Quantizzazione come problema agli autovalori[1]

E. Schrödinger

(prima comunicazione)

§1. In questa comunicazione posso anzitutto mostrare nel caso più semplice dell'atomo di idrogeno (non relativistico e imperturbato) che la consueta prescrizione di quantizzazione si può sostituire con un altro requisito, nel quale non si parla più di "numeri interi". Invece l'interezza compare nello stesso modo naturale, come l'interezza del *numero dei nodi* di una corda musicale oscillante. La nuova interpretazione è passibile di generalizzazione e, come credo, giunge assai in profondo nella vera essenza delle prescrizioni quantiche.

La forma consueta di queste ultime è associata all'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton:

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

Si cercherà una soluzione di questa equazione che si rappresenti come *somma* di funzioni ciascuna di una delle variabili indipendenti q.

Introduciamo ora per S una nuova incognita ψ in modo tale che ψ risulti come un *prodotto* delle funzioni delle singole coordinate che intervengono. Poniamo cioè

$$S = K \lg \psi. \tag{2}$$

La costante K si deve introdurre per ragioni dimensionali; essa ha le dimensioni di un'*azione.* Si ottiene quindi

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

Ora *non* cerchiamo una soluzione dell'equazione (1'), ma imponiamo il seguente requisito. L'equazione (1') sempre, quando si trascuri la variabilità della massa, e tenendo conto di questa almeno quando si tratti del problema a *un* elettrone, si può portare nella forma: espressione quadratica di ψ e delle sue derivate prime $= 0$. Cerchiamo le funzioni reali ψ nell'intero spazio delle configurazioni a un sol valore, finite e due volte ovunque differenziabili, che rendono *estremo* l'integrale della forma quadratica suddetta[2] esteso all'intero spazio delle configurazioni. *Sostituiamo le condizioni quantiche con questo problema variazionale.*

Sostituiremo ad H la funzione di Hamilton del moto di Keplero e mostreremo che il requisito proposto può essere soddisfatto per *tutti* i *valori positivi*, ma soltato per un *insieme discreto di valori di E negativi.* Cioè il problema variazionale suddetto ha uno spettro di autovalori discreto ed uno continuo. Lo spettro discreto corrisponde ai termini di Balmer, quello continuo alle energie delle orbite iperboliche. Perché si abbia accordo numerico, K deve assumere il valore $h/2\pi$.

[1] Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik **79**, 361-376 (1926).

[2] Non mi sfugge che questa formulazione non è del tutto univoca.

Poiché per la formulazione delle equazioni variazionali la scelta delle coordinate è irrilevante, scegliamo quelle cartesiane ortogonali. Allora la ($1'$) si scrive nel nostro caso (e, m sono la carica e la massa dell'elettrone):

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

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

Il nostro problema variazionale si scrive

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

l'integrale si estende sull'intero spazio. Da qui si trova in modo noto

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

Si deve quindi avere in primo luogo

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

e in secondo luogo si deve avere per l'integrale esteso ad una superficie chiusa all'infinito

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

(Risulterà che secondo quest'ultimo requisito il nostro problema variazionale va completato con una prescrizione riguardo al comportamento di $\delta\psi$ all'infinito, per la quale lo spettro di autovalori *continuo* prima dichiarato esiste realmente. Su questo vedi in seguito).

La soluzione della (5) si può effettuare (*per esempio*) nelle coordinate spaziali r, ϑ, φ, assumendo che ψ sia il prodotto di una funzione di r per una di ϑ per una di φ. Il metodo è abbastanza noto: Per la dipendenza dagli angoli polari si ottiene una *funzione sferica*, per la dipendenza da r - indicheremo la funzione con χ - si ottiene facilmente l'equazione differenziale:

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

$$n = 0, 1, 2, 3 \ldots.$$

La restrizione a valori interi di n è notoriamente *necessaria*, perché la dipendenza dagli angoli polari sia *univoca*. - Abbiamo bisogno di soluzioni della (7) che risultino finite per tutti i valori reali non negativi di r. Ora l'equazione (7) ha[3] nel piano r complesso *due* singolarità, per $r = 0$ e $r = \infty$, delle quali la seconda è un "punto di indeterminazione" (punto singolare essenziale) per *tutti* gli integrali, la prima invece no (per nessun integrale). Queste due singolarità costituiscono proprio gli *estremi del nostro intervallo reale.* In un tal caso si vede che la condizione di *finitezza* negli estremi si traduce per la funzione χ in una *condizione* al *contorno.* L'equazione non ha *in generale* nessun integrale che risulti finito in *entrambi* gli estremi, ma un tale integrale esiste solo per certi valori particolari delle costanti che compaiono nell'equazione. Si tratta di determinare questi valori particolari.

La circostanza ora menzionata è il *punto di partenza* dell'intera questione.

Trattiamo prima il punto singolare $r = 0$. La cosidetta *equazione fondamentale risolvente*, che determina il comportamento dell'integrale in questo punto è

$$\rho\,(\rho - 1) + 2\rho - n\,(n + 1) = 0 \tag{8}$$

con le radici

$$\rho_1 = n,\ \rho_2 = -(n + 1). \tag{8'}$$

I due integrali canonici in questo punto corrispondono quindi agli esponenti n e $-(n + 1)$. Di questi, poiché n è non negativo, solo il primo è utilizzabile per noi. Poiché corrisponde agli esponenti *più grandi*, esso sarà rappresentato con una consueta serie di potenze, che comincia con r^n. (L'altro integrale, che non ci interessa, può, a causa della differenza intera tra gli esponenti, contenere un logaritmo). Poiché il punto singolare più vicino sta all'infinito, la suddetta serie di potenze converge uniformemente e costituisce una *trascendente.* Affermiamo:

La *soluzione cercata (a meno di un fattore costante inessenziale)* è *una trascendente determinata univocamente, che in* $r = 0$ *corrisponde all'esponente* n.

Si tratta ora di trovare il comportamento di questa funzione all'*infinito* dell'asse reale positivo. Per ciò semplifichiamo l'equazione (7) mediante la sostituzione

$$\chi = r^\alpha U, \tag{9}$$

dove α sarà scelto in modo tale che il termine con $1/r^2$ sparisca. Per questo α deve avere uno dei due valori $n,\ -(n + 1)$, come si verifica facilmente. L'equazione (7) assume la forma:

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

I *suoi* integrali corrispondono per $r = 0$ agli esponenti 0 e $-2\alpha - 1$. Per il primo valore di α, $\alpha = n$, il *primo*, per il secondo valore di α, $\alpha = -(n + 1)$, il *secondo* di questi integrali è trascendente e porta secondo la (9) alla soluzione *cercata*, che è proprio univoca. Non trascuriamo nulla se ci restringiamo ad *uno* dei due valori di α. Scegliamo

$$\alpha = n. \tag{10}$$

[3]Per la guida nella trattazione dell'equazione (7) sono debitore di moltissimi ringraziamenti a Hermann Weyl. Rimando per le affermazioni nel seguito non dimostrate a L. Schlesinger, Differentialgleichungen (Collana Schubert Nr. 13, Göschen 1900, in particolare Cap. 3 e 5.)

La nostra soluzione corrisponde quindi per $r = 0$ all'esponente 0. I matematici indicano l'equazione (7') come equazione di Laplace. Il tipo generale è

$$U'' + (\delta_0 + \delta_1/r)\,U' + (\varepsilon_0 + \varepsilon_1/r)\,U = 0. \tag{7''}$$

Nel nostro caso le costanti hanno i valori

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

Questo tipo di equazione è relativamente facile da trattare perché la cosidetta trasformazione di Laplace, che in generale dà *ancora* un'equazione del *second'*ordine, *in questo caso* porta ad una del *prim'*ordine, che è risolubile mediante quadrature. Ciò permette una rappresentazione delle soluzioni della (7") mediante integrali in campo complesso. Riporto qui solo il risultato[4]. L'integrale

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

è una soluzione della (7") per un cammino d'integrazione L per il quale

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

Le costanti c_1, c_2,α_1,α_2 hanno i seguenti valori. c_1 e c_2 sono le radici dell'equazione quadratica

$$z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = 0 \tag{14}$$

e

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

Nel caso dell'equazione (7') sarà per le (11) e (10)

$$\begin{gathered} c_1 = +\sqrt{\left(\frac{-2mE}{K^2}\right)},\ c_2 = -\sqrt{\left(\frac{-2mE}{K^2}\right)}; \\ \alpha_1 = \frac{me^2}{\left[K\sqrt{_+ - 2mE}\right]} + n + 1,\ \alpha_2 = -\frac{me^2}{\left[K\sqrt{_+ - 2mE}\right]} + n + 1. \end{gathered} \tag{14''}$$

La rappresentazione integrale (12) non permette soltanto di cogliere il comportamento asintotico del complesso delle soluzioni quando r va all'infinito in modo determinato, ma anche di dare questo comportamento per una soluzione *determinata*, il che è sempre molto più difficile.

[4]Vedi L. Schlesinger, l.c.. La teoria si deve a H. Poincaré e a J. Horn.

Escluderemo per ora il caso in cui α_1 e α_2 siano numeri reali interi. Il caso si verifica, se si verifica, sempre per entrambe le quantità insieme e più precisamente quando e solo quando

$$\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = \text{ numero reale intero.} \tag{15}$$

Assumiamo quindi ora che la (15) non sia soddisfatta.

Il comportamento del complesso delle soluzioni per un modo determinato di andare all'infinito di r - penseremo sempre ad un infinito da valori reali positivi - è quindi[5] caratterizzato dal comportamento di due soluzioni linearmente indipendenti, che si possono ottenere mediante le seguenti *due specializzazioni* del cammino d'integrazione L, e che chiameremo U_1 e U_2. *Entrambe* le volte z viene dall'infinito e vi ritorna per lo stesso cammino, e in una direzione tale che

$$\lim_{z=\infty} e^{zr} = 0, \tag{16}$$

cioè la parte reale di zr dev'essere infinita negativa. In tal modo la condizione (13) è soddisfatta. In *un* caso (soluzione U_1) si girerà una volta attorno al punto c_1, nell'*altro* caso (soluzione U_2) attorno al punto c_2.

Queste due soluzioni sono rappresentate *asintoticamente* (nel senso di Poincaré) per valori reali positivi molto grandi di r da

$$\begin{aligned} U_1 &\approx e^{c_1 r} \cdot r^{-\alpha_1} \cdot (-1)^{\alpha_1} \cdot \left(e^{2\pi i \alpha_1} - 1\right) \Gamma\left(\alpha_1\right) \left(c_1 - c_2\right)^{\alpha_2 - 1}, \\ U_2 &\approx e^{c_2 r} \cdot r^{-\alpha_2} \cdot (-1)^{\alpha_2} \cdot \left(e^{2\pi i \alpha_2} - 1\right) \Gamma\left(\alpha_2\right) \left(c_2 - c_1\right)^{\alpha_1 - 1}, \end{aligned} \tag{17}$$

ove ci accontentiamo del primo termine dell'intera serie asintotica di potenze di r intere negative.

Dobbiamo ora distinguere i due casi $E > 0$, $E < 0$.

1. $\underline{\mathbf{E > 0}}$ Notiamo prima di tutto che in questo caso il non verificarsi della (15) è eo ipso garantito, perché questa quantità è immaginaria pura. Inoltre secondo la (14") anche c_1 e c_2 sono immaginari puri. Le funzioni esponenziali nella (17) sono quindi, poiché r è reale, funzioni periodiche finite. I valori di α_1 e di α_2 secondo la (14") mostrano che U_1 e U_2 vanno a zero *entrambe* come r^{-n-1}. La *stessa cosa deve valere per* la *nostra intera soluzione trascendente* U, il cui comportamento cerchiamo, *perché essa si può sempre costruire per combinazione lineare di* U_1 e U_2. Inoltre la (9) tenendo conto della (10) mostra che la funzione χ, cioè l'intera soluzione trascendente dell'equazione *originariamente considerata* (7), va sempre a zero come $1/r$, poiché essa deriva da U per moltiplicazione per r^n. Possiamo quindi affermare:

L'equazione differenziale di Eulero (5) del nostro problema variazionale ha soluzioni per ogni E positivo, che sono a un sol valore finite e continue sull'intero spazio e che all'infinito vanno a zero come $1/r$ *con oscillazioni costanti.* - Si dovrà ancora parlare della condizione di superficie (6).

2. $\underline{\mathbf{E < 0}}$. In questo caso la possibilità (15) non è *eo ipso* esclusa, quindi ci atteniamo per il momento alla sua predetta esclusione. Allora U_1 secondo la (14")

[5] Quando la (15) è soddisfatta almeno uno dei due cammini d'integrazione descritti nel testo non è utilizzabile, poiché produce un risultato nullo.

e la (17) cresce oltre ogni limite per $r = \infty$, mentre U_2 si annulla *esponenzialmente.* La nostra trascendente (e lo stesso vale per χ) resterà finita quando e solo quando Uè identica ad U_2 a meno di un fattore numerico. Ma *questo non succede.* Lo si riconosce così: si scelga nella (12) per il cammino d'integrazione L un cammino chiuso che circondi *entrambi* i punti c_1 e c_2, cammino che per l'interezza della somma $\alpha_1+\alpha_2$ è *realmente* un cammino *chiuso* sulla superficie riemanniana dell'integrando, dunque eo ipso soddisfa la condizione (13), cosicché si può dimostrare facilmente che l'integrale (12) rappresenta la nostra trascendente U. Esso si può infatti sviluppare in una serie di potenze positive di r, che converge sempre per r sufficientemente piccolo, perciò soddisfa l'equazione differenziale (7'), quindi deve coincidere con quella di U. Allora: Uè rappresentato dalla (12), quando Lè un cammino chiuso attorno ad entrambi i punti c_1 e c_2. Questo cammino chiuso si può deformare in modo che risulti costruito per *combinazione additiva* dei due cammini d'integrazione che corrispondono a U_1 e U_2, e in particolare *con fattori non nulli*, cioè 1 e $\exp 2\pi i\alpha_1$. Pertanto U non può coincidere con U_2, ma deve contenere anche U_1. C.v.d..

La nostra trascendente U, che sola interviene nelle soluzioni della (7') per la soluzione del problema, con le assunzioni fatte *non* rimane finita per r grandi. - Con riserva della ricerca della *completezza*, cioè della prova che il nostro procedimento fa trovare *tutte* le soluzioni del problema linearmente indipendenti, possiamo quindi affermare:

Per E negativi, che non soddisfano la *condizione* (15), il nostro problema variazionale non ammette soluzione.

Dobbiamo ora studiare solo quell'insieme discreto di valori di E negativi che *soddisfano* la *condizione* (15). Allora α_1 ed α_2 sono entrambi interi. Dei due cammini di integrazione, che ci hanno prodotto prima il sistema fondamentale U_1, U_2, il primo deve essere sicuramente mutato, per dar luogo a un risultato non nullo. Poiché $\alpha_1 - 1$ è sicuramente positivo, , il punto c_1 non è né un punto di diramazione né un polo dell'integrando, ma un normale punto di zero. Anche c_2 può essere regolare, quando cioè anche $\alpha_2 - 1$ non è negativo. In *ogni* caso si possono facilmente dare due cammini di integrazione adatti e l'integrazione si può ricondurre a quella in forma chiusa di funzioni note, di modo che si può completamente cogliere il comportamento delle soluzioni.

Sia infatti

$$\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = 1;\ l = 1, 2, 3, 4 \ldots \tag{15'}$$

Allora secondo la (14")

$$\alpha_1 - 1 = l + n, \alpha_2 - 1 = -l + n. \tag{14"'}$$

Si hanno ora da distinguere i due casi $l \leq n$ e $l > n$. Sia

a) $l \leq n$. Allora c_1 e c_2 perdono ogni carattere singolare, e acquistano la capacità di fungere da punto iniziale o finale del cammino d'integrazione per soddisfare la condizione (13). Un terzo punto adatto per questo è l'infinito reale negativo. Ogni cammino tra due di questi tre punti produce una soluzione, e di queste tre soluzioni due sono linearmente indipendenti, come si verifica facilmente, quando si calcoli l'integrale in forma chiusa. In particolare l'*intera funzione trascendente* sarà data mediante il cammino d'integrazione tra c_1 e c_2. Che *questo* integrale rimanga regolare per $r = 0$ lo si riconosce immediatamente, senza calcolarlo. Osservo questo, perché il calcolo effettivo è piuttosto adatto a nascondere questa circostanza. Di contro *esso* mostra che l'integrale per r positivo infinitamente grande cresce oltre ogni limite. Resta *finito* per grandi r uno dei due *altri* integrali, ma quello che è infinito per $r = 0$.

Nel caso $l \leq n$ non otteniamo quindi *nessuna* soluzione.

b) $l > n$. Allora secondo la (14"') c_1 è un punto di zero, c_2 un polo almeno del prim'ordine dell'integrando. Si possono dare quindi due integrali indipendenti: quello lungo il cammino che da $z = -\infty$, evitando per precauzione il polo, porta al punto di zero; l'altro attraverso il *residuo* nel polo. *Quest'ultimo* è la trascendente. Daremo il suo valore calcolato, moltiplicato per r^n, di modo che otteniamo secondo le (9) e (10) la soluzione χ dell'equazione (7) considerata originariamente. (La costante moltiplicativa irrilevante è aggiustata liberamente). Si trova

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

Si riconosce che questa è veramente una soluzione utilizzabile, poiché essa resta finita per tutti gli r reali non negativi. Inoltre mediante il suo andare a zero esponenzialmente all'infinito la condizione di superficie (8) è garantita. Riassumiamo i risultati per E negativo:

Per E negativo il nostro problema variazionale ha soluzione quando e solo quando E soddisfa la condizione (15). Al numero intero n, che dà l'ordine della funzione sferica che compare nella soluzione, si possono dare sempre solo valori minori di l (di essi sempre almeno uno è disponibile). La parte della soluzione dipendente da r è data dalla (18).

Contando le costanti nelle funzioni sferiche (notoriamente $2n+1$) si trova inoltre:

La soluzione trovata contiene per una combinazione (l, n) consentita $2n + 1$ costanti arbitrarie; per un dato valore di l quindi l^2 costanti arbitrarie.

Abbiamo con questo confermato nelle linee essenziali le affermazioni fatte all'inizio, ma restano tuttavia delle lacune.

In primo luogo la prova della completezza del sistema *complessivo* di autofunzioni trovato. Di ciò non mi occuperò in questa Nota. Secondo ulteriori esperienze si può supporre che non abbiamo tralasciato nessun autovalore.

In secondo luogo bisogna ricordare che le autofunzioni trovate per E positivo non risolvono senz'altro il problema variazionale nella forma che è stata data all'inizio, poiché esse vanno a zero all'infinito solo come $1/r$, e $\partial\psi/\partial r$ va a zero su una sfera grande solo come $1/r^2$. L'integrale di superficie (6) risulta quindi proprio dell'ordine di $\delta\psi$ all'infinito. Se si vuole quindi davvero tenere lo spettro continuo, si deve aggiungere al *problema* una condizione: che $\delta\psi$ si annulli all'infinito, o almeno che debba tendere ad un valore costante, indipendente dalla direzione nella quale si va all'infinito spaziale; in quest'ultimo caso le funzioni sferiche portano all'annullarsi dell'integrale di superficie.

§2. La condizione (15) dà

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

Si hanno quindi i ben noti livelli d'energia di Bohr, che corrispondono ai termini di Balmer, quando si attribuisca alla costante K, che dobbiamo introdurre nella (2) per ragioni dimensionali, il valore

$$K = \frac{h}{2\pi}. \tag{20}$$

Allora risulta proprio

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

Il nostro l è il numero quantico principale. $n + 1$ è analogo al numero quantico azimutale; l'ulteriore suddivisione di questo numero con la determinazione più precisa delle funzioni sferiche si può porre in analogia con la suddivisione del numero quantico azimutale in un quanto "equatoriale" e in uno "polare". Questi numeri determinano *qui* il sistema delle linee nodali sulla sfera. Anche il "numero quantico radiale", $l - n - 1$, determina proprio il numero di "sfere nodali", poiché ci si persuade facilmente che la funzione $f(x)$ nella (18) ha proprio $l - n - 1$ radici reali. - I valori di E positivi corrispondono al continuo delle orbite iperboliche, alle quali si può assegnare in un certo senso il numero quantico ∞. Ciò corrisponde al fatto che, come abbiamo visto, le funzioni delle soluzioni corrispondenti si estendono verso l'infinito oscillando *costantemente*.

È interessante che la regione entro la quale le funzioni (18) sono sensibilmente diverse da zero, ed entro la quale avvengono le loro oscillazioni, è sempre dell'*ordine di grandezza generale* dell'asse maggiore della corrispondente ellisse. Il fattore, moltiplicato per il quale il raggio vettore compare come argomento della funzione f priva di costanti è - evidentemente - il reciproco di una lunghezza, e questa lunghezza è

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

dove a_l è il semiasse dell'orbita ellittica l-esima. (Le equazioni derivano dalla (19) assieme alla nota condizione $E_l = -e^2/(2a_l)$). La quantità (21) dà l'ordine di grandezza della regione delle radici per l e n numeri piccoli; allora si può assumere che le radici di $f(x)$ abbiano ordine di grandezza uno. Naturalmente ciò non accade più quando i coefficienti del polinomio siano numeri grandi. Non posso ora addentrarmi in una stima più precisa delle radici, ma credo che l'affermazione precedente sarà sostanzialmente confermata.

§3. È evidentemente assai naturale associare la funzione ψ a *un processo di oscillazione* nell'atomo, che gli si adatta in maggior misura della oggi assai dubitata realtà delle traiettorie elettroniche. Avevo originariamente l'intenzione di fondare la nuova forma della prescrizione quantica in questo modo più intuitivo, ma ho presentato poi la forma matematica neutrale di cui sopra, perché essa fa risaltare l'essenziale in modo più chiaro. E l'essenziale mi pare sia che nella prescrizione quantica non si abbia più la misteriosa "condizione di interezza", ma che questa sia per così dire conseguenza di un ulteriore passo: essa si fonda sulla finitezza e sull'univocità di una certa funzione spaziale.

Non posso ancora inoltrarmi nella discussione delle possibilità di rappresentazione riguardo a questo processo di oscillazione, prima che casi abbastanza complicati siano trattati con successo con la nuova idea. Non è certo che questi nei loro risultati siano una pura copia della consueta teoria quantistica. Per esempio il problema di Keplero relativistico, quando lo si tratta esattamente secondo la prescrizione data all'inizio, porta stranamente a quanti *frazionari seminteri* (quanto radiale e azimutale).

Tuttavia siano permesse qui alcune osservazioni sul processo di oscillazione. Tra l'altro non posso non menzionare che io devo ringraziare per lo spunto a queste riflessioni in primo luogo la tesi geniale di Louis de Broglie[6] e le considerazioni sull'andamento spaziale di quelle "onde di fase", riguardo alle quali egli ha dimostrato che, se contate lungo la traiettoria, se ne ha sempre un *numero intero* per un periodo o quasiperiodo dell'elettrone. La differenza principale sta nel fatto che de Broglie pensa ad onde progressive, mentre noi, quando attribuiamo alle nostre formule il significato di un processo di oscillazione, siamo condotti a oscillazioni proprie stazionarie. Ho mostrato da poco[7] che si può fondare la teoria di Einstein dei gas sulla considerazione di tali oscillazioni proprie stazionarie, per le quali si supponga la legge di dispersione delle onde di fase di de Broglie. La precedente trattazione per l'atomo si potrebbe considerare come generalizzazione di alcune riflessioni sul modello dei gas.

Se si assume che le singole funzioni (18), moltiplicate per un'armonica sferica di ordine n, descrivano il processo di oscillazione propria, allora la quantità E deve avere qualche cosa a che fare con la *frequenza* del processo considerato. Ora è noto che nei problemi di oscillazione il "parametro" (di solito chiamato λ) è proporzionale al *quadrato* della frequenza. Ma in primo luogo una tale ipotesi nel caso presente porterebbe per valori di E *negativi* a frequenze *immaginarie*, in secondo luogo al teorico dei quanti l'intuito dice che l'energia dev'essere proporzionale alla frequenza e non al suo quadrato.

La contraddizione si risolve nel modo seguente. Per il "parametro" E dell'equazione variazionale (5) non è fissato per ora *nessun livello di zero naturale*, in particolare perché la funzione incognita ψ, oltre che per E appare moltiplicata per una funzione di r che , per la corrispondente variazione del livello di zero di E, può essere variata di una costante. Di conseguenza l'"aspettativa dei teorici delle oscillazioni" si deve correggere così, che ci si aspetta che non E di per sé - come l'abbiamo chiamato e come continueremo a chiamarlo - ma E accresciuto di una certa costante sia proporzionale al quadrato della frequenza. Sia ora questa costante *assai grande* rispetto a tutti i possibili valori di E [che sono fissati dalla (15)]. Allora in primo luogo le frequenze sono reali, e in secondo luogo i nostri valori di E, che corrispondono solo a relativamente piccole *separazioni* in frequenza, sono di fatto con grande approssimazione proporzionali a queste separazioni. Questo è tutto quello che il "naturale intuito" dei teorici dei quanti può pretendere, fin tanto che il livello di zero dell'*energia* non è fissato. L'idea che la frequenza del processo oscillatorio sia data all'incirca da

$$\nu = C'\sqrt{C+E} = C'\sqrt{C} + C'E/2\sqrt{C} + \dots \tag{22}$$

dove C è una costante assai grande rispetto a tutti gli E, ha tuttavia un'altra assai notevole proprietà. *Essa permette una comprensione della regola delle frequenze di*

[6]L. de Broglie, Ann. de Physique (10) **3**, 22, 1925 (Thèses, Paris 1924)

[7]Appare tra poco su Physik. Zeitschr.

Bohr. Secondo quest'ultima le *frequenze di emissione* sono proporzionali alle *differenze di E*, e quindi per la (22) anche alle differenze tra le frequenze proprie ν di quell'ipotetico processo oscillatorio. E inoltre le frequenze proprie sono tutte assai grandi rispetto alle frequenze di emissione, sono quasi accordate tra loro. Le frequenze di emissione appaiono allora in sostanza come "suoni di battimento" bassi delle oscillazioni proprie stesse che avvengono con frequenza assai più alta. Che durante il passaggio dell'energia da una ad un'altra oscillazione normale *qualcosa* - intendo l'onda luminosa - appaia, che abbia come *frequenza* quella *differenza* di frequenze, è assai comprensibile; è necessario solo immaginare che l'onda luminosa sia accoppiata causalmente con i *battimenti* che necessariamente si verificano in ogni punto dello spazio durante la transizione, e che la frequenza della luce sia determinata dal numero di volte al secondo con il quale si ripete il massimo d'intensità del processo di battimento.

Si possono sollevare dubbi, poiché questa conclusione si fonda sulla relazione (22) nella sua forma *approssimata* (mediante sviluppo della radice quadrata), per cui la regola delle frequenze di Bohr assume apparentemente il carattere di una formula di approssimazione. Ciò è solo apparente, ed è completamente evitato quando si sviluppi la teoria *relativistica*, mediante la quale è veramente consentita una comprensione più profonda. La grande costante additiva C in modo naturale si identifica strettamente con l'energia di riposo mc^2 dell'elettrone. Anche l'apparentemente *ripetuta* e *indipendente* introduzione della costante h [quella che è stata introdotta mediante la (20)] nella regola delle frequenze è chiarita o evitata mediante la teoria relativistica. Ma purtroppo il suo sviluppo rigoroso è provvisorio per certe difficoltà prima ricordate.

Non è necessario rilevare quanto più simpatica sarebbe l'idea che in una transizione quantica l'energia passi da un modo di oscillazione ad un altro, dell'idea dell'elettrone che salta. La variazione del modo di oscillare si può seguire con continuità nello spazio e nel tempo, essa può ben durare a piacimento, come secondo l'esperienza (esperimento dei raggi canale di W. Wien) dura il processo di emissione: e tuttavia accade che, se durante queste transizioni l'atomo è esposto per un tempo relativamente corto ad un campo elettrico, le frequenze proprie cambiano, parimenti risultano cambiate le frequenze di battimento, e questo proprio fin tanto che il campo agisce. Questi fatti sperimentalmente accertati opponevano finora alla comprensione le più grandi difficoltà, si veda per esempio il noto tentativo di soluzione di Bohr-Kramers-Slater.

D'altra parte, nella gioia per il fatto che l'uomo si avvicini a tutte queste cose, non si può dimenticare che l'idea che l'atomo oscilli, quando non irraggia, di volta in volta nella forma di *una* oscillazione propria, che quest'idea, dico, si discosta assai dall'immagine *naturale* di un sistema oscillante. È noto infatti che un sistema macroscopico non si comporta così, ma mostra un potpourri delle sue oscillazioni proprie. Ma non si può decidere prematuramente la propria opinione su questo punto. Anche un potpourri di frequenze proprie nel singolo atomo non andrebbe escluso, purché non compaiano altre frequenze di battimento che quelle della cui emissione l'atomo secondo l'esperienza è capace *in date circostanze.* Inoltre nessun esperimento contraddice la possibile emissione simultanea di più d'una di queste righe spettrali da parte dello stesso atomo. Si può ben pensare che solo nello stato fondamentale (e in modo approssimato in certi stati "metastabili") l'atomo oscilli con *una* frequenza propria e proprio per questo *non* irraggi, perché non si ha alcun battimento. L'*eccitazione* consisterebbe in una attivazione simultanea di una o più ulteriori frequenze proprie, per cui si verificano battimenti, che provocano l'emissione di luce.

In ogni caso penso che le autofunzioni che appartengono ad una *stessa* frequenza siano tutte eccitate simultaneamente. La molteplicità degli autovalori corrisponde infatti nel linguaggio della teoria precedente alla *degenerazione*. La riduzione della quantizzazione di un sistema degenere potrebbe corrispondere all'arbitraria ripartizione dell'energia tra le autofunzioni che appartengono ad *un* autovalore.

Aggiunta alla correzione il 28 II 1926.

Nel caso della meccanica classica di sistemi conservativi il procedimento variazionale si può formulare meglio di come mostrato all'inizio, senza riferirsi allo scopo all'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton. Siano $T(q,p)$ l'energia cinetica in funzione delle coordinate e dell'impulso, V l'energia potenziale, $d\tau$ l'elemento di volume dello spazio delle configurazioni "misurato razionalmente", cioè non semplicemente il prodotto $dq_1 dq_2 \ldots dq_n$, ma questo diviso per la radice quadrata del discriminante della forma quadratica $T(q,p)$. (Vedi Gibbs, Statistische Mechanik.) Allora ψ dovrà rendere *stazionario* l'"integrale hamiltoniano"

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

sotto la *condizione aggiuntiva normalizzante*

$$\int \psi^2 d\tau = 1. \tag{24}$$

Gli *autovalori* di questo problema variazionale sono notoriamente i *valori stazionari* dell'integrale (23) e forniscono secondo la nostra tesi i *livelli quantici dell'energia*.

Riguardo alla (14") si osservi che nella quantità α_2 si ha essenzialmente la nota espressione $-B/A^{1/2} + C^{1/2}$ di Sommerfeld (vedi "Atombau", IV ed., pag. 775).

Zürich, Physikalische Institut der Universität.

(ricevuto il 27 gennaio 1926.)