Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n. 1, p. 75-78 (2004)
www.sbfisica.org.br

Introdução à mecânica dos quanta
Parte IV[1]

Theodoro Ramos

Escola Politécnica de São Paulo

Neste quarto artigo o autor introduz a mecânica matricial de Heisenberg e mostra sua equivalência com a mecânica ondulatória de Schrödinger.
Palavras-chave: mecânica matricial.

In the fourth paper of the series, the author introduces the matrix mechanics due to Heisenberg and shows its equivalence to the Schrödinger's undulatory mechanics.
Keywords: matrix mechanics.

1. Noções sobre o cálculo e a mecânica das matrizes

Heisenberg, ao elaborar, em 1925, a nova Mecânica dos "Quanta", procurou fixar a sua atenção unicamente sobre as grandezas que possuem significação experimental precisa, e tais como:

1) as freqüências e as intensidades das raias espectrais do átomo;

2) os níveis energéticos do átomo que nos são revelados, quer pelas experiências sobre o choque eletrônico (experiências de Frank e Hertz, e de outros), quer pela espectroscopia que nos fornece, para o cálculo da freqüência da radiação emitida pelo átomo, a fórmula fundamental $\nu_{nm} = T_n - T_m$; os termos espectroscópicos T_n e T_m, sendo associados aos níveis energéticos E_n e E_m.

Na elaboração da nova Mecânica Atômica, valeu-se Heisenberg largamente do principio de correspondência de Bohr já examinado na última conferência.

Consideremos primeiramente o caso de um sistema atômico dependendo de um único parâmetro (real) x.

Vimos em uma conferência anterior que na teoria eletromagnética clássica quando se estuda a radiação emitida por um átomo procura-se desenvolver $x(t)$ em série de Fourier

$$x(t) = \sum_\tau a_\tau \exp(2\pi i\tau\nu t), \tag{1}$$

τ tomando os valores inteiros de $-\infty$ a $+\infty$. Os coeficientes a_τ dependem da variável de "ação" J, e como x é real devemos ter $a_{-\tau} = a^*_\tau$ ou $a_\tau = a^*_{-\tau}$ (o asterisco significando o imaginário conjugado). ν é a freqüência fundamental da vibração do elétron: a_τ é a amplitude complexa da componente harmônica de ordem τ. A intensidade da harmônica de ordem τ é proporcional a $|a_\tau|^2 = a_\tau a_{-\tau}$.

A teoria clássica faz corresponder à variável dinâmica $x(t)$ uma sucessão de quantidades $a_\tau \exp(2\pi i\tau\nu t)$ cujo conhecimento acarreta o de $x(t)$ por intermédio da série de Fourier.

Na nova Mecânica Atômica, Heisenberg, guiado pelo principio de correspondência de Bohr, caracterizou a variável x pelo conjunto de quantidades $x_{nm} = a_{nm}\exp(2\pi i\nu_{nm}t)$, ($m = n - \tau$), dispostas no quadro

$$(x_{nm}) = \begin{pmatrix} x_{00} & x_{01} & x_{02} & \cdots \\ x_{10} & x_{11} & x_{12} & \cdots \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2}$$

em que ν_{nm} é a freqüência da radiação emitida pelo átomo quando passa do estado energético n ao estado $m = n - \tau$; $|a_{nm}|^2$ é proporcional à intensidade da radiação emitida, e, na linguagem estatística de Born, proporcional à probabilidade de passagem do átomo do estado n ao estado m.

Escreve-se $x = (x_{nm})$. Como x é real, supõe-se que a_{nm} e a_{mn} são imaginários conjugados, e que, portanto

$$x_{nm} = a_{nm} e^{2\pi i\nu_{nm}t} = a^*_{nm} e^{-2\pi i\nu_{mn}t} = x^*_{mn}, \tag{3}$$

pois $\nu_{nm} = T_n - T_m = -\nu_{mn}$.

Observemos que $\nu_{nn} = 0$. No quadro dos x_{nm}, os termos simétricos em relação à diagonal principal são conjugados; os termos da diagonal principal são constantes e reais.

Heisenberg faz também corresponder ao momento p conjugado de x, em substituição à serie de Fourier $p = \sum_\tau b_\tau \exp(2\pi i\tau\nu t)$, um quadro do tipo acima considerado.

A fim de traduzir, na nova mecânica, as relações entre as coordenadas x e p na teoria clássica, torna-se necessário definir as operações elementares a efetuar com os quadros (x_{nm}). Heisenberg, ainda aí, valeu-se da analogia com as séries de Fourier.

1 Este artigo refere-se à quarta e última conferência do autor na Escola Politécnica do Rio de Janeiro, publicado no número de Agosto de 1933 do *Boletim do Instituto de Engenharia*, pp. 63-67. Ver *Rev. Bras. Ens. Fis.* 25(3), 326 (2003).

A soma e o produto de duas séries de Fourier x_1 e x_2, contendo as mesmas freqüências, são séries de Fourier cujos coeficientes são dados por

$$a_\tau = a_\tau^{(1)} + a_\tau^{(2)}; \quad A_\tau = \sum_\sigma a_\sigma^{(1)} a_{\sigma-\tau}^{(2)}. \tag{4}$$

Vemos que a soma e a multiplicação das duas séries de Fourier não introduzem nenhuma nova freqüência.

Para os quadros $(x_{nm}^{(1)})$ e $(x_{nm}^{(2)})$, contendo as mesmas freqüências definem-se a soma (x_{nm}) e a multiplicação (X_{nm}) com o auxílio das fórmulas

$$x_{nm} = x_{nm}^{(1)} + x_{nm}^{(2)} \tag{5}$$

$$X_{nm} = \sum_k x_{nk}^{(1)} x_{km}^{(2)} = \sum_k a_{nk}^{(1)} a_{km\tau}^{(2)} e^{2\pi i(\nu_{nk} - \nu_{km})t}; \tag{6}$$

nenhuma nova freqüência é introduzida, pois pelo princípio de combinação de Ritz entre as freqüências possíveis, há a relação $\nu_{nk} + \nu_{km} = \nu_{nm}$.

Estas regras de cálculo vêm mostrar que os quadros (X_{nm}) podem ser considerados como matrizes cuja teoria, há muito, é conhecida. As matrizes acima indicadas são do tipo de Hermite: $x_{nm} = x_{mn}^*$.

A multiplicação das matrizes é distributiva e associativa, mas, em geral, não é comutativa.

Diz-se que uma matriz é diagonal quando todos os seus termos, exceto os da diagonal principal, são nulos:

$$(x_{nm}\delta_{nm}) = \begin{pmatrix} x_{00} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & x_{11} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & x_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \tag{7}$$

em que $\delta_{nm} = 1$ se $n = m$ e 0 se $n \neq m$.

A matriz

$$\delta = (\delta_{nm}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{8}$$

é a *matriz unidade*. É fácil ver que é uma matriz comutável com uma matriz qualquer $x = (x_{nm})$:

$$x\delta - \delta x = 0.$$

A matriz recíproca de x, x^{-1}, é definida por $x^{-1}x = \delta$; x^{-1} e x são comutáveis; tem-se $\delta^{-1} = \delta$.

A divisão da matriz x pela matriz y é, por definição, o produto xy^{-1}. A matriz $\dot{x}$, derivada em relação ao tempo t da matriz x, é a matriz $\dot{x}_{nm} = 2\pi i\nu_{nm}x_{nm}$.

Se x é diagonal, $\dot{x} = 0$. A recíproca desta proposição é verdadeira quando $\nu_{nm} \neq 0$, para $n \neq m$, pois neste caso $\dot{x}$ e x_{nm} se anulam ao mesmo tempo; isto acontece, como sabemos, quando o sistema não é "degenerado".

Consideremos a matriz y função[2] da matriz x, $y = f(x)$. A matriz derivada de y em relação a x, é por definição,

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{c=0} \frac{f(x+c) - f(x)}{c},$$

c designando a matriz diagonal com termos iguais

$$c = \alpha.\delta = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \alpha & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \alpha & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{9}$$

$$\text{Se } y = x, \frac{dy}{dx} = \delta. \text{ Se } y = \phi(x)\Psi(x), \frac{dy}{dx} = \phi\frac{d\psi}{dx} + \psi\frac{d\phi}{dx}.$$

Podemos agora introduzir algumas noções sobre a *Mecânica das Matrizes*.

De acordo com as idéias de Heisenberg substituem-se a variável x e o seu momento conjugado p pelas matrizes (x_{nm}) e (p_{nm}) cujos elementos dependem das intensidades e das freqüências das radiações emitidas pelo sistema atômico.

Na teoria de Bohr, como vimos, x e p satisfazem às equações canônicas, e a variável de "ação" J verifica a relação $J = \int p dx = nh$, n designando um número inteiro e h a constante de Planck; a integral é tomada ao longo de um ciclo completo de variação de x.

Heisenberg substituiu o postulado "mecânico" da teoria de Bohr pela relação

$$px - xp = \frac{h}{2\pi i}\delta \tag{10}$$

entre as matrizes x, p, e a matriz unidade δ. Esta relação exprime que as matrizes x e p não são comutáveis e dá a expressão da diferença $px - xp$.

Vamos mostrar como foi Heisenberg conduzido, pela aplicação do principio de correspondência de Bohr a tal relação que é fundamental na nova Mecânica Quântica.

Temos

$$J = \int pdx = \int_0^{1/\nu} p\dot{x}dt = \int_0^{1/\nu} dt \sum_{\tau,\sigma} b_\tau \, 2\pi i\nu\sigma a_\sigma e^{2\pi i(\tau+\sigma)\nu t}, \tag{11}$$

substituindo x e p pelos seus desenvolvimentos em série de Fourier e atendendo a que $1/\nu$ é o período do movimento.

Na integração, o termo constante (correspondente a $\tau + \sigma = 0$) é o único que não fornece um resultado nulo: vem pois

$$J = -\sum_\tau 2\pi i\tau b_\tau a_{-\tau} \tag{12}$$

ou

$$1 = -2\pi i \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J}(b_\tau a_{-\tau}). \tag{13}$$

Heisenberg, guiado pelo principio de correspondência de Bohr, substituiu sistematicamente quantidades tais como $a_\tau(J)$, $b_\tau(J)$, ou $a_\tau(nh)$, $b_\tau(nh)$, $a_{n,n-\tau}$, $b_{n,n-\tau}$ correspondentes ao salto quântico n, $n - \tau$. Ao operador $h\tau\partial/\partial J$ corresponde, também, na teoria quântica, conforme vimos na últi-

2 Supõe-se uma função definida por intermédio das operações elementares introduzidas.

ma conferência, a diferença Δ relativa aos estados n e $n - \tau$. Devemos, pois, substituir $h\tau\partial(b_\tau a_{-\tau})/\partial J$ por $\Delta(b_{n,n-}\,\tau\, a_{n-\tau,n})$ ou $b_{n+\tau,n}a_{n,n+\tau} - b_{n,n-\tau}\,a_{n-\tau,n}$, e obtemos $h/2\pi i = \Sigma_\tau b_{n,n-\tau}a_{n-\tau,n} - \Sigma_\tau b_{n+\tau,n}\,a_{n,n+\tau}$; ora a soma deve ser feita tomando os valores inteiros de τ de $-\infty$ a $+\infty$; a cada número τ corresponde um outro $-\tau$, de modo que

$$\frac{h}{2\pi i} = \sum_\tau \left[b_{n,n-\tau}\, a_{n-\tau,n} - a_{n,n-\tau}\, b_{n-\tau,n} \right]. \tag{14}$$

Esta fórmula mostra que o n-ésimo termo diagonal da matriz $px - xp$ é igual a $h/2\pi i$, ou ao n-ésimo termo da matriz diagonal $(h/2\pi i)\delta$.

Heisenberg generalizou este resultado admitindo a coincidência da matriz $px - xp$ com a matriz $(h/2\pi i)\delta$ na Mecânica Quântica.

Observe-se: nos casos em que, nas equações se pode desprezar os termos que contêm h em fator em face dos outros termos, as matrizes x e p se tornam comutáveis e a Mecânica Clássica pode ser utilizada.

O principio de correspondência ainda conduziu Heisenberg a admitir a possibilidade de formar a função hamiltoniana $H(x, p)$ das matrizes x e p, tal que $\dot{x}$ e $\dot{p}$ satisfaçam às equações denominadas canônicas

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \tag{15}$$

A escolha da matriz $H(x, p)$ faz-se, nos problemas mais simples da Mecânica Quântica, por analogia com a função H da teoria clássica; os resultados confrontados com a experiência têm sido satisfatórios em tais casos.

Observemos que às equações "canônicas" entre as matrizes x e p corresponde uma infinidade de equações do tipo

$$2\pi i \nu_{nm}\, x_{nm} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{nm}, \tag{16}$$

$$2\pi i \nu_{nm}\, p_{nm} = -\left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)_{nm}, \tag{17}$$

as quais combinadas com as equações já estabelecidas

$$\sum_k \left[p_{nk}\, x_{kn} - x_{nk}\, p_{kn} \right] = \frac{h}{2\pi i} \tag{18}$$

conduzem ao cálculo das freqüências ν_{nm} e das amplitudes a_{nm} e b_{nm}, das vibrações relativas ao sistema atômico.

Das equações entre as matrizes x e p resultam as seguintes proposições:

1) H é uma matriz diagonal, e a equação $\dot{H} = 0$ exprime a conservação da energia.

2) Os termos espectroscópicos T_n multiplicados por h, coincidem, abstração feita de uma constante aditiva, com os termos diagonais H_{nm} da matriz H.

Dirac generalizou a teoria de Heisenberg para o caso de um sistema multiperiódico dependendo de k parâmetros x_{nm}. Dirac admitiu, neste caso, as seguintes equações da Mecânica dos "Quanta":

a) Equações canônicas:

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}; \tag{19}$$

b) Condições quânticas (ditas de "permutação"):

$$\begin{aligned} p_r x_r - x_r p_r &= \frac{h}{2\pi i}\delta \\ p_r x_s - x_s p_r &= 0 \\ p_r p_s - p_s p_r &= 0 \\ x_r x_s - x_s x_r &= 0. \end{aligned} \tag{20}$$

As Eqs. (20) não são independentes das Eqs. (19). Em rigor, as Eqs. (20) só podem ser consideradas exatas para um instante determinado; as relações de "permutação" nos instantes seguintes devem ser tiradas das Eqs. (19).

2. Equivalência entre a mecânica ondulatória e a mecânica das matrizes

A aplicação da Mecânica das Matrizes aos problemas atômicos conduz a cálculos longos, fastidiosos e às vezes, delicados. Observou-se no cálculo dos níveis energéticos, a identidade, para cada problema estudado, de resultados obtidos separadamente pela Mecânica das Matrizes e pela Mecânica Ondulatória. A equivalência matemática entre as duas teorias foi, aliás, demonstrada por Schrödinger e Eckart cujos trabalhos vieram facilitar consideravelmente a resolução dos problemas de Mecânica Atômica.

Pode-se, agora, afirmar que a Mecânica das Matrizes e a Mecânica Ondulatória constituem dois aspectos diferentes da mesma teoria quântica.

Vamos expor, em suas linhas gerais, a teoria de Schrödinger, considerando o caso do campo permanente.

A equação da conservação da energia na Mecânica Clássica se escreve

$$H(x_i, p_i) - E = 0. \tag{21}$$

Sabemos que $H = T + U$. Em coordenadas curvilíneas temos a equação da conservação da energia sob a forma dita "simetrizada"

$$\frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{a}} \sum_i p_i \sqrt{a} \sum_j a^{ij} p_j + U(x_i) - E = 0. \tag{22}$$

Substituamos p pelo operador $(h/2\pi i)\partial/\partial x_i$; E, pelo operador $(h/2\pi i)\partial/\partial t$, e x_i pelo operador "multiplicação por x_i"; apliquemos o operador resultante, assim obtido, à função Ψ das ondas; vem

$$\left[H\left(x_i, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} \right) - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} \right]\Psi = 0 \tag{23}$$

ou

$$\nabla^2 \Psi - \frac{4\pi m i}{h}\frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U\Psi = 0, \tag{24}$$

equação de Schrödinger.

Se o campo é permanente, a equação de Schrödinger pode ser escrita

$$\left[H\left(x_i, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\right) - E\right]\Psi = 0. \quad (25)$$

Neste caso, se E_n são os valores fundamentais ou característicos, e Ψ_n as soluções correspondentes, podemos supor o sistema dos Ψ_n normal e ortogonal

$$\int \Psi_n \Psi_m^* = \delta_{nm}. \quad (26)$$

Conforme já dissemos em outra conferência, uma função contínua $f(\mathbf{r})$ pode, sob certas condições, ser desenvolvida em série de funções características,

$$f(\mathbf{r}) = \sum_n C_n \Psi_n(\mathbf{r}), \quad (27)$$

sendo

$$C_n = \int \Psi_n f d^3 r, \quad (28)$$

a integração sendo estendida a todo o espaço.

Schrödinger observou que as condições (20) da Mecânica das Matrizes conduzem a relações entre operadores diferenciais lineares relativamente a x_i. Assim, por exemplo, no caso de um sistema que depende de um parâmetro, substituindo na equação fundamental $px - xp = (h/2\pi i)\delta$, p por $(h/2\pi i)\partial/\partial x$, δ pela unidade 1, e considerando x como operador, vem

$$\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x} = 1 \quad (29)$$

que é verificada identicamente, pois

$$\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) - x\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \Psi. \quad (30)$$

Schrödinger procurou, então, descobrir uma conexão entre as relações entre operadores, equivalentes às equações das matrizes, e as relações análogas equivalentes às equações das ondas.

Seja $F(x, p)$ uma função das variáveis x e p (Mecânica Clássica). Substituamos em F, p pelo operador $(h/2\pi i)\partial/\partial x$ e consideremos x como operador ("multiplicação por x"). $F(x, (h/2\pi i)\partial/\partial x)$ torna-se um operador que aplicado a Ψ_n dá uma função de x que, desenvolvida em série de funções fundamentais, conduz a

$$F\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi_n = \sum_m F_{nm}\Psi_m. \quad (31)$$

Os coeficientes F_{nm} são dados por

$$F_{nm} = \int \Psi_n^* F\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi_m d^3 r. \quad (32)$$

Para x e p, tem-se, respectivamente,

$$x_{nm} = \int \Psi_n^* x \Psi_m d^3 r, \quad (33)$$

$$p_{nm} = \frac{h}{2\pi i}\int \Psi_n^* \frac{\partial \Psi_m}{\partial x} d^3 r. \quad (34)$$

Schrödinger demonstrou: 1) que os quadros formados com os coeficientes tais como F_{nm}, multiplicados por $\exp(2\pi i \nu_{nm} t)$ verificam as regras do cálculo das matrizes e podem ser considerados como matrizes de Heisenberg correspondentes às funções $F(x.p)$; 2) as matrizes (x_{nm}) e (p_{nm}) satisfazem às equações da Mecânica das Matrizes, e tornam portanto a matriz H diagonal.

Descoberta a conexão existente entre a Mecânica Ondulatória e a Mecânica das Matrizes, impõe-se, como sendo geralmente o mais cômodo, o seguinte processo para resolver um problema de Mecânica Atômica:

Forma-se em primeiro lugar a equação da Mecânica Ondulatória, partindo-se da função de Hamilton H. Os valores característicos da equação das ondas representam os níveis energéticos E_n do sistema. Conhecendo-se as soluções características, as fórmulas há pouco estabelecidas permitem calcular os elementos das matrizes que representam as variáveis x, p, etc., e portanto as intensidades e os estados de polarização das radiações emitidas pelo sistema atômico, bem como suas constantes mecânicas.

Vemos que as soluções características Ψ_n são meras funções intermediárias no cálculo dos elementos das matrizes x, p, etc. elementos esses que representam as únicas grandezas cuja significação experimental é precisa, e cuja obtenção deve constituir o principal objetivo da Mecânica dos "Quanta".