matemático estadunidense Norbert Wiener em Göttingen, em 1924, durante uma visita do pesquisador do M.I.T. No final de outubro de 1925, logo após o término da redação do artigo-a-três-mãos, Born foi para o M.I.T. (em Cambridge, do lado de Boston) e levantou a questão de como generalizar o cálculo matricial para englobar sistemas não-periódicos.

Wiener acabara de publicar um artigo sobre o cálculo de operadores, e imediatamente utilizou operadores para generalizar as matrizes. Assim, Born & Wiener puderam, em um artigo enviado em janeiro de 1926, expressar o hamiltoniano como o operador $\hat{H} = h/(2\pi i) d/dt$. Eles chegaram perto de obter a expressão para o operador momento linear, $\hat{H} = h/(2\pi i) d/dq$. “Mas nós não vimos isso. E eu nunca vou me perdoar, pois se houvésemos conseguido isso, nós teríamos tido toda a mecânica ondulatória a partir da mecânica quântica de uma só vez, alguns meses antes de Schrödinger” (Born 1962, in JAMMER, p. 223).

Note-se também que, em dezembro de 1925, o húngaro Kornel Lanczos mostrou que a mecânica matricial poderia ser formulada em termos de equações integrais, sendo assim a primeira formulação da Mecânica Quântica no contínuo. Este trabalho porém não causou o impacto que a formulação de Schrödinger em termos de equações diferenciais obteria no mês seguinte (JAMMER, 1966, p. 276).

O DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA ONDULATÓRIA

1. A Dualidade Onda-Partícula

O Duque Maurice de Broglie era um físico experimental amador, um dos últimos desta espécie comum no século anterior. Participando das pesquisas com raios-X havia já uma década, ele se convenceu em abril de 1921, juntamente com seu irmão mais jovem, Louis, de que os raios-X são emitidos e absorvidos em quanta. Elaborou nos meses seguintes um experimento que comprovou a transferência quantizada de energia de raios-X para elétrons de órbitas internas (o efeito fotoelétrico para raios-X).³⁴

Vemos assim que Louis de Broglie já estava acostumado com a natureza dualista da radiação, quando começou a publicar em 1922 seus estudos sobre o conceito de quantum de luz de Einstein. Ao tentar dar conta dos fenômenos ondulatórios da luz, passou a associar um “elemento de periodicidade” a cada quantum de luz. No entanto, ao usar a teoria da relatividade para calcular a frequência observada em um referencial em movimento, de Broglie obteve duas expressões discrepantes, uma utilizando a dilatação do tempo (a frequência relativística) e a outra unindo a variação relativística da energia com a relação quântica $E=h\nu$ (a frequência quântica).

De Broglie então se deu conta de um estudo teórico de seu ex-professor Marcel Brillouin sobre ondas esféricas geradas em um meio por um elétron em órbita. De Broglie mostrou que apesar das duas frequências mencionadas acima diferirem, as duas oscilações se mantêm em fase em um ponto que se move no espaço, ponto este que seria justamente a posição da partícula (a “condição de sincronismo de fase”). Chegou assim no verão de 1923 à concepção de “uma onda fictícia associada ao movimento do ponto móvel” que se aplicaria a qualquer partícula, e cuja velocidade excederia a velocidade da luz (e por isso seria fictícia) na mesma proporção que esta excede a velocidade da partícula. Concluiu pois que “qualquer corpo em movimento pode ser acompanhado por uma onda [plana] e que é impossível separar o movimento do corpo da propagação da onda”.³⁵ (L. de Broglie 1923, citado em JAMMER, p. 244). A partir daí aplicou a condição de sincronismo de fase aos elétrons em trajetória circular no átomo, obtendo os mesmos resultados da velha teoria quântica com a suposição de que a órbita só é estável quando a onda fictícia encontra o elétron em fase (com interferência construtiva) (WHEATON, 1983, pp. 286-97).

Desta maneira Louis de Broglie lançou a ideia inovadora da “dualidade onda-partícula”: toda partícula ou forma de radiação se reduz a um móvel com uma onda associada. Este trabalho foi apresentado na sessão de 10 de setembro de 1923 da Academia de Ciências. Duas semanas depois, identificou a velocidade da onda fictícia com “velocidade de fase”, e a da partícula à “velocidade de grupo” da onda.

Para confirmar a relação $\lambda = h/mv$ para o comprimento de onda, que ele apresentou em sua tese de doutorado em 1924, de Broglie previu que elétrons passando por um cristal deveriam exibir fenômenos ondulatórios como a difração. Isso foi confirmado por uma análise de experimentos já realizados feita por Walter Elsasser (aluno de Born, o qual conhecia o trabalho de de Broglie por intermédio de Einstein) e James Franck, publicada pelo primeiro em julho de 1925. Em 1927, os experimentos de Davisson & Germer e de G.P. Thomson verificaram conclusivamente a difração de elétrons (JAMMER, 1966, pp. 249-54).

³⁴ WHEATON (1983), op. cit. (nota 15), pp. 264-70.

³⁵ L. de Broglie (1923), citado por JAMMER (1966), op. cit. (nota 4), p. 244.

2. Mecânica Ondulatória

Os trabalhos de de Broglie estimularam vários físicos a procurar uma equação de onda para a mecânica, inspirados na analogia óptico-mecânica de Hamilton. Entre eles estavam Peter Debye e Erwin Schrödinger, ambos de Zurique, e Erwin Madelung, de Frankfurt. Schrödinger ficou sabendo do trabalho do francês ao ler o artigo de Einstein (de fevereiro 1925, no qual faz uso da estatística para quanta de luz desenvolvida pelo físico indiano Satyendra Bose), no qual mencionou que as concepções de de Broglie “envolvem mais do que mera analogia”. Como se sabe, foi o físico austríaco quem conseguiu derivar a equação desejada.

Logo de início Schrödinger conseguiu generalizar as ondas de de Broglie para partícula ligadas, fazendo uso de seu conhecimento prévio de problemas de autovalores. Sua ideia era de que os estados estacionários de um átomo corresponderiam a modos normais de vibração da superposição de “ondas de fase”. Ao tentar aplicar seu método para o elétron no átomo de hidrogênio, descreveu o movimento do elétron de maneira relativística, mas não conseguiu um resultado satisfatório, abandonou assim seu projeto. Alguns meses depois, foi convidado por Debye para apresentar um colóquio sobre o trabalho de de Broglie, e retornou ao seu método.

Desprezando os termos relativísticos na descrição do hidrogênio, conseguiu extrair do formalismo hamiltoniano a equação em ψ , restrita a valores únicos, finitos e contínuos, cujos autovalores correspondiam ao espectro desejado. Estes resultados foram recebidos para publicação nos *Annalen der Physik* em 27 de janeiro de 1926, dez dias após o recebimento do artigo de Pauli no *Zeitschrift für Physik*, no qual o espectro do hidrogênio era obtido através da mecânica matricial. “Mal é preciso salientar o quão gratificante seria conceber a transição quântica como uma mudança de energia de um modo vibracional para outro ao invés de considerá-la como um salto de elétrons” (citado em JAMMER, 1966, p. 261).

Na segunda parte do artigo, enviado em fevereiro, Schrödinger deriva sua equação independente do tempo:

$$\nabla^2 \psi + (8\pi^2 m/h^2) (E - V) \psi = 0 \quad (\text{VII.1})$$

O aspecto discreto da teoria quântica surge agora naturalmente das condições de contorno impostas à equação de onda, e não de uma condição de quantização.

A terceira e quarta partes deste artigo seriam publicadas em maio e junho, desenvolvendo a teoria de perturbações independente e dependente do tempo. Como na eq.(VII.1) o autovalor de energia E varia ao se passar de um estado estacionário para outro, Schrödinger eliminou E através da definição da função de onda dependente do tempo, $\Psi = \psi(x,y,z) \exp[2\pi i(E/h)t]$, obtendo sua equação fundamental (válida também para potenciais V dependentes do tempo):

$$-h^2/(8\pi^2 m) \nabla^2 \Psi + V\Psi = h/(2\pi i) \partial\Psi/\partial t \quad (\text{VII.2})$$

3. Interpretação Eletromagnética

A função ψ , que na 1ª comunicação não era interpretada, foi associada na 2ª parte a uma onda no “espaço de configurações” de $3n$ dimensões, ou seja, no espaço gerado pelas 3 coordenadas de cada uma das n partículas compondo o sistema. Em março, Schrödinger apresentou a conexão formal entre sua teoria e a mecânica matricial (abordagens independentes foram feitas pelo norte-americano Carl Eckart e por Pauli). Neste trabalho, sugeriu que a parte real de $\psi \partial\psi^*/\partial t$ corresponderia à densidade de carga elétrica ρ , o que explicaria a emissão de radiação eletromagnética por átomos. Logo viu, porém, que esta interpretação não poderia ser correta.

Na 4ª comunicação, ele passou a identificar $e\Psi\Psi^*$ com ρ . Explicou que “ $\Psi\Psi^*$ é uma espécie de *função de peso* no espaço de configurações do sistema. Para quem gosta de paradoxos, pode-se dizer que é como se o sistema estivesse simultaneamente em todas as posições cinematicamente concebíveis, mas não ‘com o mesmo peso’ em cada uma delas”.³⁶ No que tange à interpretação do “campo mecânico escalar” Ψ , de valores complexos, reconheceu que “tem sido salientado repetidas vezes que a função Ψ por si só não pode e não deve ser interpretada diretamente em termos do espaço tri-dimensional – por mais que o problema de um elétron pareça sugerir tal interpretação – porque em geral ela é uma função no espaço de configurações e não no espaço real” (citado por JAMMER, 1966, p. 267).

A partir da equação de continuidade $\partial\rho/\partial t = -\nabla S$, onde S é a densidade de corrente elétrica $i\hbar e/(4\pi m)$ ($\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi$), Schrödinger mostrou que estados estacionários do átomo correspondem a distribuições de corrente estacionárias, o que explicaria a ausência de emissão radiativa (não haveriam acelerações). Explicando corretamente também a polarização e intensidades associadas aos efeitos Zeeman e Stark para o hidrogênio, Schrödinger sentiu-se seguro em concluir que a mecânica quântica era uma teoria clássica de ondas, e que a realidade consiste apenas de ondas, não partículas (ver JAMMER 1974, pp. 24-27).

Para explicar o aspecto corpuscular de um elétron, Schrödinger introduziu a descrição por meio de “pacotes de onda”. Em julho de 1926 publicou um trabalho no qual descreveu o que hoje se chamam “estados coerentes”, pacotes de onda gaussianos no oscilador harmônico simples que oscilam sem alterar seu formato, se comportando classicamente. Supôs erroneamente que tais pacotes poderiam também ser construídos em outros sistemas (JAMMER 1966, pp. 281-3).

4. Recepção da Mecânica Ondulatória

O formalismo desenvolvido por Schrödinger foi recebido com grande entusiasmo, mas a questão da interpretação levantou reações diversas. Para avaliar essa situação, consideremos a comparação feita por JAMMER (1966, p. 271) entre as mecânicas ondulatória e matricial: “[A mecânica] de Heisenberg era um cálculo matemático, envolvendo quantidades e regras de computação não-comutativas, raramente antes encontradas, que desafiava qualquer interpretação pictórica; era uma abordagem *algébrica* que, procedendo da observação de linhas espectrais discretas, enfatizava o elemento de *descontinuidade*; apesar de sua renúncia da descrição clássica no espaço e tempo, era finalmente uma teoria cuja concepção básica era o *corpúsculo*. A de Schrödinger, em contraste, era baseada no familiar aparato das equações diferenciais, próxima da mecânica clássica dos fluidos e sugerindo uma representação facilmente visualizável; era uma abordagem *analítica* que, partindo de uma generalização das leis clássicas de movimento, salientava o elemento de *continuidade*; e, como seu nome indica, era uma teoria cuja concepção básica era a *onda*.”

Einstein, por exemplo, recebeu a teoria de Schrödinger com grande entusiasmo, já que em 1920 ele afirmara não acreditar “que os quanta devem ser resolvidos desistindo-se do contínuo” (carta para Born, citado em JAMMER, 1966, p. 271). Por outro lado, Pauli recusava-se a aceitar que “os fenômenos quânticos pudessem ser explicados em termos da física do contínuo”, tendo em vista sua postura operacionalista. Heisenberg salientou que as promessas de “visualização” não poderiam se concretizar com uma função de onda complexa definida em um espaço multidimensional, e recusou sua interpretação em termos de uma distribuição de carga elétrica. Ao conhecer o físico austríaco em julho de 1926, concluiu que ele era um cara legal, mas 26 anos fora de época. O próprio Einstein (em maio de 1926), assim como Hendrik Lorentz e mesmo de

³⁶ Schrödinger (1926), citado em HENDRY (1984), op. cit. (nota 27), p. 85.

Broglie, concluíram que a interpretação dada por Schrödinger era insustentável (ver citações em HENDRY, 1984, pp. 85-87).

5. A Regra Probabilista

Max Born, que mantinha boas relações com todas as partes, passou a adotar o formalismo da mecânica ondulatória em seus estudos sobre espalhamento, considerando esta abordagem “a mais profunda formulação das leis quânticas”. No entanto, rejeitou a interpretação de Schrödinger, em parte por causa dos experimentos de colisão envolvendo elétrons realizadas por James Franck, em Göttingen, que para Born “apareciam como uma nova prova da natureza corpuscular do elétron”.

Em junho de 1926 enviou para publicação um artigo no qual esboçou seu tratamento dentro da mecânica ondulatória para espalhamentos, hoje conhecido como a “aproximação de Born”. “Se este resultado for traduzido em termos de partículas, apenas uma interpretação é possível”, escreveu Born: a função de onda forneceria a probabilidade, ou como ele corrigiu em uma nota de revisão, o *quadrado da função de onda* forneceria a probabilidade para o elétron ser detectado em uma dada direção de espalhamento.

“A mecânica quântica de Schrödinger fornece portanto uma resposta bem definida sobre a questão envolvendo o efeito da colisão; mas não se coloca qualquer descrição causal. Não há resposta para a pergunta, ‘qual é o estado após a colisão’, mas somente para a pergunta, ‘quão provável é um determinado resultado da colisão’ [...] Aqui surge todo o problema do determinismo [...] Eu, de minha parte, estou inclinado a abandonar o determinismo no mundo dos átomos. Mas esta é uma questão filosófica para a qual argumentos físicos por si só não são suficientes”.³⁷

Uma leitura atenta desta citação indica que Born ainda concebia que uma partícula espalhada se encontra em um estado clássico bem definido, estado este que no entanto permanece desconhecido após a colisão (e antes de se completar a medição). Em seu trabalho seguinte (julho 1926) escreveria: “O movimento das partículas se conforma às leis da probabilidade, mas a probabilidade ela mesma é propagada de acordo com as leis da causalidade” (Born, 1926, in JAMMER, 1966, p. 285). Esta frase parece atribuir uma espécie de realidade à noção de “probabilidade”, tradicionalmente associada à ignorância do sujeito, de maneira semelhante à feita por Bohr, Kramers & Slater em relação ao campo virtual (ver seção V.6).

Após o trabalho de Born, pelo menos mais duas interpretações a respeito da função Ψ foram publicadas, a interpretação hidrodinâmica de Erwin Madelung e a teoria da dupla solução de L. de Broglie.³⁸

6. Diálogo Bohr-Schrödinger

Em setembro de 1926, Bohr convidou Schrödinger para passar algumas semanas em Copenhague, e as discussões entre os dois foram reconstituídas por Heisenberg:

Schrödinger: “Certamente você percebe que toda essa ideia de saltos quânticos está fadada ao absurdo [...] Este salto deveria ser gradual ou súbito? Se fosse gradual, a frequência orbital e a energia do elétron também deveriam se alterar gradualmente. Mas neste caso, como você explica a persistência de linhas espectrais nítidas? Por outro lado, se o salto for súbito, [...]”

³⁷ BORN, M. (1926), “On the quantum mechanics of collisions”, in WHEELER, J.A. & ZUREK, W.H. (orgs.) (1983), *Quantum theory and measurement*, Princeton U. Press, pp. 52-55; citação da p. 54.

³⁸ Ver JAMMER, M. (1974), *The philosophy of quantum mechanics*, Wiley, New York, pp. 33-38, 44-54.

devemos nos perguntar exatamente como é que o elétron se comporta durante o salto. Porque ele não emite um espectro contínuo, conforme exigido pela teoria eletromagnética? E quais leis governam o seu movimento durante o salto? [...]"

Bohr: "O que você diz está absolutamente correto. Mas isso não prova que não haja saltos quânticos. Prova apenas que não podemos imaginá-los, que os conceitos representacionais com os quais descrevemos os eventos da vida diária e dos experimentos de física clássica são inadequados quando usados para descrever os saltos quânticos. Nem deveríamos ficar surpresos com isso, dado que os processos envolvidos não são os objetos de nossa experiência diária."

Schrödinger: "Eu não desejo entrar em longos argumentos sobre a formação de conceitos; prefiro deixar isto para filósofos. Eu só quero saber o que acontece dentro do átomo. Eu realmente não me importo com qual linguagem você escolhe para descrevê-lo [...] No momento em que mudamos de representação e falamos que não há elétrons discretos, mas apenas ondas de elétrons ou ondas de matéria, então tudo muda de figura. Não nos surpreendemos mais com as linhas nítidas. A emissão de luz é explicada tão facilmente quanto a transmissão de ondas de rádio [...], e o que pareciam ser contradições insolúveis de repente desaparecem."

Bohr: "Eu discordo. As contradições não desaparecem, elas simplesmente são empurradas para o lado [...] Considere apenas o caso de equilíbrio termodinâmico entre o átomo e o campo de radiação – lembre, por exemplo, da derivação einsteiniana da lei de radiação de Planck. Esta derivação exige que a energia do átomo assuma valores discretos e mudem descontinuamente de tempo em tempo; valores discretos de frequências não nos ajudam aqui [...] E além disso, podemos ver as inconstâncias, os saltos súbitos em fenômenos atômicos, de maneira bastante direta - por exemplo quando observamos súbitos brilhos de luz em uma tela de cintilação, ou a corrida repentina de um elétron através de uma câmara úmida. Você não pode simplesmente ignorar estas observações e fingir que elas não existem."

Schrödinger: "Se toda essa maldita pulação quântica realmente estivesse aqui para ficar, eu lamentaria ter algum dia me envolvido com a teoria quântica!"

Bohr: "Mas nós outros estamos extremamente agradecidos que você se envolveu; sua mecânica ondulatória tem contribuído tanto para a clareza e simplicidade matemática que ela representa um avanço gigantesco sobre todas as formas anteriores de mecânica quântica!"³⁹

7. Teoria da Transformação

Em uma carta a Heisenberg no final de 1926, Pauli escreveu que "a interpretação de Born pode ser vista como um caso especial de uma interpretação mais geral; assim, por exemplo, $|\psi(p)|^2 dp$ pode ser interpretado como a probabilidade de que uma partícula tenha momento entre p e $p+dp$ " (citação em JAMMER, 1966, p. 305). Esta noção inspirou Jordan a desenvolver em dezembro de 1926 a chamada "teoria da transformação", simultaneamente a Dirac, e alguns meses após a análise menos geral de Fritz London.

Em poucas palavras essa teoria pode ser descrita como o estudo das transformações que deixam invariantes as previsões empíricas da teoria quântica. De acordo com a notação usada por Dirac, $\langle \alpha | \beta \rangle$ representa uma "função de transformação" de uma base de auto-estados para outra. Por exemplo, um auto-estado da equação de onda de Schrödinger $\psi_E(q)$ nada mais seria do que $\langle E | q \rangle$, a transformação da representação de coordenadas q para a representação de energia E (na qual a matriz representando o operador hamiltoniano é diagonal). Tais coeficientes "que permitem transformar de um conjunto de matrizes para outro são justamente aqueles que determinam as probabilidades de transição" (Dirac, 1926, citado em JAMMER, 1966, p. 305).

³⁹ HEISENBERG, W. (1971), *Physics and beyond: encounters and conversations*, trad. A.J. Pomerans, Harper & Row, New York, pp. 74-75. Orig. em alemão: 1969. Em português: *A parte e o todo*, trad. Vera Ribeiro, Contraponto, Rio de Janeiro, cap. 6. Versão em Portugal: *Diálogos sobre física atômica* (1975).

Como um exemplo envolvendo variáveis contínuas, podemos citar a transformação da função de onda $\psi(q)$ definida no espaço de configurações para a função $\bar{\psi}(p)$ definida no espaço de momentos, através de uma transformada de Fourier:

$$\bar{\psi}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-2\pi i p q / h] \psi(q) dq \quad (\text{VII.3})$$

A regra de Born foi assim generalizada para qualquer transformação de representação, e a equação de autovalores (eq. VII.1) usada por Schrödinger para o operador energia (na representação de coordenadas) passou a poder ser usada para qualquer operador auto-adjunto independente da representação. A noção de “observável”, anteriormente associada à energia, pôde ser estendida para qualquer grandeza representável por um operador auto-adjunto, como a posição ou o momento. Tal teoria permitiu enfim calcular a probabilidade de se obter um determinado resultado em *medições sucessivas* de *dois* observáveis quaisquer.

O passo seguinte para estabelecer os fundamentos matemáticos da MQ foi dado pela teoria da transformação de David Hilbert e seus alunos Lothar Nordheim e o húngaro Johann von Neumann. No entanto, a dificuldade em se definir de maneira rigorosa os autoestados do operador de posição, a função delta $\delta(x-x_0)$ usada por Dirac, levou von Neumann a desenvolver entre 1927-29 um novo formalismo matemático para a MQ baseado no que chamou de “espaço de Hilbert” (ver JAMMER, 1966, pp. 307-22).