

3. Quantização como problema de valores próprios; por E. Schrödinger*

(primeira comunicação.)

§ 1. Nesta comunicação, gostaria primeiro de mostrar, no caso mais simples do átomo de hidrogênio (não relativístico e imperturbado), que a prescrição usual para quantização pode ser substituída por outro requisito em que nenhuma palavra sobre “números inteiros” não mais ocorre. Em vez disso, a integridade¹ emerge da mesma maneira natural como, por exemplo, a integridade do *número de nós* de uma corda vibrante. A nova interpretação é generalizável e toca, como acredito, muito profundamente a verdadeira essência da prescrição de quantização.

A forma usual dessa prescrição está ligada à equação diferencial parcial hamiltoniana:

$$(1) \quad H \left(q, \frac{\partial S}{\partial q} \right) = E .$$

Busca-se uma solução desta equação que aparece como uma *soma* de funções, cada uma de apenas uma das variáveis independentes q .

Introduzimos agora no lugar de S uma nova função desconhecida ψ de tal maneira que ψ apareça como um *produto* de oportunas funções das coordenadas individuais. Ou seja, definimos:

$$(2) \quad S = K \lg \psi .$$

A constante K deve ser introduzida por razões dimensionais e tem a dimensão de uma *ação*. Com isso obtém-se:

$$(1') \quad H \left(q, \frac{K}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) = E .$$

Nós *não* procuramos agora uma solução para a equação (1'), mas estipulamos o seguinte requisito. Negligenciando a variabilidade das massas, ou considerando-a pelo menos até que o problema do elétron *singulo* estiver sob investigação, a equação

*Título original: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. Publicado em: *Annalen der Physik* 79 (1926): 361-376. Traduzido por Oliver F. Piattella. E-mail: oliver.piattella@cosmo-ufes.org

¹**Nota do tradutor:** Eu traduzi aqui o alemão *Ganzzahligkeit* como “integridade”, significando “a propriedade de um número ser inteiro”.

(1') pode sempre ser trazida para: uma forma quadrática para ψ , e suas derivadas primeiras = 0. Procuramos tais funções ψ reais, unívocas em todo o espaço das configurações, finitas e duas vezes continuamente diferenciáveis, que *extremizam* a integral, estendida por todo o espaço das configurações, da forma quadrática mencionada²). *Com este problema de variação substituímos as condições quânticas.*

Em primeiro lugar, tomaremos para H a função hamiltoniana do movimento Kepleriano e mostraremos que o requisito estabelecido é satisfatório para *todos os valores de E positivos*, mas apenas para um *conjunto discreto de valores negativos de E* . Ou seja, o problema de variação mencionado possui um espectro discreto e um espectro contínuo de autovalores. O espectro discreto corresponde aos termos de Balmer, enquanto o contínuo corresponde às energias das órbitas hiperbólicas. Para que haja concordância numérica, K deve obter o valor $h/2\pi$.

Como para a formulação das equações de variação a escolha das coordenadas não tem importância, escolhemos as cartesianas retas. Então, em nosso caso, a (1') se torna (e , m são a carga e a massa do elétron):

$$(1'') \quad \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi^2 = 0 .$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} .$$

E nosso problema de variação se escreve:

$$(3) \quad \delta J = \delta \int \int \int dx dy dz \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi^2 \right] = 0 ,$$

com a integral estendida a todo o espaço. A partir disso, da maneira usual:

$$(4) \quad \frac{1}{2} \delta J = \int df \delta\psi \frac{\partial\psi}{\partial n} - \int \int \int dx dy dz \delta\psi \left[\Delta\psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi \right] = 0 .$$

Deve então ser, em primeiro lugar, que

$$(5) \quad \Delta\psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi = 0 ,$$

e, em segundo lugar, a integral a ser estendida sobre a superfície fechada ao infinito deve ser

$$(6) \quad \int df \delta\psi \frac{\partial\psi}{\partial n} = 0 .$$

(Acontece que, devido ao último requisito, temos que suprir o nosso problema de variação com mais um requisito ainda, sobre o comportamento de $\delta\psi$ no infinito, de modo que também o espectro *contínuo* mencionado acima realmente exista. Mas, discutiremos mais tarde sobre isso.)

²Não me escapa que esta formulação não é completamente inequívoca.

A solução da (5) pode ser trabalhada (*por exemplo*) em coordenadas espaciais polares r, ϑ, φ , definindo ψ como um *produto* de uma função de r , uma função de ϑ e uma função de φ . O método é amplamente conhecido. Para a dependência dos ângulos polares surge um *harmônico esférico*,³ enquanto para a dependência de r — queremos chamar de χ a sua função — obtém-se facilmente a equação diferencial:

$$(7) \quad \frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} + \left(\frac{2mE}{K^2} + \frac{2me^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \chi = 0 .$$

$$n = 0, 1, 2, \dots .$$

A restrição de n a números inteiros é notoriamente *necessária* para que a dependência dos ângulos polares se torne *unívoca*. — Precisamos de soluções da (7) que permaneçam finitas para todos os valores reais, não negativos de r . Agora, a equação (7) possui⁴ no plano complexo de r duas singularidades, em $r = 0$ e em $r = \infty$, das quais a segunda é um “ponto singular irregular”⁵ (uma singularidade essencial)⁶ de *todos* as integrais,⁷ enquanto que a primeira não é (para nenhuma integral). Ambas essas singularidades estão formando os *pontos de fronteira do nosso intervalo real*. Agora, nesse caso, sabe-se que o requisito de *finitude* para a função χ nos pontos de fronteira equivale a uma *condição de borda*. A equação não tem *em geral* nenhuma integral que em *ambos* os pontos de fronteira permaneçam finitos, mas tal integral existe apenas para certos valores específicos das constantes que aparecem na equação. É necessário determinar esses valores específicos.

O fato apontado é o ponto *saliente* em toda a investigação.

Consideramos primeiro o ponto singular $r = 0$. A chamada *equação característica*,⁸ que determina o comportamento da integral neste ponto, é:⁹

$$(8) \quad \varrho(\varrho - 1) + 2\varrho - n(n + 1) = 0$$

com as raízes:

$$(8') \quad \varrho_1 = n, \quad \varrho_2 = -(n + 1) .$$

³**Nota do tradutor:** em alemão, *Kugelflächenfunktion*. Literalmente, “função de superfície esférica”.

⁴Para um guia ao tratamento da equação (7), agradeço a Hermann Weyl. Para as afirmações que não serão provadas a seguir, refiro-me a L. Schlesinger, *Equações diferenciais* (Coleção Schubert Nr. 13, Göschel, 1900, especialmente os capítulos 3 e 5).

⁵**Nota do tradutor:** em alemão, *Stelle der Unbestimmtheit*. Literalmente “localização da indefinição”.

⁶**Nota do tradutor:** em alemão, *wesentlich singuläre Stelle*. Literalmente, “localização singular essencial”

⁷**Nota do tradutor:** “integral”, aqui e no que segue, significa “solução da equação diferencial” (que, de fato, é uma integral).

⁸**Nota do tradutor:** também conhecida como “equação indicial”. Em alemão, *determinierende Fundamentalgleichung*, literalmente “equação determinante fundamental”.

⁹**Nota do tradutor:** para encontrar a equação (8) postula-se uma série de potências:

$$\chi(r) = r^\varrho \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k ,$$

com $c_0 \neq 0$, e a substitui-se na equação (7). O coeficiente da menor potência de r é a equação característica. Isso é geralmente conhecido como o método de Frobenius.

As duas integrais canônicas neste ponto vão então com os expoentes n e $-(n+1)$. Como n não é negativo, apenas a primeira integral é útil para nós. Como essa vai com o expoente *maior*, é representada por uma série de potências usual que começa com r^n . (A outra integral, que nos não interessa, pode conter um logaritmo, devido à diferença inteira entre os expoentes.) Como o próximo ponto singular está somente ao infinito, a série de potências mencionada converge continuamente¹⁰ e representa uma função *transcendental inteira*.¹¹ Estabelecemos assim:

A solução que procuramos é (a parte um fator constante irrelevante) uma função transcendental inteira monódroma, que em $r = 0$ vai com o expoente n .

Agora, a questão é investigar o comportamento desta função no *infinito* do eixo real positivo. Para tanto, simplificamos a equação (7) por meio da substituição

$$(9) \quad \chi = r^\alpha U ,$$

onde α é escolhido de forma que o termo com $1/r^2$ seja cancelado. Para isso, α deve adquirir um dos dois valores n , $-(n+1)$, como se verifica facilmente. A equação (7) assume então a forma

$$(7') \quad \frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2(\alpha+1)}{r} \frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) U = 0 .$$

As suas integrais vão a $r = 0$ com expoentes 0 e $-2\alpha - 1$.¹² Para o primeiro valor de α , $\alpha = n$, é a *primeira*, para o segundo valor de α , $\alpha = -(n+1)$, é a *segunda* dessas integrais uma função transcendental inteira e leva, por meio da (9), à solução *procurada*, que é certamente monódroma. Portanto, não perdemos nada se nos limitamos a *um* dos dois valores de α . Nós escolhemos

$$(10) \quad \alpha = n .$$

Nossa solução U vai então a $r = 0$ com o expoente 0. Os matemáticos chamam a equação (7') de equação de Laplace. O tipo geral é

$$(7'') \quad \frac{d^2U}{dr^2} + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r} \right) \frac{dU}{dr} + \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{r} \right) U = 0 .$$

No nosso caso, as constantes têm os valores

$$(11) \quad \delta_0 = 0 , \quad \delta_1 = 2(\alpha+1) , \quad \varepsilon_0 = \frac{2mE}{K^2} , \quad \varepsilon_1 = \frac{2me^2}{K^2} .$$

Este tipo de equação é relativamente fácil de se tratar *pela* razão que a chamada transformação de Laplace, que em geral resulta *novamente* em uma equação de *segunda* ordem, leva *aqui* a uma equação de primeira ordem, que pode ser resolvida por quadratura. Isso permite uma representação da solução da (7'') até por meio de integrais no plano complexo. Cito aqui apenas o resultado final.¹³ A integral¹⁴

$$(12) \quad U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1-1} (z - c_2)^{\alpha_2-1} dz$$

¹⁰**Nota do tradutor:** em alemão, *beständig konvergieren*.

¹¹**Nota do tradutor:** a função é “inteira” porque não tem singularidades, exceto que no infinito, e é “transcendental” porque não é um polinômio.

¹²**Nota do tradutor:** Para ver isso, calcula-se novamente a equação característica.

¹³cf. L. Schlesinger, loc. cit. Deve-se a teoria a H. Poincaré e J. Horn.

¹⁴**Nota do tradutor:** Coloquei no apêndice a derivação da equação (12).

é uma solução da (7'') para um caminho de integração L para o qual

$$(13) \quad \int_L \frac{d}{dz} [e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2}] dz = 0 .$$

As constantes c_1 , c_2 , α_1 , α_2 têm os seguintes valores. c_1 e c_2 são as raízes da equação quadrática:

$$(14) \quad z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = 0$$

e

$$(14') \quad \alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_1}{c_1 - c_2} , \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_2}{c_2 - c_1} .$$

No caso da equação (7') tem-se então, de acordo com (11) e (10)

$$(14'') \quad \begin{cases} c_1 = +\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}} , & c_2 = -\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}} ; \\ \alpha_1 = \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + 1 , & \alpha_2 = -\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + 1 . \end{cases}$$

A representação integral (12) permite não apenas de supervisionar o comportamento assintótico da solução geral¹⁵ quando r vai ao infinito de uma certa maneira, mas também de dar esse comportamento para uma solução *específica*, que é sempre muito mais difícil.

Queremos agora, em primeiro lugar, *excluir* o caso em que α_1 e α_2 são números inteiros reais. Quando isso acontece, acontece sempre ao mesmo tempo para as duas quantidades e, de fato, no caso, e apenas no caso, em que

$$(15) \quad \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = \text{número real inteiro} .$$

Portanto, supomos que a (15) não seja satisfeita.

O comportamento da solução geral para r indo para o infinito de uma certa maneira — queremos sempre pensar em r indo para o infinito real positivo — é então¹⁶) caracterizado pelo comportamento das duas soluções linearmente independentes que são obtidas através das seguintes *duas especificações* do caminho de integração L e que queremos chamar de U_1 e U_2 . Seja, para *ambos* os casos, z vindo do infinito e voltando para lá pelo mesmo caminho, e de fato em uma direção tal que

$$(16) \quad \lim_{z=\infty} e^{zr} = 0 ,$$

¹⁵**Nota do tradutor:** Eu empreguei a terminologia “solução geral” para a tradução do alemão *Gesamtheit von Lösungen*, que se traduz literalmente como “totalidade das soluções”.

¹⁶Quando a (15) é satisfeita, pelo menos um dos dois caminhos de integração descritos no texto torna-se inutilizável, uma vez que fornece um resultado nulo.

ou seja, a parte real de zr deve se tornar infinita negativa. Assim, a condição (13) é satisfeita. *No meio dos caminhos*, circule-se em *um* caso (para a solução U_1) o ponto c_1 , e no *outro* caso (para a solução U_2) o ponto c_2 , uma vez cada.

Essas duas soluções são agora *assintoticamente* (no sentido de Poincaré) representadas, para valores positivos reais muito grandes de r , por

$$(17) \quad \begin{cases} U_1 \sim e^{c_1 r} r^{-\alpha_1} (-1)^{\alpha_1} (e^{2\pi i \alpha_1} - 1) \Gamma(\alpha_1) (c_1 - c_2)^{\alpha_2 - 1}, \\ U_2 \sim e^{c_2 r} r^{-\alpha_2} (-1)^{\alpha_2} (e^{2\pi i \alpha_2} - 1) \Gamma(\alpha_2) (c_2 - c_1)^{\alpha_1 - 1}, \end{cases}$$

onde nos contentamos aqui com o primeiro termo da série assintótica, que continua com potências inteiras negativas de r .

Temos agora que distinguir os dois casos $E \geq 0$.

Seja primeiramente

1. $E \geq 0$. Notamos primeiro que, neste caso, a não satisfação da (15) é garantida pelo fato dessa quantidade ser puramente imaginária. Além disso, de acordo com a (14''), também c_1 e c_2 tornam-se puramente imaginários. As funções exponenciais na (17) são então, sendo r real, funções periódicas finitas. Os valores de α_1 e α_2 mostram, de acordo com a (14''), que *ambas* U_1 e U_2 vão para zero como r^{-n-1} . *O mesmo deve ser verdadeiro também para a nossa solução transcendental inteira* U , cujo comportamento estamos procurando, *pois essa pode sempre ser construída como uma combinação linear de* U_1 e U_2 . Além disso, a (9) mostra, considerando a (10), que a função χ , ou seja, a solução transcendental inteira da equação *original* (7), ainda vai para zero como $1/r$, já que é obtida de U multiplicando por r^n . Podemos, portanto, estabelecer:

A equação diferencial euleriana (5) do nosso problema de variação tem para cada E positivo soluções que em todo o espaço são monódromas, finitas e contínuas e vão a zero no infinito como $1/r$ e com oscilações constantes. — Terá que ser discutido ainda sobre a condição de superfície (6).

2. $E < 0$. Neste caso, a condição (15) não é *eo ipso* excluída, mas por enquanto mantemos sua exclusão, conforme arranjado. Então, de acordo com a (14'') e a (17), U_1 cresce sem limites para $r = \infty$, enquanto U_2 vai para zero *exponencialmente*. A nossa função U inteira transcendental (e o mesmo vale para χ) permanecerá finita se e somente se U for idêntica a U_2 , a parte um fator numérico. *Porém, esse não é o caso.* Compreende-se isso assim: escolhendo na (12), para o contorno de integração L , um circuito *fechado* em torno a *ambos* os pontos c_1 e c_2 (devido à integridade da *soma* $\alpha_1 + \alpha_2$, tal contorno é então *realmente fechado* na superfície de Riemann do integrando), após o cumprimento da própria condição (13), pode-se facilmente mostrar que a integral (12) representa então *a nossa função inteira transcendental* U . Ou seja, ela pode ser desenvolvida numa série de potências positivas de r , que sempre converge para valores suficientemente pequenos de r e, portanto, satisfaz a equação diferencial (7'), e, então, a série de potências deve coincidir com aquela para U . Consequentemente: U é representada pela (12) quando L é um contorno fechado em torno aos pontos c_1 e c_2 . No entanto, esse contorno fechado pode ser distorcido para que apareça como a *combinação* dos dois caminhos de integração considerados anteriormente, aqueles relacionados a U_1 e U_2 , e de fato *sem coeficientes nulos*, mas sim, digamos por exemplo, 1 e $e^{2\pi i \alpha_1}$. QED¹⁷

¹⁷**Nota do tradutor:** em alemão, *w.z.b.w.*: *Was zu beweisen war*, ou seja, “que era para ser

Então, a nossa função inteira transcendental U , que é a única solução possível para o problema da variação entre as soluções da (7'), não permanece finita para r grandes, sob as prescrições feitas. — Sob reserva da investigação da *completeza*, isto é, da prova de que o nosso procedimento permite encontrar *todas* as soluções linearmente independentes, podemos então afirmar:

Para aqueles valores negativos de E que não satisfazem a condição (15), o nosso problema de variação não tem solução.

Temos agora que investigar apenas aquele conjunto discreto de valores negativos de E que *satisfaz a condição (15)*. α_1 e α_2 são ambos inteiros. Dos dois caminhos de integração que nos devolveram anteriormente o sistema fundamental U_1, U_2 , o primeiro certamente deve ser modificado para produzir algo diferente de zero. Visto que $\alpha_1 - 1$ é certamente positivo, o ponto c_1 não é nem um ponto de ramificação nem um polo do integrando, mas um zero comum. O ponto c_2 também pode-se tornar regular, se também $\alpha_2 - 1$ não for negativo. Em *qualquer* caso, porém, dois caminhos de integração adequados podem ser facilmente fornecidos e a integração ao longo deles pode ser realizada de forma fechada, através de funções conhecidas, de forma que o comportamento das soluções seja totalmente controlado.

Seja então

$$(15') \quad \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = l; \quad l = 1, 2, 3, 4 \dots$$

Então, de acordo com a (14'')

$$(14''') \quad \alpha_1 - 1 = l + n, \quad \alpha_2 - 1 = -l + n.$$

É preciso agora distinguir os dois casos $l \leq n$ e $l > n$. Para começar, seja

a) $l \leq n$. Então c_2 e c_1 perdem qualquer carácter singular, mas ganham a habilidade a servir como pontos iniciais ou finais do caminho de integração, a fim de satisfazer a condição (13). Um terceiro ponto adequado para isso é o infinito real negativo. Qualquer caminho entre dois desses três pontos fornece uma solução e dessas três soluções duas a duas são linearmente independentes, como se verifica facilmente calculando a integral na forma fechada. Em particular, a *solução transcendental inteira* é entregue através do caminho de integração de c_1 a c_2 . Então, reconhece-se sem calcular que *esta* integral permanece regular para $r = 0$. Insisto nisso porque o cálculo explícito provavelmente esconderá esse fato. Por outro lado, *esse cálculo* mostra que a integral cresce além de qualquer limite para r infinitamente grandes positivos. Para r grande, uma das *outras* duas integrais permanece *finita*, mas por sua vez torna-se infinita para $r = 0$.

Assim, para o caso $l \leq n$ não obtemos *nenhuma* solução para o problema.

b) $l > n$. Então, de acordo com a (14''), c_1 é um zero e c_2 é um polo de pelo menos primeira ordem do integrando. Duas integrais independentes são então obtidas: uma pelo caminho que de $z = -\infty$ leva ao zero, tendo o cuidado de evitar o polo; a outra pelo *resíduo* do polo. *Essa última* é a função inteira transcendental. Queremos fornecer o seu valor calculado, mas já multiplicado por r^n , de modo que obtenhamos, de acordo com a (9) e a (10), a solução da equação originalmente apresentada, a (7). (A constante multiplicativa irrelevante é ajustada

demonstrado".

arbitrariamente.) Encontra-se:

$$(18) \quad \chi = f\left(r\frac{\sqrt{-2mE}}{K}\right), \quad f(x) = x^n e^{-x} \sum_{k=0}^{l-n-1} \frac{(-2x)^k}{k!} \binom{l+n}{l-n-1-k}.$$

Reconhece-se que esta é realmente uma solução utilizável, pois permanece finita para todos os r reais, não negativos. Além disso, a condição de superfície (6) é garantida pois essa solução vai a zero exponencialmente. Resumimos os resultados para E negativos:

Para E negativos, o nosso problema de variação tem soluções no caso, e somente no caso, em que E satisfaz a condição (15). Ao número inteiro n , que dá a ordem do harmônico esférico que aparece na solução, podem ser atribuídos apenas valores menores que l (dos quais há pelo menos um sempre disponível). A parte da solução dependente de r é dada pela (18).¹⁸

Contando as constantes nos harmônicos esféricos ($2n + 1$, como é bem conhecido), descobre-se mais:

A solução encontrada contém, para uma combinação admissível (n, l) , exatamente $2n + 1$ constantes arbitrárias; para um determinado valor de l então l^2 constantes.¹⁹

Provamos assim, nas linhas principais, as afirmações estabelecidas no início, sobre o espectro dos autovalores do nosso problema de variação, embora ainda existam lacunas.

Em primeiro lugar, a completeza de *todo* o sistema de autofunções estabelecido. Não quero tratar disso nesta nota. De acordo com outras experiências, pode-se suspeitar que nenhum valor próprio nos escapou.

Em segundo lugar, deve-se lembrar que as autofunções estabelecidas para E positivos não resolvem prontamente o problema de variação na forma em que foi colocado no início, porque no infinito vão a zero apenas como $1/r$, portanto $\partial\psi/\partial r$ numa esfera grande vai para zero apenas como $1/r^2$. Então, a integral de superfície (6) permanece no infinito apenas da ordem de $\delta\psi$. Se alguém realmente deseja obter também o espectro contínuo, deve-se então adicionar uma condição extra ao *problema*: por exemplo que $\delta\psi$ desaparece no infinito, ou pelo menos que deveria tender a um valor constante independente da direção em que se vai para o infinito espacial; no último caso, os harmônicos esféricos fazem com que a integral de superfície desapareça.

§ 2. A condição (15) dá

$$(19) \quad -E_l = \frac{me^4}{2K^2 l^2}.$$

Portanto, os famosos níveis de energia de Bohr, que correspondem aos termos de Balmer, surgem quando se atribui à constante K , que tivemos que introduzir na (2) por razões dimensionais, o valor

$$(20) \quad K = \frac{h}{2\pi}.$$

¹⁸**Nota do tradutor:** observe-se que nos livros didáticos de hoje geralmente se vê $n \leftrightarrow l$, ou seja, l é a ordem do harmônico esférico e n denota os níveis de energia.

¹⁹**Nota do tradutor:** porque $\sum_{n=0}^{l-1} (2n+1) = l^2$.

Então, claramente temos que

$$(19') \quad -E_l = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}.$$

O nosso l é o número quântico principal. $n + 1$ possui analogia com o número quântico azimutal, e a divisão adicional deste número na definição dos harmônicos esféricos pode ser colocada em analogia com a divisão do quanto azimutal num quanto “equatorial” e num quanto “polar”. Esses números determinam *aqui* o sistema de linhas nodais na esfera. Além disso, o “número quântico radial”, $l - n - 1$ determina exatamente o número de “esferas nodais”, uma vez que pode-se facilmente se convencer de que a função $f(x)$ na (18) tem exatamente $l - n - 1$ raízes positivas reais. — Os valores positivos de E correspondem ao contínuo das trajetórias hiperbólicas, às quais pode-se atribuir, num certo sentido, o número quântico radial ∞ . A isso corresponde, como vimos, que as soluções relacionadas vão ao infinito com oscilações *constantes*.

Também é interessante que a região dentro da qual as funções (18) são consideravelmente diferentes de zero e dentro da qual exibem a suas oscilações seja de qualquer maneira da *ordem geral de magnitude* do grande eixo da elipse atribuída. O fator, multiplicado com o qual o raio vetor aparece como argumento da função f , livre de constante, é — obviamente — o recíproco de um comprimento, e este comprimento é

$$(21) \quad \frac{K}{\sqrt{-2mE}} = \frac{K^2 l}{m e^2} = \frac{h^2 l}{4\pi^2 m e^2} = \frac{a_l}{l},$$

onde a_l é o semi-eixo maior da l -ésima trajetória elíptica. (As equações seguem da (19) junto com a relação conhecida $E_l = -\frac{e^2}{2a_l^2}$).

A quantidade (21) dá a ordem de magnitude da região onde se encontram as raízes, para pequenos l e n ; então, pode-se deduzir que as raízes de $f(x)$ são da ordem de magnitude um. Naturalmente, esse não é o caso se os coeficientes do polinômio forem números grandes. Não gostaria de abordar agora a estimativa mais precisa das raízes, mas acredito que por meio dela a afirmação acima se mostrará bastante correta.

§ 3. É natural relacionar a função ψ a *um processo de vibração* que ocorre no átomo, o que é mais realista do que as trajetórias dos elétrons, hoje muitas vezes questionadas. Originalmente, eu também tinha o objetivo de motivar a nova interpretação da prescrição quântica dessa forma mais expressiva, mas depois preferi a forma matemática neutra acima porque permite trazer mais claramente à luz o essencial. Como essencial, parece-me que não sai mais a secreta “exigência de integridade”, mas esta é, por assim dizer, retraça um passo atrás: tem sua base na finitude e na monodromia de um certa função do espaço.

Eu também gostaria agora de não me aproximar mais a esta discussão das possibilidades de interpretações desse processo de vibração, antes que alguns casos de alguma forma mais complicados sejam resolvidos com sucesso na nova interpretação. Não está garantido que essa nova interpretação não será, nos seus resultados, uma mera reprodução da teoria quântica usual. Por exemplo, o problema relativístico de Kepler, se passarmos pelo cálculo exatamente de acordo com a prescrição dada

no início, leva estranhamente a *números* quânticos *semi-inteiros* (quantos radiais e azimutais).

No entanto, permitam-se aqui mais algumas observações sobre a ideia da vibração. Em primeiro lugar, não gostaria de deixar de mencionar que devo o estímulo a essas reflexões, em primeiro lugar, à brilhante tese do Sr. Louis de Broglie²⁰) e ao pensamento sobre a distribuição espacial daquelas “fases de onda”, para as quais ele mostrou que sempre um *número inteiro* delas, medido ao longo da trajetória, são atribuídos a cada período ou quase-período do elétron. A principal diferença é que de Broglie pensa em propagação de ondas, ao passo que nós, se colocarmos embaixo de nossas fórmulas a ideia de vibração, somos levados a pensar em oscilações estacionárias próprias. Eu mostrei recentemente²¹ que pode-se motivar a teoria de Einstein dos gases considerando tais oscilações estacionárias próprias, para as quais se aplica a lei de dispersão de fase de onda de de Broglie. As considerações feitas acima para o átomo poderiam ter sido enxergadas como uma generalização dos pensamentos sobre o modelo dos gases.

Se interpretarmos as funções individuais na (18), multiplicadas por um harmônico esférico de ordem n , como a descrição de processos de oscilações próprias, então a quantidade E deve ter algo a ver com a *frequência* do processo em questão. Agora, estamos acostumados ao fato de que em problemas oscilatórios o “parâmetro” (normalmente chamado de λ) é proporcional ao *quadrado* da frequência. Mas, primeiro, tal abordagem levaria, no nosso caso para valores *negativos* de E , a frequências *imaginárias*, e segundo, o seu instinto diz ao físico teórico quântico, que a energia tem que ser proporcional à própria frequência e não ao seu quadrado.

A contradição se resolve da seguinte maneira. Para o “parâmetro” E da equação de variação (5) é claro que *nenhum ponto de zero natural* está estabelecido, especialmente porque a função desconhecida ψ aparece multiplicada, a parte por E , também por uma função de r que, mediante uma mudança correspondente no ponto de zero de E , pode ser alterada por uma constante. Conseqüentemente, a “expectativa do teórico das oscilações” deve ser corrigida na medida em que não o próprio E — nós o chamamos assim até agora e queremos chamá-lo assim também a seguir — mas E acrescido de uma certa constante espera-se ser proporcional ao quadrado da frequência. Seja agora essa constante *muito grande* com respeito aos módulos de todos os valores negativos de energia que ocorrem [que são, é claro, limitados pela (15)]. Então, primeiro, as frequências se tornam *reais*, e, em segundo lugar, os nossos valores de energia tornam-se, uma vez que correspondem somente a *diferenças* relativamente pequenas nas frequências, com muito boa aproximação proporcionais a estas diferenças na frequência. Por outro lado, isso é tudo que o “instinto natural” do físico teórico quântico pode exigir, desde que o nível zero da *energia* não seja estabelecido.

Por outro lado, a interpretação de que a frequência do processo oscilatório é dada por algo do tipo

$$(22) \quad \nu = C' \sqrt{C + E} = C' \sqrt{C} + \frac{C'}{2\sqrt{C}} E + \dots$$

onde C é uma constante muito grande com respeito a todas as energias, tem

²⁰L. de Broglie, Ann. de Physique (10) 3. S. 22. 1925 (Thèses, Paris 1924)

²¹Publicado recentemente no Physik. Zeitschr.

outra superioridade muito estimável. *Fornecer uma compreensão da condição de Bohr na frequência.* De acordo com essa, as *frequências de emissão* são de fato proporcionais às *diferenças de energia*, então de acordo com a (22) também às diferenças das frequências próprias ν desse hipotético processo de vibração. E, de fato, quando as frequências próprias são todas muito grandes em relação às frequências de emissão, elas se combinam intimamente. As frequências de emissão aparecem, portanto, como profundos “tons de combinação” das oscilações próprias, que ocorrem com frequência muito mais alta. Que pela mudança da energia de uma para outra oscilação normal *algo* — quero dizer a onda de luz — apareça, à qual como *frequência* é atribuída a *diferença* entre as frequências, é muito compreensível; basta imaginar que a onda de luz está causalmente ligada aos *batimentos* que necessariamente ocorrem durante a transição em todos os pontos do espaço e a frequência da luz é determinada pela frequência com que o máximo da intensidade do processo de batimentos ocorre por segundo.

Podem surgir preocupações sobre o fato que essas conclusões são baseadas na relação (22) em sua forma *aproximada* (após desenvolvimento da raiz quadrada) pela qual a condição de Bohr na frequência própria adquire aparentemente o caráter de uma fórmula aproximada. No entanto, isso é apenas aparente e é completamente evitado quando se desenvolve a teoria *relativística* pela qual, em primeiro lugar, um entendimento mais profundo é transmitido. A grande constante aditiva C está obviamente mais intimamente conectada com a energia de repouso mc^2 do elétron. Também a aparência aparentemente *reiterada* e *independente* da constante h (que já foi introduzida na (20)) na condição de frequência é esclarecida pela teoria relativística, ou melhor, evitada. Mas, infelizmente, seu desenvolvimento completo encontra no momento ainda certas dificuldades, acima tocadas.

Nem é necessário enfatizar o quão melhor seria a ideia de que numa transição quântica a energia muda de uma forma de oscilação para outra, do que a ideia de elétrons saltando. A variação da forma oscilatória pode-se realizar constantemente no espaço e no tempo e, de acordo com a experiência (tentativas de raios de canal de W. Wien), pode muito bem durar enquanto durar o processo de emissão: no entanto, as frequências próprias serão determinadas, e junto com elas, ao mesmo tempo, a frequência oscilatória, se durante essa transição o átomo estiver sujeito a um campo eletromagnético por um tempo relativamente curto, e somente enquanto o campo estiver agindo. Este fato estabelecido experimentalmente causa, como é bem sabido, até agora os maiores obstáculos para a compreensão, veja-se por exemplo a discussão na conhecida tentativa de solução de Bohr-Kramers-Slater.

Além disso, não pode-se certamente esquecer na alegria da proximidade humana a todas essas coisas, que a ideia de que o átomo vibra, se não irradiar, especificamente na forma de *uma* oscilação própria, se essa ideia deve ser mantida, afasta-se ainda muito fortemente da imagem *natural* de um sistema oscilante. De fato, como é bem sabido, um sistema macroscópico certamente não se comporta dessa maneira, mas em geral fornece um potpourri de suas frequências próprias. Não se pode, entretanto, formar uma opinião precipitada sobre esse ponto. Além disso, um potpourri de frequências próprias para um único átomo não faria diferença, desde que ao mesmo tempo nenhuma outra frequência de batimento apareça como aquelas para cuja emissão o átomo está *suscetível*, de acordo com a experiência. Além disso, a emissão natural simultânea de muitas dessas linhas espectrais pelo mesmo

átomo não contradiz qualquer experiência. Pode-se bem pensar então que o átomo oscila apenas em condições normais (e aproximadamente em certas condições “metaestáveis”) com *uma* frequência e, por isso mesmo, *não* emite, porque, justamente, nenhum batimento ocorre.

A *estimulação* consistiria em um estado simultâneo de excitação de uma ou mais frequências próprias através das quais surgem os batimentos, que exigem a emissão de luz.

Em todas as circunstâncias eu gostaria de acreditar que as autofunções pertencentes à *mesma* frequência são em geral todas excitadas simultaneamente. A multiplicidade dos autovalores corresponde, na linguagem da teoria atual, à *degenerescência*. À redução da quantização de sistemas degenerados pode corresponder a distribuição arbitrária da energia sobre as autofunções pertencentes a *um* *singulo* autovalor.

Adição após revisão de 28. II. 1926.

Para o caso dos sistemas conservativos da mecânica clássica, a tarefa de variação pode ser formulada de uma forma mais agradável do que no início deste artigo, sem relação explícita com a equação diferencial parcial hamiltoniana, como segue. Seja $T(q, p)$ a energia cinética em função das coordenadas e dos momentos, V a energia potencial, $d\tau$ o elemento de volume do espaço de configuração “racionalizado”, isto é não simplesmente o produto $dq_1, dq_2 \dots dq_n$, mas este dividido pela raiz quadrada do discriminante da forma quadrática $T(q, p)$. (Veja-se Gibbs, *Mecânica Estatística*.) Então ψ deve tornar a “integral Hamiltoniana”

$$(23) \quad \int d\tau \left\{ K^2 T \left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) + \psi^2 V \right\}$$

estacionária sob a *condição adicional de normalização*

$$(24) \quad \int \psi^2 d\tau = 1 .$$

Os autovalores deste problema de variação são, como é bem conhecido, *os valores estacionários* da integral (23) e fornecem, de acordo com a nossa tese, *os níveis quânticos de energia*.

Com relação à (14'') ainda deve-se observar que na quantidade α_2 temos essencialmente diante de nós a conhecida expressão de Sommerfeld $-\frac{B}{\sqrt{A}} + \sqrt{C}$ (veja-se “*Atombau*”, 4. Aufl., S. 775).

Zurique, Instituto de Física da Universidade

(submetido no 27 de janeiro de 1926)

Impresso por Metzger & Wittig em Leipzig

Apêndice do tradutor

Aplicando a transformada de Laplace à equação (7'')

Relembrando a equação (7''):

$$(7'') \quad \frac{d^2U}{dr^2} + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r} \right) \frac{dU}{dr} + \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{r} \right) U = 0 .$$

Representemos $U(r)$ como segue:

$$(25) \quad U(r) = \int_L dz e^{zr} F(z) ,$$

onde L é um caminho de integração oportuno no plano da variável complexa z . Empregando esta representação na equação (7'') obtém-se:

$$(26) \quad \int_L dz e^{zr} [P(z) + Q(z)r] F(z) = 0 ,$$

com

$$(27) \quad P(z) = \delta_1 z + \varepsilon_1 , \quad Q(z) = z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 .$$

Sendo:

$$(28) \quad r = \frac{d}{dz} e^{rz} ,$$

Re-escreva-se a equação transformada (26) como:

$$(29) \quad \int_L dz \frac{d}{dz} [e^{zr} Q(z) F(z)] - \int_L dz e^{zr} [-P(z) F(z) + Q(z) F'(z) + Q'(z) F(z)] = 0 ,$$

onde a linha representa a derivação com relação a z . A equação acima é satisfeita se:

$$(30) \quad -P(z) F(z) + Q(z) F'(z) + Q'(z) F(z) = 0 ,$$

que é a equação diferencial de primeira ordem mencionada por Schrödinger no texto, e

$$(31) \quad \int_L dz \frac{d}{dz} [e^{zr} Q(z) F(z)] = 0 ,$$

que acabará sendo a condição (13). Vamos escrever $Q(z)$ como:

$$(32) \quad Q(z) = z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = (z - c_1)(z - c_2) ,$$

onde c_1 e c_2 são, conforme explicado no texto por Schrödinger, as raízes de $Q(z)$ e, portanto, estão relacionadas a δ_0 e ε_0 da seguinte forma:

$$(33) \quad c_1 + c_2 = -\delta_0 , \quad c_1 c_2 = \varepsilon_0 .$$

A equação (30) agora pode realmente ser resolvida por quadratura, uma vez que pode ser convertida da seguinte forma:

$$(34) \quad \frac{F'}{F} = \frac{P - Q'}{Q} = \frac{z(\delta_1 - 2) + \varepsilon_1 + c_1 + c_2}{(z - c_1)(z - c_2)},$$

e após a integração, a parte uma constante de integração sem importância, obtemos:

$$(35) \quad F = (z - c_1)^{\alpha_1 - 1} (z - c_2)^{\alpha_2 - 1},$$

com α_1 e α_2 dados na equação (14'). Com essa F reproduzimos as equações (12) e (13).