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), trabalhado 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".

---

[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.

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 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.

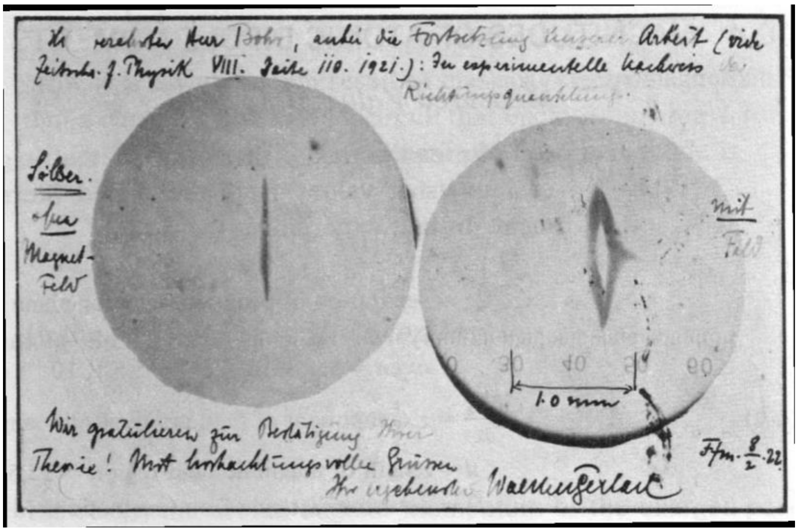

Figura VI.1. Cartão postal enviado por Gerlach para Bohr, em 8 de fevereiro de 1922, comunicando o resultado do experimento, à direita, com a divisão do feixe em 0,2 mm. Outros dados do experimento: forno a 1000°C, imã de comprimento 3,5 cm, com um campo de 0,1 tesla e gradiente de 10 tesla/cm. (Fonte: 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 $\nu_{n,n\text{-}\tau}$ 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:

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

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 $\Phi(n) - \Phi(n\text{-}\tau)$. 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:

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

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:

$$\xi_n \Longleftrightarrow \left\{a_{n,n-\tau}\ e^{2\pi i \nu_{n,n-\tau} t}\right\} \tag{VI.3}$$

(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:

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

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:

$$\nu_{n,n-\tau} + \nu_{n-\tau,n-\tau'} = \nu_{n,n-\tau'} \,. \tag{VI.5}$$

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

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

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

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

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

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

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:

$$\xi_n^{2} \Longleftrightarrow \left\{a_{n-\tau}\ e^{2\pi i \nu_{n,n-\tau} t}\right\} \tag{VI.9}$$

[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.

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 $\nu_{n-\tau',n-\tau}$.

(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:

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

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

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

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:

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

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 entediantes. 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:

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

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: $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = \{x,H\}$. 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 $\widehat{H}= h/(2\pi i)\ \mathrm{d}/\mathrm{d}t$. Eles chegaram perto de obter a expressão para o operador momento linear, $\widehat{H}= h/(2\pi i)\ \mathrm{d}/\mathrm{d}q$. "Mas nós não vimos isso. E eu nunca vou me perdoar, pois se houvéssemos 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).