

3. Quantizzazione come problema agli autovalori; di E. Schrödinger*

(Prima comunicazione.)

§ 1. In questa comunicazione vorrei prima mostrare, nel caso più semplice dell'atomo di idrogeno (non relativistico e imperturbato), che la solita prescrizione di quantizzazione può essere sostituita da un altro requisito in cui non ricorre più alcuna parola riguardante “numeri interi”. Piuttosto, l'interrezza¹ emerge nello stesso modo naturale come, per esempio, l'interrezza del *numero di nodi* di una corda vibrante. La nuova interpretazione è generalizzabile e tocca, come credo, molto profondamente la vera essenza della prescrizione di quantizzazione.

La forma usuale di quest'ultima è legata all'equazione alle derivate parziali hamiltoniana:

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

Si cerca una soluzione di questa equazione che appaia come una *somma* di funzioni, ciascuna di una sola delle variabili indipendenti q .

Introduciamo ora al posto di S una nuova funzione incognita ψ in modo tale che ψ appaia come un opportuno *prodotto* di funzioni delle singole coordinate. Cioè, stabiliamo:

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

La costante K deve essere introdotta per ragioni dimensionali e ha la dimensione di una *azione*. Così si ottiene:

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

Noi *non* cerchiamo ora una soluzione dell'equazione (1'), ma stabiliamo il seguente requisito. Trascurando la variabilità delle masse, o considerandola almeno fintanto che si tratti del problema del singolo elettrone, l'equazione (1') può sempre essere ricondotta ad una forma quadratica per ψ e le sue derivate prime = 0. Cerchiamo tali funzioni ψ reali, monodrome nell'intero spazio delle configurazioni, finite e due volte differenziabili in modo continuo, che *estremizzino* l'integrale, esteso su tutto lo spazio delle configurazioni, della suddetta forma quadratica²). *Con questo*

*Titolo originale: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. Pubblicato in: *Annalen der Physik* 79 (1926): 361-376. Tradotto da Oliver F. Piattella. Posta elettronica: oliver.piattella@cosmo-ufes.org

¹**Nota del traduttore:** Ho tradotto qui *Ganzzahligkeit* come “interrezza”, che significa “la proprietà di un numero di essere intero”.

²Non mi sfugge il fatto che questa formulazione non sia completamente prima di ambiguità.

problema variazionale sostituiamo le condizioni di quantizzazione.

Prima di tutto, considereremo per H la funzione hamiltoniana del moto kepleriano e mostreremo che il requisito stabilito sopra può essere soddisfatto per *tutti* valori positivi, ma solo per un insieme discreto di valori negativi, di E . Cioè, il problema variazionale menzionato ha uno spettro discreto e uno continuo di autovalori. Lo spettro discreto corrisponde ai termini di Balmer, mentre quello continuo corrisponde alle energie delle orbite iperboliche. Affinché esista un accordo numerico, a K deve essere attribuito il valore $h/2\pi$.

Poiché per l'impostazione delle equazioni variazionali la scelta delle coordinate non ha importanza, scegliamo quelle cartesiane ortogonali. Quindi, nel nostro caso, (1') diventa (e , m sono la carica e la massa dell'elettrone):

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

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

E il nostro problema variazionale diventa:

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

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio. Da qui si trova, secondo la solita procedura:

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

Quindi, in primo luogo, dev'essere che

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

e, in secondo luogo, l'integrale esteso sulla superficie chiusa infinitamente lontana dev'essere

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

(Risulterà che a causa di quest'ultima condizione dovremo supplire il nostro problema variazionale con una richiesta aggiuntiva sul comportamento di $\delta\psi$ all'infinito, in modo che anche lo spettro *continuo* menzionato sopra esista effettivamente. Ma, discuteremo di questo più avanti.)

La soluzione della (5) può essere elaborata (*per esempio*) in coordinate polari spaziali r, ϑ, φ , impostando ψ come *prodotto* di una funzione di r , una funzione di ϑ e una funzione di φ . Il metodo è ampiamente conosciuto. Per la dipendenza dagli angoli polari risulta una *armonica sferica*,³ mentre per la dipendenza

³**Nota del traduttore:** in tedesco, *Kugelflächenfunktion*. Letteralmente, "funzione di superficie sferica".

da r — vogliamo chiamare χ la sua funzione — si ottiene facilmente l'equazione differenziale:

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

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

La restrizione di n ai numeri interi è notoriamente *necessaria*, affinché la dipendenza dagli angoli polari sia *univoca*. — Abbiamo bisogno di soluzioni della (7) che rimangano finite per tutti i valori reali, non negativi, di r . Ora, l'equazione (7) ha⁴ nel piano complesso di r *due* singolarità, in $r = 0$ e $r = \infty$, delle quali la seconda è un “punto singolare irregolare”⁵ (una singolarità essenziale)⁶ di *tutti* gli integrali,⁷ mentre il primo non lo è (per nessun integrale). Entrambe queste singolarità formano gli *estremi del nostro intervallo reale*. Ora, in tal caso si sa che il requisito di *finitezza* per la funzione χ nei punti estremi equivale a una *condizione al contorno*. L'equazione non ha *in generale* alcun integrale che in *entrambi* i punti estremi rimanga finita, ma un tale integrale esiste solo per certi valori specifici delle costanti che appaiono nell'equazione. È necessario determinare questi valori specifici.

Il fatto appena sottolineato è il punto *saliente* dell'intera indagine.

Consideriamo prima il punto singolare $r = 0$. La cosiddetta *equazione caratteristica*,⁸ che determina il comportamento dell'integrale in questo punto, è:⁹

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

con radici:

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

Quindi, I due integrali canonici scalano in questo punto con esponenti n e $-(n + 1)$. Siccome n è non negativo, solo il primo integrale ci è utile. Poiché scala con l'esponente *più grande*, l'integrale è rappresentato da una normale serie di

⁴Per avermi indicato come trattare l'equazione (7), devo la massima gratitudine a Hermann Weyl. Per le affermazioni che non saranno dimostrate in seguito, rimando il lettore a L. Schlesinger, Equazioni differenziali (Collezione Schubert Nr. 13, Göschen, 1900, specialmente i capitoli 3 e 5).

⁵**Nota del traduttore:** in tedesco, *Stelle der Unbestimmtheit*. Letteralmente “luogo dell'indefinitezza”.

⁶**Nota del traduttore:** in tedesco, *wesentlich singuläre Stelle*. Letteralmente, “posizione singolare essenziale”

⁷**Nota del traduttore:** “integrale”, qui e nel seguito, sta per “soluzione dell'equazione differenziale” (che, in effetti, è un integrale).

⁸**Nota del traduttore:** nota anche come “equazione indiciale”. In tedesco, *determinierende Fundamentalgleichung*, letteralmente “equazione determinante fondamentale”.

⁹**Nota del traduttore:** per trovare l'equazione (8) si postula una serie di potenze:

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

con $c_0 \neq 0$ e la si sostituisce nell'equazione (7). Il coefficiente della potenza più bassa di r è l'equazione caratteristica. Questo è generalmente noto come metodo di Frobenius.

potenze che inizia con r^n . (L'altro integrale, che non ci interessa, può contenere un logaritmo, a causa della differenza intera tra gli esponenti.) Dato che il punto singolare successivo si trova solo all'infinito, la serie di potenze menzionata converge uniformemente¹⁰ e rappresenta una funzione *intera trascendentale*.¹¹ Stabiliamo così:

La soluzione cercata è (a parte un fattore costante irrilevante) una funzione monodroma, intera trascendentale, che a $r = 0$ scala con esponente n .

Ora, la questione è investigare il comportamento di questa funzione all'*infinito* dell'asse reale positivo. A tal fine, semplifichiamo l'equazione (7) mediante la sostituzione

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

in cui α si sceglie in modo che il termine con $1/r^2$ venga cancellato. A tal fine, α deve assumere uno dei due valori n , $-(n+1)$, come si verifica facilmente. L'equazione (7) assume quindi la forma

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

I suoi integrali scalano, in $r = 0$, con esponenti 0 e $-2\alpha - 1$.¹² Per il primo valore di α , $\alpha = n$, è il *primo* di questi integrali, per il secondo valore di α , $\alpha = -(n+1)$, è il *secondo* una funzione intera trascendentale e conduce tramite la (9) alla soluzione *cercata*, che è certamente monodroma. Pertanto, non perdiamo nulla se ci limitiamo a *uno* dei due valori di α . Noi scegliamo

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

La nostra soluzione U va quindi a $r = 0$ con esponente 0. I matematici si riferiscono all'equazione (7') come equazione di Laplace. La forma generale è

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

Nel nostro caso, le costanti hanno i valori

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

Questo tipo di equazione è relativamente facile da gestire per *il fatto* che la cosiddetta trasformata di Laplace, che in generale restituisce *nuovamente* un'equazione del *secondo* ordine, conduce *qui* a un'equazione del primo ordine, che è risolvibile per quadratura. Ciò consente una rappresentazione della soluzione della (7'') anche attraverso integrali nel piano complesso. Cito qui solo il risultato finale.¹³ L'integrale¹⁴

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

¹⁰**Nota del traduttore:** in tedesco, *beständig konvergieren*.

¹¹**Nota del traduttore:** la funzione è "intera" perché non ha singolarità, tranne quella all'infinito, ed è "trascendentale" perché non è un polinomio.

¹²**Nota del traduttore:** per vedere questo, si calcola di nuovo l'equazione caratteristica.

¹³cf. L. Schlesinger, loc. cit. Si deve la teoria a H. Poincaré e J. Horn.

¹⁴**Nota del traduttore:** metto in appendice la derivazione dell'equazione (12).

è una soluzione della (7'') per un cammino di integrazione L per cui

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

Le costanti $c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2$ hanno i seguenti valori. c_1 e c_2 sono le radici dell'equazione quadratica:

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

e

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

Nel caso dell'equazione (7') si ha dunque, in accordo con la (11) e la (10)

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

La rappresentazione integrale (12) permette non solo di controllare il comportamento asintotico della soluzione generale¹⁵ quando r va all'infinito in un certo modo, ma anche per stabilire questo comportamento per una soluzione *specificata*, il che è sempre molto più difficile.

Vogliamo ora, prima di tutto, *escludere* il caso in cui α_1 e α_2 sono numeri interi reali. Quando ciò accade, avviene sempre contemporaneamente per entrambe le due grandezze e proprio nel caso, e solo nel caso, in cui

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

Pertanto, supponiamo che la (15) non sia soddisfatta.

Il comportamento della soluzione generale per r che va all'infinito in un certo modo — vogliamo sempre pensare a r che va all'infinito reale e positivo — è allora¹⁶) caratterizzato dal comportamento delle due soluzioni linearmente indipendenti, che vogliamo chiamare U_1 e U_2 , che si ottengono tramite le seguenti *due specificazioni* del percorso di integrazione L . Sia, per *entrambi* i casi, z proveniente dall'infinito e torni là sullo stesso percorso, e in una direzione tale per cui

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

cioè la parte reale di zr deve diventare infinita negativa. Con questa condizione la (13) è soddisfatta. *Nel mezzo*, venga circolato in *un* caso (soluzione U_1) il punto c_1 , mentre nell'*altro* caso (soluzione U_2) il punto c_2 , ciascuno una volta.

¹⁵**Nota del traduttore:** ho utilizzato la terminologia “soluzione generale” per la traduzione del tedesco *Gesamtheit von Lösungen*, che si traduce letteralmente come “totalità delle soluzioni”.

¹⁶Quando la (15) è soddisfatta, almeno uno dei due percorsi di integrazione descritti nel testo diventa inutilizzabile, in quanto fornisce zero come risultato.

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

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

dove ci accontentiamo qui del primo termine della serie asintotica, che continua con potenze intere negative di r .

Dobbiamo ora distinguere i due casi $E \geq 0$.

Per primo, sia

1. $E > 0$. Notiamo innanzitutto che in questo caso la (15) non è soddisfatta poiché questa quantità è puramente immaginaria. Inoltre, secondo la (14''), anche c_1 e c_2 diventano puramente immaginari. Le funzioni esponenziali nella (17) sono quindi, essendo r reale, funzioni periodiche finite. I valori di α_1 e α_2 mostrano, secondo la (14''), che U_1 e U_2 vanno *entrambe* a zero come r^{-n-1} . *Lo stesso deve valere anche per la nostra soluzione intera trascendentale U* , della quale stiamo cercando il comportamento, *poiché essa può sempre essere costruita come una combinazione lineare di U_1 e U_2* . Inoltre, la (9) mostra, considerando la (10), che la funzione χ , cioè la soluzione intera trascendentale dell'equazione *originale* (7), va a sempre ancora a zero, ma come $1/r$, poiché si ottiene da U moltiplicando per r^n . Possiamo quindi affermare:

L'equazione differenziale euleriana (5) del nostro problema variazionale ha per ogni E positivo soluzioni monodrome sull'intero spazio, finite, continue e che vanno a zero all'infinito come $1/r$ con oscillazioni costanti. — Si dovrà ancora discutere della condizione di superficie (6).

2. $E < 0$. In questo caso la condizione (15) non è *eo ipso* esclusa, ma per il momento consideriamola violata, come stabilito. Quindi, secondo la (14'') e la (17), U_1 cresce illimitatamente per $r = \infty$, mentre U_2 va a zero *esponenzialmente*. La nostra funzione intera trascendentale U (e lo stesso vale per χ) rimarrà quindi finita se e solo se U è identica a U_2 , a meno di un fattore numerico. *Tuttavia, questo non succede.* Uno se ne rende conto così: scegliendo nella (12), come contorno di integrazione L , un circuito *chiuso* attorno a *entrambi* i punti c_1 e c_2 (a causa del fatto che la *somma* $\alpha_1 + \alpha_2$ è un numero intero, tale contorno è quindi *veramente chiuso* sulla superficie di Riemann dell'integrando), soddisfacendo proprio la condizione (13) si può facilmente mostrare che l'integrale (12) rappresenta quindi *la nostra funzione intera trascendentale U* . Cioè, l'integrale (12) può essere sviluppato in una serie di potenze positive di r , che converge sempre per valori sufficientemente piccoli di r , quindi soddisfa l'equazione differenziale (7'), e quindi la serie di potenze deve coincidere con quella di U . Quindi: U è rappresentata dalla (12) quando L è un contorno chiuso attorno entrambi i punti c_1 e c_2 . Tuttavia, questo contorno chiuso può essere distorto in modo che appaia come la *combinazione additiva* dei due percorsi di integrazione precedentemente considerati, quelli relativi a U_1 e U_2 , e con fattori non nulli, per esempio 1 e $e^{2\pi i \alpha_1}$. QED¹⁷

Allora, la nostra funzione intera trascendentale U , che è l'unica soluzione possibile del problema variazionale tra quelle della (7'), *non* rimane finita per r grandi,

¹⁷**Nota del traduttore:** in tedesco, *w.z.b.w.*: *Was zu beweisen war*, cioè "ciò che era da dimostrarsi".

secondo le assunzioni fatte. — Con riserva sull'indagine sulla *completezza*, cioè sulla prova che il nostro procedimento permette di trovare *tutte* le soluzioni linearmente indipendenti, possiamo quindi affermare:

Per quei valori negativi di E che non soddisfano la condizione (15), il nostro problema variazionale non ha soluzione.

Dobbiamo ora esaminare solo quell'insieme discreto di valori negativi di E che soddisfano la condizione (15). α_1 e α_2 sono quindi entrambi interi. Dei due percorsi di integrazione che ci hanno precedentemente dato il sistema fondamentale U_1, U_2 , il primo deve certamente essere modificato in modo da produrre qualcosa che non sia zero. Siccome $\alpha_1 - 1$ è certamente positivo, il punto c_1 non è quindi né un punto di diramazione né un polo dell'integrando, ma uno zero ordinario. Anche il punto c_2 può diventare regolare, se anche $\alpha_2 - 1$ non è negativo. Tuttavia, in *ogni* caso si possono agevolmente fornire due opportuni percorsi di integrazione e l'integrazione lungo di essi può essere effettuata anche in forma chiusa, tramite funzioni note, in modo che il comportamento delle soluzioni sia completamente controllato.

Infatti, sia

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

Quindi, secondo la (14'')

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

Bisogna ora distinguere i due casi $l \leq n$ e $l > n$. Per cominciare, sia

a) $l \leq n$. Dunque c_2 e c_1 perdono qualsiasi carattere singolare, ma diventano idonei a servire come punto iniziale o finale del percorso di integrazione, al fine di soddisfare la condizione (13). Un terzo punto adatto a questo scopo è l'infinito reale negativo. Qualsiasi percorso tra due di questi tre punti fornisce una soluzione, e queste tre soluzioni sono a due a due linearmente indipendenti, come si verifica facilmente calcolando l'integrale in forma chiusa. In particolare, la *soluzione intera trascendentale* viene si ottiene attraverso il percorso di integrazione da c_1 a c_2 . Quindi, si capisce senza calcolarlo, *questo* integrale rimane regolare per $r = 0$. Lo sottolineo perché è piuttosto probabile che il calcolo effettivo nasconda questo fatto. D'altra parte, *il calcolo effettivo* mostra che l'integrale cresce oltre ogni limite per r infinitamente grandi positivi. Per r grandi, uno degli *altri* due integrali rimane *finito*, ma a sua volta diventa infinito per $r = 0$.

Quindi, nel caso $l \leq n$ non ci sono soluzioni al problema.

b) $l > n$. Dunque, secondo la (14''), c_1 è uno zero e c_2 è un polo almeno del primo ordine dell'integrando. Si ottengono quindi due integrali indipendenti: uno per il percorso che da $z = -\infty$ porta allo zero, avendo cura di evitare il polo; l'altro dal *residuo* del polo. *Quest'ultimo* è la funzione intera trascendentale. Vogliamo dare il suo valore calcolato, ma subito moltiplicato per r^n , in modo da ottenere, secondo la (9) e la (10), la soluzione dell'equazione (7) presentata originariamente. (La costante moltiplicativa irrilevante viene aggiustata arbitrariamente.) Si trova:

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

Si riconosce che questa è davvero una soluzione utilizzabile, poiché rimane finita per tutti gli r reali e non negativi. Inoltre, la condizione di superficie (6) è garantita dal fatto che la soluzione va a zero esponenzialmente. Riassumiamo i risultati per E negativi:

Per E negativi, il nostro problema variazionale ha soluzioni nel caso, e solo nel caso, in cui E soddisfa la condizione (15). Al numero intero n , che dà l'ordine dell'armonica sferica che compare nella soluzione, si possono quindi sempre associare solo valori di l minori (dei quali ce n'è sempre almeno uno disponibile). La parte della soluzione che dipende da r è data dalla (18).¹⁸

Contando le costanti nelle armoniche sferiche ($2n + 1$, come è noto) si trova ulteriormente che:

La soluzione trovata contiene, per una combinazione ammissibile (n, l) , esattamente $2n + 1$ costanti arbitrarie; per un dato valore di l , quindi, l^2 costanti.¹⁹

Abbiamo così dimostrato, nei tratti principali, le affermazioni stabilite all'inizio dell'articolo, riguardo lo spettro degli autovalori del nostro problema variazionale, sebbene ci siano ancora delle lacune.

In primo luogo, la completezza dell'intero sistema di autofunzioni stabilito. Non voglio parlarne in questa nota. Secondo altre esperienze si può sospettare che nessun autovalore ci sia sfuggito.

In secondo luogo, va ricordato che le autofunzioni stabilite per E positivi non risolvono prontamente il problema variazionale nella forma in cui è stato posto all'inizio dell'articolo, perché all'infinito vanno a zero solo come $1/r$, quindi $\partial\psi/\partial r$ su una sfera grande va a zero solamente come $1/r^2$. L'integrale di superficie (6) rimane quindi all'infinito solo dell'ordine di $\delta\psi$. Se si vuole veramente ottenere anche lo spettro continuo, bisogna poi aggiungere una condizione in più al problema: per esempio che $\delta\psi$ svanisca all'infinito, o almeno che tenda ad un valore costante indipendente dalla direzione lungo la quale si va verso l'infinito spaziale; in quest'ultimo caso le armoniche sferiche fanno andare a zero l'integrale di superficie.

§ 2. La condizione (15) dà

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

Pertanto, i ben noti livelli di energia di Bohr, che corrispondono ai termini di Balmer, sorgono quando si assegna alla costante K , che abbiamo dovuto introdurre nella (2) per ragioni dimensionali, il valore

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

Quindi, ovviamente, si ha

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

Il nostro l è il numero quantico principale. $n + 1$ ha analogia con il numero quantico azimutale, e l'ulteriore divisione di questo numero nella definizione delle armoniche

¹⁸**Nota del traduttore:** si noti che nei libri di testo di oggi si vede solitamente $n \leftrightarrow l$, cioè l è l'ordine dell'armonica sferica e n indica i livelli di energia.

¹⁹**Nota del traduttore:** questo perché $\sum_{n=0}^{l-1} (2n + 1) = l^2$.

sferiche può essere messa in analogia con la divisione del quanto azimutale in un quanto ‘equatoriale’ e in un “quanto” polare. Questi numeri determinano *qui* il sistema di linee nodali sulla sfera. Anche il “numero quantico radiale” $l - n - 1$ determina esattamente il numero di “sfere nodali”, poiché ci si può facilmente convincere che la funzione $f(x)$ nella (18) ha esattamente $l - n - 1$ radici positive reali. — I valori positivi di E corrispondono al continuo delle traiettorie iperboliche, a cui si può attribuire, in un certo senso, il numero quantico radiale ∞ . A ciò corrisponde, come abbiamo visto, il fatto che le relative soluzioni vanno all’infinito con oscillazioni *costanti*.

È anche interessante il fatto che la regione all’interno della quale le funzioni (18) sono notevolmente diverse da zero e all’interno della quale presentano le loro oscillazioni è comunque dell’*ordine di grandezza generale* dell’asse maggiore dell’ellisse assegnata. Il fattore, moltiplicato con il quale il raggio vettore appare come argomento della funzione senza costanti f , è — ovviamente — il reciproco di una lunghezza, e questa lunghezza è

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

dove a_l è il semiasse maggiore della l -esima traiettoria ellittica. (Le equazioni seguono dalla (19) insieme alla relazione nota $E_l = -\frac{e^2}{2a_l^2}$).

La quantità (21) fornisce l’ordine di grandezza della regione dove si trovano le radici di f , per l e n piccoli; allora si può dedurre che le radici di $f(x)$ sono dell’ordine di grandezza uno. Questo naturalmente non è il caso se i coefficienti del polinomio sono grandi numeri. Vorrei non affrontare ora una stima più precisa delle radici, ma credo che facendolo l’affermazione qui sopra si dimostrerà del tutto corretta.

§ 3. È naturale mettere in relazione la funzione ψ con *un processo di vibrazione* che si verifica nell’atomo, il che è più realistico delle traiettorie degli elettroni, oggi molto spesso dubitate. In origine, avevo anche l’obiettivo di motivare la nuova interpretazione della prescrizione quantistica in questo modo più espressivo, ma poi ho preferito la forma matematica neutra di cui sopra perché permette di portare più chiaramente alla luce l’essenziale. Come essenziale mi sembra che non venga più fuori il misterioso “requisito di interezza”, ma questo viene, per così dire, ricondotto un passo indietro: ha le sue basi nella finitezza e nella monodromia di un certa funzione dello spazio.

Vorrei anche non approfondire ora questa discussione sulle possibilità di interpretazione di questo processo di vibrazione, prima che alcuni casi in qualche modo più complicati vengano risolti con successo nella nuova interpretazione. Non è detto che quest’ultima, nei suoi risultati, non sia che una mera riproduzione della solita teoria quantistica. Ad esempio, il problema relativistico di Keplero, se si esegue il calcolo esattamente secondo la prescrizione data all’inizio dell’articolo, conduce stranamente a *numeri quantici semi-interi* (quanti radiali e azimutali).

Tuttavia, permettiamoci qui qualche osservazione in più sull’idea della vibrazione. Innanzitutto, non voglio lasciare inosservato, che devo lo stimolo a queste riflessioni in primo luogo alla brillante tesi del Sig. Louis de Broglie²⁰⁾ e alla co-

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

gitazione sulla distribuzione spaziale di quelle “fasi d’onda”, di cui de Broglie ha dimostrato che sempre un *numero intero*, misurato lungo la traiettoria, è assegnato a ciascun periodo o quasi-periodo dell’elettrone. La differenza principale è che de Broglie pensa alla propagazione delle onde, mentre noi, se associamo alle nostre formule l’idea di vibrazione, siamo portati a considerare delle oscillazioni stazionarie proprie. Di recente ho mostrato²¹ che si può motivare la teoria dei gas di Einstein considerando tali oscillazioni stazionarie proprie, per le quali si applica la legge di dispersione della fase d’onda di de Broglie. Le considerazioni sull’atomo di cui sopra avrebbero potuto essere rappresentate come una generalizzazione di quei pensieri sul modello dei gas.

Se si interpretano le singole funzioni (18), moltiplicate per un’armonica sferica di ordine n , come la descrizione di processi di oscillazioni proprie, allora la quantità E deve avere qualcosa a che fare con la *frequenza* del processo in questione. Ora, si è abituati al fatto che nei problemi oscillatori il “parametro” (solitamente chiamato λ) è proporzionale al *quadrato* della frequenza. Ma, in primo luogo, un tale approccio porterebbe nel caso presente, solo per valori *negativi* di E , a frequenze *immaginarie*, e in secondo luogo, il suo istinto dice al fisico teorico che l’energia deve essere proporzionale alla frequenza stessa e non al suo quadrato.

La contraddizione si risolve nel modo seguente. Per il “parametro” E dell’equazione variazionale (5) non è stabilito ovviamente *nessun punto di zero naturale*, soprattutto perché la funzione sconosciuta ψ appare moltiplicata, oltre che da E , anche da una funzione di r che, ad una corrispondente variazione dello zero di E , può essere alterata da una costante. Di conseguenza, l’“aspettativa del teorico delle oscillazioni” deve essere corretta nella misura in cui non E stesso — lo abbiamo chiamato così fino ad ora e lo vogliamo chiamare così anche nel seguito — ma E aumentato di una certa costante dovrebbe essere proporzionale al quadrato della frequenza. Sia ora questa costante *molto grande* rispetto ai moduli di tutti i valori negativi di E [che sono, ovviamente, vincolati dalla (15)]. Quindi, in primo luogo, le frequenze diventano *reali*, ma, in secondo luogo, i nostri valori di E , siccome corrispondono solo a *differenze* relativamente piccole nelle frequenze, diventano con buona approssimazione proporzionali a queste differenze di frequenza. D’altra parte, questo è tutto ciò che l’“istinto naturale” del fisico teorico quantistico può richiedere, fintanto che il livello zero dell’*energia* non viene stabilito.

L’interpretazione che la frequenza del processo oscillatorio è data da qualcosa del genere

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

dove C è una costante molto grande rispetto a tutte le energie, ha però un’altra superiorità molto stimabile. *Fornisce una comprensione della condizione di Bohr sulla frequenza.* Secondo quest’ultima le *frequenze di emissione* sono infatti proporzionali alle *differenze di energia*, quindi secondo la (22) anche alle differenze delle frequenze proprie ν di quell’ipotetico processo di vibrazione. E infatti quando le frequenze proprie sono tutte molto grandi rispetto alle frequenze di emissione, esse coincidono strettamente tra loro. Le frequenze di emissione appaiono così come profondi “toni di combinazione” delle oscillazioni proprie, che avvengono con

²¹Publicato recentemente in Physik. Zeitschr.

frequenza molto più alta. Si può facilmente immaginare che con lo spostamento dell'energia da una oscillazione normale all'altra *qualcosa* appaia — intendo l'onda luminosa — a cui viene attribuita come *frequenza* la *differenza* delle frequenze proprie; basta immaginare che l'onda luminosa sia causalmente collegata al *battimento* che si verifica necessariamente durante la transizione in ogni punto dello spazio e la frequenza della luce è determinata dalla frequenza con cui il massimo dell'intensità del processo di battimento ricorre al secondo.

Potrebbe sollevare preoccupazioni il fatto che queste conclusioni siano basate sulla relazione (22) nella sua forma *approssimata* (che segue dallo sviluppo della radice quadrata) per cui la condizione di Bohr sulla frequenza stessa acquisisce apparentemente il carattere di una formula approssimata. Tuttavia, ciò è solo apparente ed è completamente evitato quando si sviluppa la teoria *relativistica* mediante la quale è possibile una comprensione più profonda. La grande costante additiva C è ovviamente intimamente connessa con l'energia di riposo mc^2 dell'elettrone. Anche il manifestarsi apparentemente *reiterato* e *indipendente* della costante h (che era già stata introdotta nella (20)) nella condizione di frequenza è chiarito dalla teoria relativistica, o meglio, evitato. Ma, purtroppo, il suo completo sviluppo incontra al momento ancora certe difficoltà, menzionate sopra.

È a malapena necessario sottolineare quanto sarebbe più bella l'idea che in una transizione quantistica l'energia si sposti da una forma di oscillazione a un'altra, rispetto all'idea di elettroni che saltano. La variazione della forma oscillatoria può realizzarsi costantemente nello spazio e nel tempo, secondo l'esperienza (tentativi di raggi di canale di W. Wien) può durare finché dura il processo di emissione: e tuttavia si determineranno le frequenze proprie, e insieme a loro contemporaneamente la frequenza oscillatoria, se durante questa transizione l'atomo è soggetto a un campo elettromagnetico per un tempo relativamente breve, e solo finché il campo agisce. Questo fatto sperimentalmente accertato causa, come è noto, fino ad ora le maggiori difficoltà alla comprensione, cfr. per esempio la discussione nel noto tentativo di soluzione di Bohr-Kramers-Slater.

Inoltre non si può certo dimenticare nella gioia per la vicinanza umana a tutte queste cose, che l'idea che l'atomo vibri, quando non irradia, specificamente nella forma di *una* oscillazione propria, *se* proprio dobbiamo attenerci a questa idea, si allontana ancora molto fortemente dall'immagine *naturale* di un sistema oscillante. Infatti, come è noto, un sistema macroscopico non si comporta certamente in questo modo, ma fornisce in generale un *potpourri* delle sue frequenze proprie. Non si può tuttavia formulare un'opinione avventata su questo punto. Anche un *potpourri* di frequenze proprie per un singolo atomo non farebbe differenza, a patto che allo stesso tempo non compaiano altre frequenze di battimento che l'atomo è capace di emettere, in accordo con l'esperienza, *occasionalmente*. Anche l'emissione genuina simultanea di molte di queste linee spettrali da parte dello stesso atomo non contraddice alcuna esperienza. Si potrebbe quindi pensare che l'atomo oscilli solo in condizioni normali (e approssimativamente in certe condizioni "metastabili") con *una* frequenza e proprio per questo *non* emette, perché, per così dire, non si verificano battimenti.

La *stimolazione* consisterebbe in uno stato simultaneo di eccitazione di una o più altre frequenze proprie attraverso le quali poi sorgono i battimenti, che richiedono l'emissione di luce.

In ogni caso mi piacerebbe credere che le autofunzioni appartenenti alla *stessa* frequenza siano in genere tutte eccitate simultaneamente. La molteplicità degli autovalori corrisponde cioè, nel linguaggio della teoria odierna, alla *degenerazione*. Alla riduzione della quantizzazione dei sistemi degeneri potrebbe corrispondere la distribuzione arbitraria dell'energia sulle autofunzioni appartenenti a un *singolo* autovalore.

Aggiunta dalla correzione di bozze del 28. II. 1926.

Per il caso dei sistemi conservativi della meccanica classica il compito di variazione può essere formulato in un modo più gradevole di quello all'inizio dell'articolo, senza relazione esplicita con l'equazione alle derivate parziali hamiltoniana, come segue. Sia $T(q, p)$ l'energia cinetica in funzione delle coordinate e dei momenti, V l'energia potenziale, $d\tau$ l'elemento di volume dello spazio delle configurazioni "razionalizzato", cioè non semplicemente il prodotto $dq_1, dq_2 \dots dq_n$, ma questo diviso per la radice quadrata del discriminante della forma quadratica $T(q, p)$. (cfr. Gibbs, Statistical Mechanics.) Allora ψ dovrebbe rendere l'"integrale hamiltoniano"

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

stazionario sotto la condizione normalizzante aggiuntiva

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

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

Riguardo alla (14'') si osservi ancora che nella quantità α_2 si ha essenzialmente la nota espressione di Sommerfeld $-\frac{B}{\sqrt{A}} + \sqrt{C}$ (cfr. "Atombau", 4. Aufl., S. 775).

Zurigo, Istituto di Fisica dell'Università

(sottomesso il 17 gennaio 1926)

Stampato da Metzger & Wittig a Lipsia

Appendice del traduttore

Applicazione della trasformata di Laplace all'equazione (7'')

Si ricordi l'equazione (7''):

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

Si rappresenti $U(r)$ come segue:

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

dove L è un cammino di integrazione opportuno nel piano complesso della variabile z . Inserendo questa rappresentazione nell'equazione (7'') si ottiene:

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

con

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

Sia:

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

e si riscriva l'equazione trasformata (26) come:

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

dove il $'$ rappresenta la derivata rispetto a z . L'equazione sopra è soddisfatta se:

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

che è l'equazione differenziale del prim'ordine menzionata da Schrödinger nel testo, e

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

che diventa la condizione (13). Si scriva $Q(z)$ come:

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

dove c_1 e c_2 sono, come spiegato da Schrödinger nel testo, le radici di $Q(z)$ e quindi sono legate a δ_0 e ε_0 come segue:

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

L'equazione (30) può essere ora davvero risolta per quadratura, dato che può essere messa nella seguente 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 integrando si ottiene, a parte una costante di integrazione:

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

con α_1 e α_2 dati dall'equazione (14'). Con questa F riproduciamo le equazioni (12) e (13).