

**Una generalizzazione delle condizioni quantiche
ai fini della meccanica ondulatoria.¹**

Gregor Wentzel a Monaco

(ricevuto il 18 giugno 1926)

In questa nota verrà sviluppato un metodo per risolvere i problemi agli autovalori della "meccanica ondulatoria" di Schrödinger mediante approssimazioni successive a partire dal caso limite della meccanica classica (ossia della vecchia teoria dei quanti). Questo procedimento di approssimazione può in molti casi essere così semplificato da terminare dopo pochi passi. Applicazioni (atomo d'idrogeno ed effetto Stark) si trovano nella parte conclusiva.

1. *L'equazione differenziale di Riccati che corrisponde alla funzione d'onda. Sia data l'equazione d'onda² di Schrödinger per un problema con un grado di libertà:*

$$\psi'' + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi = 0, \quad (1)$$

$$p^2 = 2m[E - V(x)]. \quad (2)$$

Con la sostituzione

$$\psi = \exp\left[\frac{2\pi i}{h} \int y dx\right] \quad (3)$$

è noto che si ottiene un'equazione differenziale di Riccati equivalente:

$$\frac{h}{2\pi i} y' = p^2 - y^2. \quad (4)$$

Nel caso limite $h=0$ essa diviene un'equazione algebrica, e in particolare, se si pone

¹Zeitschr. f. Phys. **38**, 518 (1926).

²E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926, in particolare p. 510.

$$\lim_{h=0} y = y_0 = dS/dx , \quad (5)$$

essa rappresenta l'equazione differenziale di Hamilton della meccanica classica:

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = Y_0^2 = p^2 . \quad (6)$$

Poichè y' compare solo con il coefficiente "piccolo" $h/(2\pi i)$, per la soluzione esatta dell'equazione differenziale (4) si offre ora la possibilità di considerare y come una serie di potenze rispetto al quanto di Planck h :

$$y = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{\nu} \cdot Y_{\nu} . \quad (7)$$

Partendo dalla soluzione classica $y_0 = \pm p$ si ottiene una formula di ricorrenza, che si scrive:

$$Y'_{\nu-1} + \sum_{\alpha=0}^{\nu} Y_{\alpha} Y_{\nu-\alpha} = 0 . \quad (8)$$

Si calcola così la serie

$$Y_1 = -\frac{Y'_0}{2Y_0} , \quad Y_2 = -\frac{Y'_1 + Y_1^2}{2Y_0} , \quad \dots \quad (9)$$

In questo modo si ottengono univocamente due soluzioni particolari dell'equazione differenziale (4), che (purchè sia $y_0 \neq 0$) per $h=0$ vanno con continuità nell'impulso meccanico p (positivo o negativo). L'integrale generale si può costruire da queste in modo noto; tutti gli integrali al di fuori dei due dati dalla (7) degenerano per $h=0$ ($h=0$ è per essi un punto singolare essenziale). Riguardo a possibili preoccupazioni circa l'esistenza delle due soluzioni (7) ovvero circa la convergenza dello sviluppo rispetto ad h si osservi che abbiamo bisogno delle soluzioni (7) solo nell'intorno dei punti singolari dell'equazione differenziale, dove esse forniscono per lo meno soluzioni asintotiche della (4) (nella forma di serie di potenze semiconvergenti).

2. *Determinazione degli autovalori*³. Si debbano ora cercare con Schrödinger in particolare le autofunzioni ψ_k dell'equazione d'onda, cioè le soluzioni trascendenti complete che soddisfino certe condizioni al contorno; i corrispondenti "autovalori" della costante dell'energia E siano E_k . Di conseguenza la (3) diverrà:

$$\psi = \exp[(2\pi i/h)\int y dx] , \quad y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\psi'_k}{\psi_k} . \quad (10)$$

Le condizioni al contorno consistono nel fatto che gli integrali ψ_k devono restare limitati oppure annullarsi nei punti singolari dell'equazione differenziale che limitano il dominio accessibile della variabile indipendente x . Consideriamo un punto singolare siffatto; otteniamo nel suo intorno due soluzioni particolari dell'equazione d'onda sostituendo nella (3) al posto di y le due soluzioni particolari (7) dell'equazione di Riccati su derivate. Ma queste, come s'apprende facilmente dalle formule di ricorrenza (8), (9), sono immaginarie pure⁴ per x reale, e in particolare una è immaginaria positiva, l'altra negativa. Se si procede lungo l'asse x reale oltre il punto di confine, una delle due funzioni tenderà esponenzialmente a zero, l'altra esponenzialmente all'infinito. La prima è evidentemente l'autofunzione cercata (nel caso che essa esista); infatti tutte le altre soluzioni che si ottengono mediante combinazione lineare delle due soluzioni particolari diverranno sempre infinite in modo esponenziale. Con ciò dominiamo a sufficienza il comportamento delle autofunzioni nei punti singolari dell'equazione differenziale.

Si pone ora la domanda, sotto quali condizioni le soluzioni ψ che soddisfano le condizioni al contorno nei punti singolari si associno per continuazione analitica in una ed una sola funzione trascendente completa. Per ciò s'ottiene facilmente una condizione

³Ho rielaborato all'atto della correzione delle bozze il testo della sezione 2, avvalendomi delle comunicazioni epistolari di E. Fues, che hanno contribuito molto al chiarimento delle connessioni.

⁴Infatti $y_0 = \pm p$ è immaginario puro fuori dalla regione della traiettoria classica.

necessaria. Com'è noto, ogni autofunzione è caratterizzata dal numero dei suoi nodi (punti di zero) e in particolare questi nodi, per una legge nota ("teorema d'oscillazione") stanno sempre nella regione accessibile di x . Ma in ciascuno di questi nodi la funzione ψ'_k/ψ_k ha un polo semplice con residuo $2\pi i$. Se si esegue l'integrale $\oint y dx$ lungo un cammino chiuso attorno ad una regione nella quale stiano tutti i nodi dell'oscillazione, per la (10) risulta come valore di quest'integrale semplicemente il numero dei nodi moltiplicato per h :

$$\oint y dx = k \cdot h \quad (k = \text{numero intero} = \text{numero dei nodi}). \quad (11)$$

Per il teorema di Cauchy quest'equazione vale anche se si sposta il cammino d'integrazione e lo si fa girare, invece che attorno alle posizioni dei nodi, attorno ai rimanenti poli di y , che sono i punti singolari dell'equazione differenziale. Ma negli intorni di essi per quanto sopra detto y è sempre data da una delle soluzioni (7), (8) e l'integrazione è quindi eseguibile immediatamente. *La somma dei residui di queste soluzioni nei punti singolari deve quindi essere un multiplo intero di h .* Questa condizione basta per fissare gli autovalori E_k della costante dell'energia. Naturalmente una corrispondente relazione integrale (11) vale anche per le ψ non autofunzioni, se il loro numero di nodi è finito, tuttavia con un altro integrando y ; solo nel caso delle autofunzioni y coincide in entrambi i punti singolari con la soluzione dell'equazione di Riccati da calcolarsi secondo le (7) e (8), sicchè al posto della (11) si può anche scrivere

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^{\nu} \oint y_{\nu} dx = k \cdot h. \quad (12)$$

Nel caso limite $h=0$, poichè $y_0 = \pm p^5$, questa condizione non è

⁵*L'integrale attorno alla regione dei punti di zero della ψ è il pendant dell'integrale di Sommerfeld attorno alla sezione di biforcazione della funzione a due valori $y_0 = \pm p$, che caratterizza la regione del cammino classico. Infatti, come ha rilevato Schrödinger, il processo oscillatorio si svolge principalmente nella regione del cammino classico. Che di fatto tutti i nodi si*

nient'altro che la prescrizione quantica di Sommerfeld⁶:

$$\oint p dx = k \cdot h.$$

Inoltre l'equazione (12) insegna che la "condizione quantica" ed il metodo dei residui impiegato da Sommerfeld per la sua analisi mantengono il loro significato, purchè l'impulso meccanico p venga

trovino in questa regione (o nelle immediate vicinanze di questa) lo si riconosce dalla nostra formula (3), se vi si sostituisce la soluzione y assegnata dalla (7); questa è infatti immaginaria pura al di fuori della regione dell'orbita classica ($p^2 < 0$), e di conseguenza ψ_k si smorza da entrambi i lati in modo monotono e senza punti di zero. Invece all'interno della regione dell'orbita y è complessa, sicchè la parte reale di ψ_k oscilla ivi alla maniera d'un coseno, ma con ampiezza e lunghezza d'onda variabile; il significato dell'"integrale di fase" come numero di nodi è allora chiaro all'intuito. Nel caso che (classicamente) per una data energia E siano possibili due cammini meccanici (due sezioni di biforcazione nella regione accessibile), l'ampiezza dell'oscillazione si smorza in modo altrettanto rapido da un lato nella regione tra i due cammini, di modo che sebbene in linea di principio i due processi ondulatori siano realizzati simultaneamente, tuttavia uno dei due lo è solo con ampiezza infinitamente minore (in particolare nel caso limite $h=0$). Del resto secondo la nostra concezione presente il metodo dei residui è applicabile anche in questo caso, cosa che non succedeva nella vecchia teoria dei quanti, poichè l'integrale di fase andava esteso sempre solo attorno ad una delle sezioni di biforcazione.

⁶W. Pauli m'ha reso noto per lettera che nel caso limite della meccanica classica ψ torna in se stessa dopo un giro attorno alla sezione di biforcazione di y_0 (vedi nota precedente) se e solo se il modulo di periodicità della funzione d'azione

$$\oint y_0 dx$$

è un multiplo intero di h . Quest'osservazione, che Pauli a sua volta riconduce ad O. Klein, è stata uno dei punti di partenza della mia indagine.

sostituito dalla soluzione assegnata dell'equazione di Riccati. Lo sviluppo in serie (12) permette una determinazione degli autovalori per approssimazioni successive; questo sviluppo del resto in molti problemi (vedi sez. 5, 6) termina, sicchè allora si può ottenere la soluzione esatta del problema agli autovalori mediante un numero finito di approssimazioni.

3. *La connessione con il problema agli autovalori delle matrici.* In un lavoro precedente⁷ ho dato una soluzione del corrispondente problema agli autovalori della meccanica delle matrici di Heisenberg, che pure risulta da un'estensione del metodo dei residui di Sommerfeld. Poichè Schrödinger⁸ e Pauli⁹ hanno stabilito la completa identità del problema delle matrici da un lato e di quello delle onde dall'altro, deve evidentemente sussistere una connessione più stretta tra quelle due soluzioni del problema agli autovalori. La scoperta di questa connessione è desiderabile in particolare perchè il fondamento di allora del metodo delle matrici era assai lacunoso¹⁰.

Subito un'osservazione più formale. Se si passa dalle variabili x, y, p introdotte nella sezione 1 ad analoghe matrici $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}$, l'equazione differenziale di Riccati (4) si scrive

$$\frac{h}{2\pi i} \mathbf{Y}' = \mathbf{P}^2 - \mathbf{Y}^2. \quad (13)$$

Ora nella meccanica delle matrici vale la relazione di commutazione, ovvero quantica

$$\frac{h}{2\pi i} \cdot 1 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \quad (14)$$

e di conseguenza per la funzione $\mathbf{y}=\mathbf{y}(\mathbf{x})$

$$\frac{h}{2\pi i} \cdot \mathbf{Y}' = \mathbf{P} \cdot \mathbf{Y} - \mathbf{Y} \cdot \mathbf{P} . \quad (15)$$

Ma allora l'equazione (13) diventa

⁷G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **37**, 80, 1926.

⁸E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

⁹Comunicazione epistolare.

¹⁰G. Wentzel, *l.c.*, vedasi in particolare la nota 1, pag. 83.

$$(\mathbf{y} + \mathbf{p})(\mathbf{y} - \mathbf{p}) = 0 ;$$

questa sarà soddisfatta da

$$\mathbf{y} = \pm \mathbf{p} , \quad \mathbf{y}^2 = \mathbf{p}^2 , \quad \mathbf{y}' = 0 . \quad (16)$$

Quindi come matrici \mathbf{y} e \mathbf{p} sono identiche.

Quest'identità si dimostra più rigorosamente se si parte dalla costruzione di Schrödinger-Pauli delle matrici a partire dalle autofunzioni ψ_k . Allora si ha

$$(\mathbf{x})_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_i \psi_j dx , \quad (\mathbf{p})_{ij} = \frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \psi_j' dx . \quad (17)$$

Dalla "relazione di completezza" per le autofunzioni ψ_k :

$$\int fg dx = \sum_k \int f \psi_k dx \cdot \int g \psi_k dx$$

si dimostra allora facilmente¹¹ che in primo luogo le quantità (17) si moltiplicano come matrici, che in secondo luogo la relazione di commutazione (14) è soddisfatta, e che in terzo luogo la matrice dell'energia è una matrice diagonale (cioè costante nel tempo) e che i suoi elementi sono identici agli autovalori E_k . Ma in seguito alla prima di queste asserzioni la matrice corrispondente ad y (come funzione della sola x) è uguale a

$$(\mathbf{y})_{ij} = \int y \psi_i \psi_j dx .$$

Se in questa si sostituisce in particolare la soluzione y che corrisponde all'autofunzione j -esima ψ_j , per le definizioni (10) e (17) risulta semplicemente

$$(\mathbf{y})_{ij} = \frac{h}{2\pi i} \int \psi_i \psi_j' dx = (\mathbf{p})_{ij} , \quad (18)$$

come dovevasi dimostrare.

Nella sezione 2 è stato dimostrato che la somma dei residui di y dev'essere uguale a $k \cdot h$, mentre con il metodo precedente la somma dei residui della matrice \mathbf{p} veniva posta uguale a $(k + \alpha)h$. I

¹¹ identificando volta a volta f e g con $x\psi_i$ o con ψ_i' .

due metodi sono evidentemente identici¹², purchè la costante α prima lasciata indeterminata sia posta uguale a zero. Con ciò è fissata anche la normalizzazione assoluta dei numeri quantici, che nel mio procedimento precedente restava ancora aperta.

4. *Generalizzazione per più gradi di libertà.* Per sistemi separabili il procedimento dato nella sezione 1 di approssimazioni successive dalla meccanica classica a quella dei quanti è sempre eseguibile; solo le formule si scrivono in generale in modo un po' diverso. Al posto della (1) si ottiene per il singolo grado di libertà un'equazione del tipo

$$\psi'' + f(x)\psi' + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot g(x)\psi = 0 . \quad (1')$$

Questa, mediante la sostituzione (3), diventa l'equazione differenziale di Riccati un po' più generale

$$\frac{h}{2\pi i} y' = g(x) - \frac{h}{2\pi i} f(x)y - y^2 \quad (4')$$

e si deriva immediatamente una formula di ricorrenza analoga alla (8), (9) (vedansi sezioni 5, 6). Le considerazioni della sezione 2 hanno validità individualmente per ogni grado di libertà.

5. *Applicazione all'atomo di idrogeno.* Per dimostrare la semplicità del nuovo procedimento di calcolo trattiamo come primo esempio il problema dell'atomo di idrogeno. L'equazione d'onda, dopo la separazione dell'equazione delle funzioni sferiche¹³, si scrive qui:

$$\psi'' + \frac{2}{r}\psi' + \frac{4\pi^2}{h^2} \left[2mE + \frac{2me^2}{r} + \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi = 0 , \quad (19)$$

$$l = 0, 1, \dots^{14} .$$

¹²Infatti gli elementi delle matrici diagonali che compaiono nello sviluppo di \mathbf{y} in potenze della matrice $\mathbf{x}-\mathbf{x}_0$ sono identici ai coefficienti numerici dello sviluppo di y in potenze di $x-x_0$.

¹³E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926.

¹⁴Rispetto a Schrödinger ho scambiato le lettere n, l , per restare in accordo con la notazione ora consueta per i "numeri quantici". Vedansi in proposito: Grimm e Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **36**,

Con le abbreviazioni di Sommerfeld

$$A = 2mE, \quad B = me^2, \quad C = \left(\frac{1h}{2\pi i}\right)^2$$

l'equazione differenziale di Riccati (4') si scrive:

$$\frac{h}{2\pi i} \left[y' + \frac{2}{r} y - \frac{C^{1/2}}{r^2} \right] = \left[A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right] - y^2. \quad (20)$$

Per $h=0$ sarà

$$y_0 = \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{1/2}$$

e gli sviluppi nei poli $r=0$ ed $r=\infty$ si scrivono:

$$\text{per } r=0: \quad y_0 = \frac{C^{1/2}}{r} + \dots$$

$$\text{per } r=\infty: \quad y_0 = A^{1/2} + BA^{-1/2} \cdot \frac{1}{r} + \dots$$

Se si sostituisce la serie (7) nella (20), la prima approssimazione si scrive:

$$y_1 = -\frac{1}{2y_0} \left[y_0' + \frac{2}{r} y_0 - \frac{C^{1/2}}{r^2} \right].$$

Ma dalla serie presente per y_0 si vede facilmente che y_1 si comporta regolarmente per $r=0$ (i poli che originano dai tre termini si cancellano mutuamente), e che lo sviluppo di y_1 per $r=\infty$ comincia con

$$y_1 = -\frac{1}{r} + \dots$$

$y_1 \cdot h/(2\pi i)$ dà quindi alla somma dei residui il contributo $(-h)$. Tutte le correzioni superiori y_2, y_3 eccetera si comportano regolarmente sia per $r=0$ che per $r=\infty$. Poichè inoltre le correzioni y_1, y_2, \dots danno solo un contributo intero alla somma dei residui, la condizione quantica generale (12) si riduce a quella di Sommerfeld:

1926, p. 37, nota 5, oppure F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **36**, 657, 1926, p. 658, nota 2.

$$\oint y_0 dr = \text{numero intero}, \quad (21)$$

quindi la correttezza della formula di Balmer nella meccanica ondulatoria è verificata.

Se si introduce nell'energia potenziale un termine c/r^2 il calcolo procede in modo del tutto analogo, quando si determini C mediante l'equazione quadratica:

$$C + \frac{h}{2\pi i} C^{1/2} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 l(l+1) + c .$$

Allora risulta una formula per i termini con "numero quantico azimutale" semiintero $l+1/2$:

$$\frac{2\pi i}{h} BA^{-1/2} = n - (l+1/2) + [(l+1/2)^2 - \text{cost.}]^{1/2}$$

(generalizzazione dalla formula di Balmer a quella di Rydberg).

Ci vogliamo infine ancora persuadere che le soluzioni (10) dell'equazione d'onda appartenenti agli autovalori E_{nl} così trovati non presentino di fatto nessuna singolarità per $r=0$ e per $r=\infty$. Se si sostituiscono gli sviluppi or ora derivati di y nella (10), risulta immediatamente:

$$\text{per } r=0: \quad \psi_{nl} = \text{cost.} \cdot r^1 + \dots,$$

$$\text{per } r=\infty: \quad \psi_{nl} = \text{cost.} \cdot \exp[-(2\pi/h)(-2mE)^{1/2} r] \cdot (r^{n-1} + \dots),$$

che coincide con l'espressione completa per ψ_{nl} già data da Schrödinger¹⁵.

6. Applicazione all'effetto Stark.

·
·
·

¹⁵l.c. p. 369, Eq. (18).

Sommario

1. L'equazione differenziale di Riccati associata all'equazione di Schrödinger si può integrare con una serie di potenze crescenti di h in modo tale che l'approssimazione zero corrisponda alla meccanica classica ovvero alla vecchia teoria dei quanti, mentre l'introduzione delle potenze superiori di h consente di ottenere un approssimarsi progressivo alla meccanica nuova, quantistica ovvero ondulatoria.

2. Le condizioni quantiche di Sommerfeld

$$\oint y dx = k \cdot h$$

rimangono valide, purchè si sostituisca al posto di y (invece dell'impulso p) la soluzione dell'equazione differenziale di Riccati ottenuta nella sezione 1.

3. La soluzione qui presentata del problema degli autovalori è matematicamente identica al metodo dei residui prima introdotto dall'autore nella meccanica delle matrici; la normalizzazione assoluta dei numeri quantici allora lasciata aperta risulta ora univocamente.

4. Il metodo sviluppato nelle sezioni 1 e 2 per un grado di libertà si generalizza a sistemi separabili arbitrari.

5. L'applicazione all'atomo d'idrogeno dà una derivazione molto semplice della serie di Balmer.

6. Il calcolo dell'effetto Stark conferma la formula nota per l'effetto lineare; invece la formula di Epstein per l'effetto al second'ordine risulta modificata. Nel caso di H_{γ} questa differenza per la componente di mezzo è teoricamente del 19%, sperimentalmente del 20%. Per lo stato fondamentale l'effetto quadratico risulta 4,5 volte maggiore che secondo Epstein, cosa interessante per una futura teoria dello spettro d'arco dell'elio.

München, Institut für theoretische Physik, giugno 1926.