

Introdução à mecânica dos quanta Parte III¹

Theodoro Ramos

Escola Politécnica de São Paulo

Neste terceiro artigo da série, o autor discute a transição da mecânica clássica para a velha teoria quântica de sistemas periódicos introduzindo as regras de quantização e o princípio de correspondência de Bohr.

Palavras-chave: velha teoria quântica, regras de quantização, princípio da correspondência.

In the third paper of the series, the author discusses the transition from classical mechanics to the old quantum theory of periodic systems by introducing the quantization rules and the Bohr's correspondence principle.

Keywords: old quantum theory, quantization rules, correspondence principle.

1. Origem das idéias de Heisenberg sobre a mecânica dos quanta

A aplicação da teoria eletromagnética clássica aos fenômenos de radiação nos sistemas macroscópicos conduz a resultados geralmente satisfatórios quando confrontados com a experiência. Em apoio desta afirmação podemos citar o exemplo clássico das radiações de uma antena radioelétrica.

Aplicada, porém, aos fenômenos atômicos apresenta a referida teoria eletromagnética conseqüências freqüentemente em desacordo com os resultados experimentais.

Foram principalmente as divergências entre a teoria eletromagnética clássica das radiações e as conclusões da experiência que deram lugar, há cerca de 30 anos, aos trabalhos de Planck e ao aparecimento da teoria dos “quanta”.

Einstein, um pouco mais tarde, enunciou a seguinte lei verificada por numerosas experiências de que a matéria emite ou absorve uma radiação, a energia E é emitida ou absorvida em quantidades discretas (quanta) iguais a $h\nu$; tem-se, assim, $E = h\nu$, ν designando a freqüência da radiação considerada e h a constante universal de Planck ($h = 6.5510^{-27}$ erg. sec).

A constante h foi introduzida na Física por Planck, em 1900, em seus célebres trabalhos sobre a intensidade específica da radiação de origem térmica que existe no interior de um recinto isotérmico.

A aplicação da teoria dos quanta ao estudo da estrutura dos átomos e de suas raias espectrais de emissão e de absorção foi feita, pela primeira vez, por Niels Bohr em 1913. A teoria atômica de Bohr utilizou-se do modelo atômico de Rutherford ao qual anteriormente fizemos referências.

No estudo dos sistemas atômicos Bohr enunciou dois postulados: 1) o postulado “óptico”; 2) o postulado “mecânico”.

Vamos considerar em primeiro lugar o postulado “óptico”.

O estudo experimental das raias espectrais dos átomos mostra que as freqüências correspondentes tomam valores formando um conjunto numerável. A lei de Planck-Einstein, $E = h\nu$, conduz, pois, a admitir que a energia de um átomo somente pode tomar valores formando um conjunto numerável. Bohr enunciou então o seguinte postulado: “Um átomo somente se pode encontrar em certos estados (denominados “estacionários”) a cada um dos quais corresponde uma determinada energia. Sempre que o átomo emite ou absorve uma variação de freqüência ν_{ij} , a sua energia varia de $h\nu_{ij}$ e o átomo passa de um estado estacionário a outro (salto “quântico”).

Sejam E_i e E_j os níveis energéticos dos dois estados estacionários, deve-se ter

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j \quad \text{ou} \quad \nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h}; \quad (1)$$

esta fórmula permite determinar as freqüências das raias espectrais do átomo conhecendo-se as energias de seus estados estacionários.

Consideremos 3 níveis energéticos do átomo: E_i , E_j , E_k ; as freqüências correspondentes são

$$\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h}, \quad \nu_{kj} = \frac{E_k - E_j}{h}, \quad \nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}, \quad (2)$$

logo

$$\nu_{ki} = \nu_{ji} + \nu_{kj}, \quad (3)$$

isto é “a soma das freqüências de duas raias é igual à freqüência de uma terceira raia do mesmo átomo”. Este é o chamado “princípio de combinação” descoberto por Ritz em 1908 e cuja origem é experimental.

1 Este artigo refere-se à terceira conferência do autor na Escola Politécnica do Rio de Janeiro, publicado no número de Junho de 1932 do *Boletim do Instituto de Engenharia*, pp. 266-271. Ver *Rev. Bras. Ens. Fis.* 25(3), 326 (2003).

O segundo postulado de Bohr ou “postulado mecânico” permite a determinação dos níveis energéticos do átomo.

Tomemos, por exemplo, o átomo de hidrogênio e o modelo atômico do tipo de Rutherford. Considera-se o átomo como constituído por um núcleo positivo de carga $+e$ em torno do qual se move um elétron de carga $-e$; aplicando ao sistema as leis da Mecânica Clássica, a função potencial sendo $U = -e^2/r$, obtém-se uma elipse kepleriana para a trajetória do elétron. Fazendo variar de um modo contínuo as condições iniciais do problema, as elipses correspondentes formam uma família contínua de trajetórias. O segundo postulado de Bohr impõe às trajetórias condições em virtude das quais somente são consideradas como trajetórias possíveis as que pertencem a um certo conjunto numerável definido pelo postulado. A cada uma das trajetórias possíveis corresponde para o átomo um estado estacionário e um nível energético.

Antes de enunciar o segundo postulado de Bohr em toda a sua generalidade, necessitamos recordar algumas proposições de Mecânica Clássica.

Vimos, em outra conferência, que $H(x_i, p_i)$ sendo a função de Hamilton no caso do campo permanente, tem-se $H = T + U(x_i)$; e que entre as variáveis canônicas x_i e p_i existem as equações canônicas

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (4)$$

Quando H só depende dos p_i , obtém-se imediatamente as 6 integrais primeiras:

$$\begin{aligned} p_i &= \text{const} = \alpha_i \\ x_i &= \omega_i t + \beta_i \end{aligned} \quad (5)$$

com $\omega_i = \partial H / \partial p_i$.

Um processo para integrar o sistema de equações canônicas, consiste em procurar uma transformação de variáveis x_i, p_i em variáveis X_i, P_i , que conserve às equações do movimento a forma canônica e que conduza a uma função \bar{H} (transformada de H) dependente apenas dos P_i . A teoria das transformações canônicas mostra que isto possível quando a ação

$$S = \int_{t_0}^t 2T dt = \int_{r_0}^r \sum p_i dx_i \quad (6)$$

satisfaz à equação de Hamilton-Jacobi

$$H\left(x_i, \frac{\partial S}{\partial x_i}\right) = E, \quad (7)$$

E designando a constante da energia total. Tem-se neste caso, as fórmulas de transformação

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}, \quad X_i = \frac{\partial S}{\partial P_i}, \quad (8)$$

supondo S expressa em função dos x_i e dos P_i .

Chega-se, assim, às 6 integrais primeiras das equações canônicas

$$P_i = \alpha_i$$

$$X_i = \omega_i t + \beta_i, \quad (9)$$

($i = 1, 2, 3$), sendo

$$\omega_i = \frac{\partial E}{\partial \alpha_i}, \quad \text{pois} \quad \frac{dX_i}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_i} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_i}. \quad (10)$$

X_i cresce ilimitadamente com t (supõe-se $\omega_i \neq 0$). Por outro lado sendo o nosso intuito estudar certos movimentos que se realizem em regiões finitas, admitiremos que X_i seja uma coordenada com o caráter de coordenada angular, e que o sistema retome a sua posição quando X_i varia de um múltiplo de uma certa quantidade (2π , por exemplo) no tempo T_i , período do movimento (as outras coordenadas permanecendo fixas).

Vamos supor que se tenha multiplicado X_i por um fator constante tal que X_i aumente de 1 em cada período T_i . Neste caso, diremos que ω é uma frequência ν_i , e que β_i é uma constante de fase. Representaremos X_i, P_i por W_i, J_i , respectivamente. Escreveremos, assim,

$$W_i = \nu_i t + \beta_i, \quad J_i = \alpha_i, \quad (11)$$

com $\nu_i = \partial E / \partial J_i$. E só depende dos J_i que recebem o nome de “variáveis de ação”. Como

$$p_i = \frac{\partial S(x_i, J_i)}{\partial x_i}, \quad W_i = \frac{\partial S(x_i, J_i)}{\partial J_i}, \quad (12)$$

podemos considerar os x_i e os p_i funções dos W_i e dos J_i . Trataremos somente do caso em que cada x_i , bem como o p_i correspondente, são funções periódicas relativamente a cada W_i com o período 1. Teremos, assim, um sistema multi-periódico.

Quando a ação S , definida pela Eq. (6), é uma soma de funções S_k cada uma das quais depende de uma variável x_i e de uma constante arbitrária α_i :

$$S = \sum_k S_k(x_k, \alpha_k), \quad (13)$$

($k = 1, 2, 3$), resulta das expressões de p_i e de W_i que

$$\frac{\partial^2 S_i}{\partial J_i \partial x_i} = \frac{\partial p_i}{\partial J_i} = \frac{\partial W_i}{\partial x_i}. \quad (14)$$

Integrando cada uma destas expressões ao longo de um ciclo completo de variação da variável correspondente x_i , ciclo este relativo à variação 1 de W_i e ao período T_i vem

$$\int \frac{\partial W_i}{\partial x_i} dx_i = \int dW_i = \frac{\partial}{\partial J_i} \int p_i dx_i = 1. \quad (15)$$

Esta última relação será satisfeita se tivermos $J_i = \int p_i dx_i$.

Os J_i são os módulos de periodicidade das ações parciais S_i , pois

$$J_i = \int \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i = \int dS_i. \quad (16)$$

No caso de uma variável tem-se $J = \int dS$.

Vamos supor em primeiro lugar que as frequências ν_i sejam incomensuráveis entre elas. Demonstra-se, então,

que os x_i são desenvolvíveis em séries múltiplas de Fourier em W_i ou em $v_i t$:

$$x_i = \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} A_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} \exp(2\pi i \sum_k \tau_k W_k), \quad (17)$$

($k = 1, 2, 3$) ou

$$x_i = \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} \exp(2\pi i \sum_k \tau_k v_k t), \quad (18)$$

os coeficientes sendo complexos e conjugados dois a dois, e τ_k representando números inteiros (de $-\infty$ a $+\infty$.)

Tem-se, $a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}^*$ representando o conjugado de $a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}$,

$$a_{-\tau_1, -\tau_2, -\tau_3} = a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}^*; \quad (19)$$

os $a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}$ são funções dos J_i .

Quando as freqüências v_i não são todas elas incommensuráveis, isto é quando existe entre algumas delas uma relação linear e homogênea com coeficientes inteiros, demonstra-se que os módulos J_i não são independentes; o numero de módulos que podem, então, ser considerados independentes é igual ao número de freqüências incommensuráveis entre elas. O movimento, neste caso, denomina-se “degenerado”. As fórmulas acima indicadas referem-se ao caso de 3 variáveis x_i , mas são validas quando se consideram n variáveis x_i .

Podemos agora enunciar o segundo postulado de Bohr.

Consideremos as trajetórias indicadas pela Mecânica Clássica. Fazendo variar de um modo contínuo as condições iniciais, as trajetórias formam uma família contínua de linhas.

O segundo postulado de Bohr afirma que somente são admissíveis, nos fenômenos “quânticos”, as trajetórias que satisfazem às condições

$$J_i = n_i h, \quad (20)$$

n_i designando um número inteiro; cada módulo de periodicidade deve, pois, ser um múltiplo do “quantum” de Planck. Tais trajetórias são denominadas “estacionárias”. Apliquemos, como exemplo, o segundo postulado de Bohr à determinação dos níveis energéticos no modelo atômico (circular) de Rutherford para o hidrogênio.

Temos

$$U = -\frac{e^2}{r}, \quad T = \frac{mv^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2}; \quad (21)$$

ora

$$m\omega^2 r = \frac{e^2}{2r} \Rightarrow T = \frac{e^2}{2r} = -\frac{U}{2} \quad (22)$$

e

$$E = T + U = -\frac{e^2}{2r}. \quad (23)$$

Vamos exprimir r em função de n e de h . Temos

$$\omega = \frac{d\theta}{dt} = \dot{\theta}$$

pois ω é a velocidade angular do elétron;

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = m\omega r^2 \quad (24)$$

$$J = \int dS = \int p d\theta = 2\pi m r^2 \omega = nh. \quad (25)$$

Portanto

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}, \quad (26)$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (27)$$

fórmula já obtida pela Mecânica Ondulatória.

A aplicação do 1º postulado de Bohr permite obter a freqüência $v_{n, n'}$ da radiação emitida quando o átomo passa do estado cujo nível energético é n ao estado cujo nível energético é n' :

$$v_{n, n'} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad (28)$$

é a fórmula das raias espectrais do hidrogênio, descoberta experimentalmente por Balmer em 1885.

Se $n' = n - \tau$, (τ sendo um numero inteiro), vem

$$v_{n, n-\tau} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tau \frac{2n - \tau}{n^2 (n - \tau)^2}. \quad (29)$$

Sendo n muito grande relativamente a τ , obtém-se, sensivelmente

$$v_{n, n-\tau} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tau \frac{2}{n^3} = \tau \frac{1}{h} \frac{dE}{dn}. \quad (30)$$

Por outro lado

$$\frac{\omega}{2\pi} = \frac{4\pi^2 m e^4}{h^3 n^3} = \frac{1}{h} \frac{dE}{dn}. \quad (31)$$

$\omega/2\pi$ é a freqüência v_e do movimento do sistema ou freqüência “mecânica”; vem, pois,

$$v_{n, n-\tau} = \tau v_e. \quad (32)$$

Vemos, assim, que para números quânticos muito elevados, a freqüência da radiação emitida quando o átomo passa de um estado de nível energético E_n a um estado de nível energético inferior E_{n-1} , é igual à freqüência v_e do movimento do sistema.

Bohr admitiu que além da freqüência, também a intensidade e o estado de polarização da radiação emitida coincidem aproximadamente, quando os números quânticos são muito grandes, com a intensidade e o estado de polarização (decorrentes do momento elétrico da partícula) calculados de acordo com a teoria eletromagnética clássica.

Este resultado pode ser generalizado para o caso de um sistema multiperiódico do tipo anteriormente estudado.

A teoria clássica nos conduz a desenvolver as coordenadas x_i da partícula em séries de Fourier, dada pela Eq. (18),

$$x_i = \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} a_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} \exp(2\pi i \sum_k \tau_k v_k t),$$

a soma devendo se estender a todos os números inteiros τ compreendidos entre $-\infty$ e $+\infty$. $\sum_k \tau_k \nu_k$ é a frequência de uma componente harmônica do movimento da partícula. Para o momento elétrico teremos as componentes harmônicas do tipo

$$M_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} \exp(2\pi i \sum_k \tau_k \nu_k t + \alpha_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}).$$

De acordo com a teoria clássica, o sistema emitirá radiações com as frequências $\sum_k \tau_k \nu_k$ e com as intensidades determinadas pela teoria eletromagnética, e dependentes das amplitudes $M_{\tau_1, \tau_2, \tau_3}$ das componentes harmônicas correspondentes do momento elétrico.

Pelo 1º postulado de Bohr, a frequência ν_q emitida quando o átomo passa do estado cujo nível energético é E_{n_1, n_2, n_3} ao estado caracterizado pelos números $n_1 - \tau_1, n_2 - \tau_2, n_3 - \tau_3$, é dada por

$$\nu_q = \frac{E_{n_1, n_2, n_3} - E_{n_1 - \tau_1, n_2 - \tau_2, n_3 - \tau_3}}{h}. \quad (33)$$

Os números quânticos n_i figuram nas relações $J_i = n_i h$ que resultam da aplicação do 2º postulado de Bohr a um dos estados do átomo.

Quando os n_i são muito grandes, considerando-se a energia E como função dos n_i tem-se, aproximadamente,

$$h\nu_q = \sum_k \tau_k \frac{\partial E}{\partial n_k}. \quad (34)$$

Como

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \frac{\partial E}{\partial J_i} \frac{dJ_i}{dn_i} = h \frac{\partial E}{\partial J_i} = h\nu_i, \quad (35)$$

vem

$$\nu_q = \sum_k \tau_k \nu_k. \quad (36)$$

Resulta, pois, que: a) a frequência clássica correspondente à componente harmônica do movimento do sistema tende a coincidir, quando os números quânticos são muito grandes, com a frequência emitida pelo átomo no “salto quântico”, correspondente; b) à operação $\sum_k \tau_k \frac{\partial E}{\partial J_k}$ corres-

ponde à diferença $E_{n_1, n_2, n_3} - E_{n_1 - \tau_1, n_2 - \tau_2, n_3 - \tau_3}$.

Bohr também admite que “a intensidade e o estado de polarização da radiação emitida no salto quântico correspondem à intensidade e ao estado de polarização da radiação correspondente que seria emitida pelo sistema de acordo com a teoria eletromagnética clássica, e que tal

correspondência tende a se tornar uma identidade quando os números quânticos crescem indefinidamente”. Este é o “princípio de correspondência” de Bohr, mediante o qual a teoria clássica pode servir de guia para a determinação qualitativa e às vezes quantitativa das propriedades das radiações nos fenômenos “quânticos”.

Observemos, que de acordo com o princípio de correspondência, se na expressão do momento elétrico, obtida de acordo com a teoria clássica, faltarem as componentes harmônicas referentes a ambos os estados inicial e final, o “salto quântico” correspondente não se poderá realizar. Esta observação constitui o chamado “princípio de seleção” dos “saltos quânticos”.

Convém também salientar a indeterminação característica que existe na aplicação do princípio de correspondência quando se quer calcular a intensidade de uma radiação emitida por um átomo quando passa de um estado a outro. A cada um dos estados, inicial ou final, do “salto quântico”, corresponde um movimento e uma componente harmônica do movimento, a qual vai permitir o cálculo da respectiva intensidade de acordo com a teoria clássica. Não se sabe qual dos movimentos, e portanto qual das componentes harmônicas (as quais têm a mesma frequência), se deve escolher para a determinação da intensidade relativa ao “salto quântico”.

Quando os números quânticos são muito elevados a indeterminação praticamente desaparece, pois aos dois estados (inicial e final) do “salto quântico” correspondem movimentos clássicos muito próximos, e pode-se escolher um qualquer dos dois movimentos para o cálculo da intensidade procurada.

A teoria quântica de Bohr, completada pelo princípio de correspondência teve enorme sucesso na explicação dos fenômenos atômicos, mas em 1925 já se haviam acumulado importantes fatos experimentais em acentuada divergência com os resultados da mesma teoria. Por outro lado eram considerados como pouco satisfatórios os fundamentos lógicos da Mecânica de Bohr. A teoria clássica e a hipótese dos quanta ai se encontravam ligados de uma forma ilógica; às leis clássicas da Mecânica e do Eletromagnetismo foram acrescentados os dois postulados de Bohr que em sua essência são contraditórios com as referidas leis clássicas.

Heisenberg, em 1925, resolveu abandonar completamente, no estudo dos fenômenos atômicos, a concepção das trajetórias eletrônicas, inacessíveis à experimentação direta e de caráter hipotético. Estudaremos na próxima conferência a concepção de Heisenberg sobre a Mecânica dos “quanta”.