Quantizzazione come problema agli autovalori[1]

E. Schrödinger

(seconda comunicazione)[2]

§1. L'analogia di Hamilton tra meccanica ed ottica.

Prima di dedicarci a trattare il problema agli autovalori della teoria dei quanti per ulteriori sistemi particolari chiariremo meglio la connessione *generale* che sussiste tra l'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton di un problema meccanico e la "corrispondente" *equazione d'onda*, cioè nel caso del problema di Keplero l'equazione (5) della prima comunicazione. Avevamo descritto questa connessione provvisoriamente solo in breve nella sua struttura analitica esterna mediante la trasformazione (2) di per sé incomprensibile e con l'altrettanto incomprensibile passaggio dal *porre a zero* una espressione all'ingiunzione che l'*integrale spaziale* della suddetta espressione debba essere stazionario[3].

La connessione *interna* della teoria di Hamilton con il processo di propagazione ondosa non è per niente nuova. Non solo era ben nota ad Hamilton stesso, ma ha costituito per lui il punto di partenza della sua teoria della meccanica, che è sortita dalla sua *ottica dei mezzi disomogenei*[4]. Il principio variazionale di Hamilton può essere inteso come *principio* di Fermat per una propagazione ondosa nello spazio delle configurazioni (spazio-q), cioè l'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton esprime il *principio* di Huygens per questa propagazione ondosa. Purtroppo questo ambito di idee di Hamilton, potente e gravido di conseguenze, nella maggior parte delle ripresentazioni moderne viene spogliato della sue veste intuitiva come di un accessorio superfluo a favore di una rappresentazione più incolore delle relazioni analitiche[5].

Consideriamo il problema generale della meccanica classica di sistemi conservativi. L'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton completa si scrive:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) + V\left(q_k\right) = 0. \tag{1}$$

[1]Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik **79**, 489-527 (1926).

[2]Vedi questi Annali **79**, 361, 1926. Per la comprensione non è incondizionatamente necessario leggere la prima comunicazione prima della seconda.

[3]Questo procedimento di calcolo *non sarà più seguito* nella presente comunicazione. Esso doveva servire solo per un'orientazione grossolana provvisoria sulla connessione esterna tra l'equazione d'onda e l'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton. Rispetto alla funzione d'azione di un determinato moto la ψ non sta realmente nella relazione assunta nell' equazione (2) della prima comunicazione. - Invece la connessione tra l'equazione d'onda e il risultato della variazione è evidentemente assai reale: l'integrando dell'integrale stazionario è la funzione di Lagrange per il processo ondulatorio.

[4]Vedasi per esempio E.T. Whittaker, Analitische Dynamik (edizione tedesca presso Springer, 1924) Cap. 11, pp. 306 e seguenti.

[5]Felix Klein dall'estate 1891 nelle sue lezioni sulla meccanica ha riproposto la teoria di Jacobi sviluppandola da considerazioni quasi-ottiche in spazi superiori non euclidei. Vedasi F. Klein, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. **1**, 1891 e Ztschr. f. Math. und Phys. **46**, 1901. (Ges. Abh. pp. 601 e 603). Nella seconda nota Klein afferma con un leggero rimprovero che la sua presentazione alla riunione degli scienziati ad Halle, nella quale egli dieci anni prima aveva esposto questa connessione e aveva sottolineato il grande significato delle considerazioni ottiche di Hamilton, "non aveva ricevuto tutta l'attenzione che mi sarei aspettato". - Devo l'indicazione riguardo a Klein ad una amichevole comunicazione per lettera del Prof. Sommerfeld. Vedi anche "Atombau", IV ed., pag. 803.

W è la funzione d'azione, cioè l'integrale rispetto al tempo della funzione di Lagrange $T-V$ lungo un cammino del sistema in funzione della posizione finale e del tempo. q_k rappresenta le coordinate di posizione, T è l'energia cinetica in funzione delle coordinate di posizione e di quelle d'impulso, una funzione quadratica delle seconde, al posto delle quali secondo la prescrizione sono state introdotte le derivate parziali di W rispetto a q_k. V è l'energia potenziale. Per risolvere l'equazione si fa l'ipotesi

$$W = -Et + S\left(q_k\right), \tag{2}$$

per la quale la stessa diventa

$$2T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) = 2\left(E - V\right). \tag{1'}$$

E è una prima costante d'integrazione arbitraria e notoriamente significa l'energia del sistema. In contrasto con l'uso comune abbiamo lasciato nella (1') la funzione W stessa, invece di introdurre al suo posto, come d'abitudine, la funzione delle coordinate S indipendente dal tempo. Questa è una pura esteriorità.

Il contenuto dell'equazione (1') si può esporre ora in modo assai semplice se si utilizza il modo di esprimersi di Heinrich Hertz. Esso risulta, come tutte le asserzioni geometriche nello spazio delle configurazioni (spazio delle variabili q_k), particolarmente semplice e chiaro se si introduce in questo spazio per mezzo dell'energia cinetica del sistema una metrica non euclidea. Se $\bar{T}$ è l'energia cinetica in funzione delle *velocità* $\dot{q}_k$, non degli *impulsi* come prima, si pone per l'elemento di linea

$$ds^2 = 2\bar{T}\left(q_k, \dot{q}_k\right) dt^2. \tag{3}$$

Il secondo membro contiene dt solo esteriormente; esso indica (mediante $\dot{q}_k dt = dq_k$) una forma quadratica di dq_k.

È noto che con questa definizione si può, di concetti come: angolo tra due elementi di linea, ortogonalità, divergenza e rotore di un vettore, gradiente di uno scalare, operatore di Laplace (= div grad) per uno scalare, ed altro, fare lo stesso semplice uso come nello spazio euclideo tridimensionale, si può impunemente utilizzare nei ragionamenti la rappresentazione euclidea tridimensionale; soltanto le espressioni analitiche per questi concetti saranno un tantino più complicate, poiché in generale al posto dell'elemento di linea euclideo deve comparire l'elemento di linea (3). *Assumiamo che nel seguito tutte* le *affermazioni geometriche nello spazio delle q vadano intese in questo senso non euclideo.*

Per il calcolo uno dei cambiamenti più importanti è che si deve distinguere scrupolosamente tra componenti covarianti e controvarianti di un vettore o di un tensore. Ma questa complicazione non è più grave di quella che si ha già nel caso di un sistema di assi cartesiani obliqui.

I dq_k sono il prototipo di un vettore controvariante. I coefficienti dipendenti da q_k della forma $2\bar{T}$ hanno quindi carattere covariante, essi costituiscono il tensore fondamentale covariante. Se $2T$ è la forma controvariante corrispondente a $2\bar{T}$, è noto che allora le coordinate d'impulso costituiscono il vettore covariante corrispondente al vettore velocità $\dot{q}_k$; l'impulso è il vettore velocità in forma covariante. Il primo membro della (1') non è nient'altro che la forma fondamentale controvariante, nella quale si sono introdotte come variabili le $\partial W / \partial q_k$. Queste ultime costituiscono le componenti del vettore

$$\operatorname{grad} W$$

per sua natura covariante. (*Questo* significato ha quindi la ridefinizione dell'energia cinetica con gli impulsi invece che con le velocità, che in una forma controvariante possono intervenire solo componenti vettoriali covarianti, se deve risultare qualcosa di sensato, cioè invariante).

L'equazione (1') coincide quindi con la semplice affermazione

$$(\operatorname{grad} W)^2 = 2\,(E - V) \tag{1"}$$

ovvero

$$|\operatorname{grad} W| = \sqrt{2\,(E - V)}. \tag{1"'}$$

Questa prescrizione è facile da analizzare. Supponiamo che si sia trovata una funzione W [della forma (2)] che soddisfa questa prescrizione. Allora si può sempre rappresentare questa funzione per un t determinato in modo intuitivo, tracciando nello spazio delle q la famiglia di superfici W =cost. e apponendo su ciascuna di esse il corrispondente valore di W.

Ora da un lato, come subito dimostreremo, l'equazione (1"') dà una prescrizione esatta per costruire da una qualsiasi superficie di questa famiglia, *quando essa* e il *suo valore di* W *siano noti*, passo passo tutte le altre ed il loro valore di W. D'altro canto il solo dato necessario per questa costruzione, cioè la *singola* superficie ed il suo valore di W, si può *assegnare in modo del tutto arbitrario* e poi secondo la regola costruttiva si può integrare in *due* modi in una funzione W che soddisfi la prescrizione. In tutto ciò consideriamo provvisoriamente il tempo come costante. - La prescrizione costruttiva *esaurisce* quindi il contenuto dell'equazione differenziale, si può ottenere *ciascuna* delle sue soluzioni da una superficie opportunamente scelta più il valore di W.

E adesso la prescrizione costruttiva. Sia quindi assegnato, come in Fig. 1, ad una superficie arbitraria il valore W_0. Per trovare la superficie che corrisponde al valore $W_0 + dW_0$, si contrassegni a piacere un lato della superficie data come positivo, si costruisca in ogni punto della superficie la perpendicolare e si prenda su di essa (tenendo conto del segno di dW_0), il *tratto*

$$ds = \frac{dW_0}{\sqrt{2\,(E - V)}}. \tag{4}$$

I punti d'arrivo delle perpendicolari riempiono la superficie $W_0 + dW_0$. Procedendo così passo passo si può costruire la famiglia di superfici su entrambi i lati.

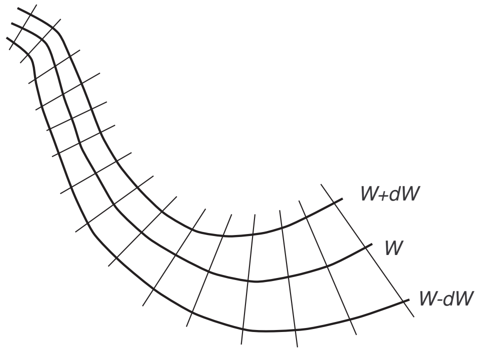

Fig. 1

La costruzione è *duplice*, infatti nel compiere il primo passo si sarebbe potuto indicare anche l'*altro* lato come quello positivo. Per i passi successivi questa ambiguità non c'è più, cioè in un qualsiasi stadio successivo del processo non si può cambiare ad arbitrio il segno del lato della superficie alla quale si è giusto pervenuti, infatti ciò comporterebbe in generale una discontinuità delle derivate prime di W. Per il resto le due famiglie di superfici sono identiche, soltanto i valori di W apposti su di esse procedono in versi opposti.

Se consideriamo ora la semplicissima dipendenza dal *tempo*, l'equazione (2) mostra che anche in un qualsiasi istante successivo (o precedente) $t+t'$ l'andamento di W individua la *stessa* famiglia di superfici, solo sulle singole superfici sono apposti degli altri valori di W, e precisamente ad ogni valore di W apposto per il tempo t va sottratto Et'. Per così dire i valori di W viaggiano con una certa legge semplice da superficie a superficie, e precisamente per E positiva nel verso dei valori di W crescenti. Invece di questo ci si può raffigurare che siano le *superfici* a viaggiare, ciascuna assumendo la forma e la posizione di quella subito successiva, e nel far ciò *portando con* sé il suo valore di W. La legge di propagazione delle superfici è data dal fatto che per esempio la superficie W_0 al tempo $t+dt$ deve aver raggiunto la posizione che al tempo t occupava la superficie W_0+Edt. Secondo la (4) ciò risulterà se si fa avanzare ogni punto della superficie W_0 di

$$ds = \frac{Edt}{\sqrt{2(E-V)}} \tag{5}$$

nella direzione della perpendicolare con verso positivo. Cioè le superfici si spostano con una *velocità normale*

$$u = \frac{ds}{dt} = \frac{E}{\sqrt{2\,(E-V)}}, \tag{6}$$

che, assegnata la costante E, è una pura funzione della posizione.

Ora si riconosce che il nostro sistema di superfici $W=$cost. si può intendere come il sistema di superfici d'onda di un moto ondoso progressivo ma stazionario nello spazio delle q, per il quale il valore della velocità di fase in ogni punto dello spazio è dato dalla (6). Allora la costruzione delle perpendicolari si può evidentemente sostituire con la costruzione delle onde elementari di Huygens [con il raggio (5)] e del loro inviluppo. L'"indice di rifrazione" è proporzionale al reciproco della (6), dipende dalla posizione ma non dalla direzione. Lo spazio delle q è quindi otticamente disomogeneo ma isotropo. Le onde elementari sono sfere, ma - come qui si è già detto espressamente - sfere nel senso dell'elemento di linea (3).

La funzione d'azione W gioca per il nostro sistema di onde il ruolo della *fase*. L'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton è l'espressione del principio di Huygens. Se si formula il principio di Fermat

$$0 = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds}{u} = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds\sqrt{2(E-V)}}{E} = \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{2T}{E} dt = \frac{1}{E}\delta \int_{t_1}^{t_2} 2T dt, \tag{7}$$

si è portati direttamente al principio di Hamilton nella forma di Maupertuis (nel quale l'integrale sul tempo va inteso come al solito cum grano salis, cioè $T+V = E =$ cost. anche durante la variazione). I "raggi", cioè le traiettorie ortogonali alle superfici d'onda sono quindi *cammini* del sistema per il valore E dell'energia, in accordo con il ben noto sistema d'equazioni

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k}, \tag{8}$$

che afferma che da ogni funzione d'azione particolare può essere derivata una famiglia di cammini del sistema, come una corrente dal suo potenziale delle velocità[6]. (L'impulso p_k costituisce semplicemente il vettore velocità covariante, e le equazioni (8) affermano che esso è uguale al gradiente della funzione d'azione).

Sebbene nelle considerazioni presenti si parli di superfici d'onda, di velocità di propagazione, di principio di Huygens, esse non vanno tuttavia veramente considerate come relative a un'analogia della meccanica con l'ottica *ondulatoria*, bensì con l'ottica *geometrica*. Infatti il concetto di *raggio*, al quale per la meccanica fondamentalmente si perviene, appartiene all'ottica *geometrica*, è il *suo* solo concetto preciso. Anche il principio di Fermat si può intendere in termini di pura ottica geometrica con il solo uso del concetto di indice di rifrazione. E il sistema di superfici W, inteso come superfici d'onda, è per il momento in una relazione alquanto lasca con il moto meccanico, poiché il punto immagine del sistema meccanico non procede affatto lungo il raggio con la velocità dell'onda u, ma all'opposto la sua velocità (per E costante) è proporzionale ad$1/u$. Essa risulta direttamente dalla (3) come

$$v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{2T} = \sqrt{2(E-V)}. \tag{9}$$

Questa discordanza è lampante. In primo luogo secondo la (8): la velocità del sistema è *grande* quando grad W è grande, cioè quando le superfici W si addensano fittamente, ossia quando u è piccolo. In secondo luogo, dal significato di W come integrale sul tempo della funzione di Lagrange: questa *cambia* naturalmente durante il moto [di $(T-V)dt$ nel tempo dt] , quindi il punto immagine non *può* restare continuamente in contatto con la stessa superficie W.

E inoltre concetti anche importanti della teoria delle onde, come ampiezza, lunghezza d'onda, frequenza - o parlando più in generale la *forma* d'onda - non

[6]Vedasi in particolare A. Einstein, Verh. d. D. Physik. Ges. **19**, 77, 82 , 1917. L'interpretazione delle condizioni quantiche ivi data è di gran lunga preferibile a tutte le interpretazioni precedenti. Anche de Broglie si è rifatto ad essa.

compaiono nell'analogia, manca per essi un corrispettivo meccanico; neppure della funzione d'onda stessa si può parlare: W ha per le onde solo il significato di fase - invero alquanto nebuloso a causa dell'indeterminatezza della *forma* d'onda - .

Se si vede nell'intero parallelo niente più che un felice modo per visualizzare, questo difetto non disturba affatto, e si avvertirà il tentativo di rimuoverlo come un gioco ozioso: l'analogia *sussiste* con l'ottica *geometrica* o, se proprio si vuole, con un'ottica ondulatoria assai primitiva, e non con l'ottica ondulatoria nella sua costruzione completa. Che l'ottica geometrica costituisca per la *luce* solo un'approssimazione grossolana non cambia nulla. Per l'ulteriore costruzione dell'ottica dello spazio q nel senso della teoria delle onde si dovrebbe, per *conservare* l'analogia, badare proprio a che non ci si allontani sensibilmente dal caso limite dell'ottica geometrica, cioè che si scelga sufficientemente piccola la *lunghezza d' onda*[7], piccola rispetto a tutte le dimensioni dei cammini. Ma allora l'ingrediente non insegna niente di nuovo, esso decora l'immagine con roba superflua.

Così si potrebbe intendere a prima vista. Ma già il primo tentativo di una trasformazione nel senso della teoria delle onde porta a cose così sorprendenti, che sorge un sospetto del tutto diverso: *oggi sappiamo che* la *nostra meccanica classica fallisce per dimensioni dei cammini assai piccole* e *per curvature dei cammini assai forti.* Forse questo fallimento è completamente analogo al fallimento dell'ottica geometrica, cioè dell'"ottica per lunghezze d'onda infinitamente piccole", che avviene notoriamente quando gli "schermi" o le "aperture" non sono più grandi rispetto alla lunghezza d'onda reale, finita. Forse la nostra meccanica classica è *completamente* analoga all'ottica geometrica e come tale è falsa, non è in accordo con la realtà, fallisce quando i raggi di curvatura e le dimensioni del cammino non sono più grandi rispetto ad una certa lunghezza d'onda, che nello spazio delle q assume significato reale. Allora vale la pena di cercare una "meccanica ondulatoria"[8] - e la via più naturale per questo è certo lo sviluppo nel senso della teoria delle onde dell'idea di Hamilton.

§2. **Meccanica "geometrica" e "ondulatoria".**

Facciamo subito l'ipotesi che una costruzione più adeguata dell'analogia consista nell'assumere il sistema di onde prima considerato come onde *sinusoidali.* Essa è la più facile e la più naturale, tuttavia si deve sottolineare l'*arbitrarietà* che in essa è contenuta, di fronte al *significato fondamentale* di questa ipotesi. La funzione d'onda deve quindi contenere il tempo solo nella forma di un fattore sin$(\dots)$, l'argomento del quale è una funzione lineare di W. Poiché W è un'azione, ma la fase di un seno è un numero puro, il coefficiente di W deve avere la dimensione del reciproco di un'azione. Assumiamo che esso sia universale, cioè indipendente non solo da E, ma anche dalla natura del sistema meccanico. Lo possiamo ben indicare subito con $2\pi/h$. Il fattore temporale si scrive quindi

$$\sin(\frac{2\pi W}{h} + \text{cost.}) = \sin(-\frac{2\pi Et}{h} + \frac{2\pi S(q_k)}{h} + \text{cost.}). \tag{10}$$

[7] Vedi per il caso ottico A. Sommerfeld e Iris Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290, 1911. Ivi si mostra (sviluppando un'osservazione verbale di P. Debye), come l'equazione del *prim'*ordine e di *secondo* grado per la *fase* ("equazione di Hamilton") si possa derivare esattamente dall'equazione del *second'*ordine e di *primo* grado per la *funzione d'onda* "equazione d' onda") nel caso limite di lunghezza d'onda che si annulla.

[8] Vedi anche A. Einstein, Berl. Ber. p. 9 segg., 1925.

Allora la frequenza delle onde risulta essere

$$\nu = E/h. \tag{11}$$

Quindi senza palese artificio la frequenza delle onde nello spazio delle q risulta proporzionale all'energia del sistema[9]. Certamente ciò ha senso solo quando E è fissato in modo assoluto, non, come nella meccanica classica, solo a meno di una costante additiva. *Indipendente* da questa costante additiva è la *lunghezza d'onda*, secondo la (6) e la (11)

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2(E-V)}}, \tag{12}$$

infatti il radicando è il doppio dell'energia cinetica. Se facciamo un confronto grossolano e del tutto provvisorio con le dimensioni dell'orbita di un elettrone dell'idrogeno, come le dà la meccanica classica, si deve osservare che in conseguenza della (3) un "segmento" nel nostro spazio delle q non ha la dimensione di una lunghezza, ma di una lunghezza $\times\sqrt{massa}$. Le stesse dimensioni ha λ. Abbiamo quindi (come si vede facilmente) da dividere λ per la dimensione dell'orbita, diciamo a (cm), moltiplicata per la radice quadrata della massa m dell'elettrone. Il rapporto è dell'ordine di grandezza

$$\frac{h}{mva},$$

dove v è per il momento la velocità dell'elettrone (cm/sec). Il denominatore mva ha l'ordine di grandezza del momento angolare meccanico. Che questo, per orbite di Keplero di dimensioni atomiche, raggiunga almeno l'ordine di grandezza 10^{-27}, discende dai noti valori della carica e della massa dell'elettrone prima di qualsiasi teoria dei quanti. Otteniamo quindi in effetti per i *confini del dominio di validità approssimativo della meccanica classica* il giusto ordine di grandezza, se identifichiamo la nostra costante h con il quanto d'azione di Planck. - Questo solo per un orientamento provvisorio.

Se si esprime nella (6) E mediante ν secondo la (11), si ottiene

$$u = \frac{h\nu}{\sqrt{2(h\nu - V)}}. \tag{6'}$$

La dipendenza della velocità dell'onda dall'energia del sistema diviene quindi una dipendenza d'un certo tipo dalla *frequenza*, cioè una *legge di dispersione* per le onde. Questa legge di dispersione offre grande interesse. Abbiamo rammentato nel §1 che la superficie d'onda che si propaga ha solo un rapporto lasco con il moto del punto del sistema, poiché le loro velocità non sono e non possono essere uguali. Ma secondo le (9), (11) e (6') la velocità v del sistema ha anche per le onde un significato assai concreto. Si verifica immediatamente che

[9]Nella prima comunicazione questa relazione era risultata nell'ambito di una pura speculazione solo come un'equazione approssimata.

$$v = \frac{d\nu}{d\left(\frac{\nu}{u}\right)}, \tag{13}$$

cioè che la velocità del punto del sistema è quella di un *gruppo* d'*onde*, che coprono un piccolo intervallo di frequenze (velocità del segnale). Si ritrova qui una legge che de Broglie, facendo riferimento in modo essenziale alla teoria della relatività, aveva derivato per le "onde di fase" dell'elettrone, nelle belle ricerche[10] alle quali devo lo spunto per questo lavoro. Si vede che si tratta di un teorema di grande generalità, che non deriva dalla teoria della relatività, ma vale anche per ogni sistema conservativo della meccanica consueta.

Questa circostanza si può ora utilizzare per stabilire un legame assai più profondo di prima tra propagazione ondosa e moto del punto immagine. Si può provare a costruire un gruppo d'onde che in tutte le direzioni abbia dimensioni relativamente piccole. Un tale gruppo d'onde seguirà allora prevedibilmente le stesse leggi del moto del singolo punto immagine del sistema meccanico. Esso potrà fornire per così dire un *surrogato* del punto immagine, purché lo si possa considerare approssimativamente puntiforme, ossia purché si possa trascurare la sua estensione rispetto alle dimensioni del cammino del sistema. Ciò accadrà altresì solo quando le dimensioni del cammino, in particolare i raggi di curvatura del cammino, saranno assai grandi rispetto alla lunghezza d'onda. Allora per l'analogia con l'ottica consueta è a priori evidente che le dimensioni del gruppo d'onde non solo non si possono comprimere al di sotto dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda, ma che anzi il gruppo si deve estendere in tutte le direzioni per un gran numero di lunghezze d'onda, se esso è *approssimativamente monocromatico*. Ma questo lo dobbiamo richiedere perché il gruppo d'onda deve propagarsi come un tutto con una certa velocità di gruppo e corrispondere ad un sistema meccanico d'*energia determinata* (vedi equazione 11).

Per quanto vedo, tali gruppi d'onde si possono costruire, e proprio con lo stesso criterio costruttivo col quale Debye[11] e von Laue[12] hanno risolto nell'ottica consueta il problema di dare la rappresentazione analitica esatta d'un cono di raggi o d'un fascio di raggi. Risulta inoltre una relazione assai interessante con una parte della teoria di Jacobi-Hamilton ancora non discussa nel §1, cioè la ben nota derivazione delle equazioni di moto in forma compatta per derivazione di un integrale completo dell'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton rispetto alle costanti d'integrazione. Come si vede subito, il suddetto sistema di equazioni di Jacobi coincide con l'affermazione: il punto immagine del sistema meccanico coincide costantemente con *quel* punto nel quale i treni d'onda appartenenti ad un certo continuo si incontrano *con ugual fase*.

Nell'ottica la rappresentazione esatta nella teoria delle onde di un "fascio di raggi" con sezione finita "nettamente" delimitata che viaggia da un fuoco ad un altro si ottiene secondo Debye nel modo seguente: si sovrappongano onde *piane*, ciascuna delle quali per conto suo riempirebbe l'intero spazio, e precisamente si sovrapponga un *continuo* di siffatti treni d'onda, facendo variare la normale d'onda entro un assegnato angolo solido. Le onde si cancellano allora quasi completamente per

[10] L. de Broglie, Annales de Physique (10) **8**, p. 22, 1925. (Thèses, Paris 1924.)
[11] P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 755, 1909.
[12] M. v. Laue, ibidem **44**, 1197 (§2), 1914.

interferenza all'esterno d'un certo cono doppio; esse rappresentano in modo esatto secondo la teoria delle onde il fascio delimitato di raggi che si cercava, con tutti i fenomeni di diffrazione necessariamente imposti dalla delimitazione. - Allo stesso modo di uno *finito*, si può così rappresentare anche un cono di raggi infinitesimo, se si lascia variare la normale d'onda del gruppo solo all'interno di un angolo solido infinitesimo. Questo ha utilizzato v. Laue nella sua famosa dissertazione sui gradi di libertà dei fasci di raggi[13]. Invece di lavorare, come finora tacitamente assunto, con onde esattamente monocromatiche, si può infine lasciar variare anche la *frequenza* entro un intervallo infinitesimo, e con opportuna distribuzione delle ampiezze e delle fasi si può restringere l'eccitazione ad una regione che anche nella direzione longitudinale sia relativamente piccola. S'ottiene così la rappresentazione analitica di un "pacchetto d'energia" di dimensioni relativamente piccole che si propaga con la velocità della luce o, se è presente dispersione, con la velocità di gruppo. Inoltre la *posizione* via via occupata dal pacchetto d'energia - quando non si venga alla sua struttura dettagliata - è data in modo assai plausibile come quel punto dello spazio dove *tutte* le onde piane sovrapposte si incontrano con fase *esattamente* coincidente.

Trasporteremo ora questa trattazione alle onde nello spazio delle q. Scegliamo ad un determinato tempo t un certo punto P dello spazio delle q, dove dovrà passare il pacchetto d'onde al tempo t in una direzione assegnata R. Sia inoltre prescritta la frequenza media ν ovvero il valor medio di E per il pacchetto d'onde. Queste assegnazioni corrispondono esattamente, per il sistema meccanico, a prescrivere che esso debba partire ad un dato tempo t da una data configurazione con date componenti della velocità (energia più direzione uguale componenti della velocità).

Per trasferire ora la costruzione ottica abbiamo bisogno in primo luogo di *una* famiglia di superfici d'onda della frequenza richiesta, cioè di *una* soluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali di Hamilton (1') per il valore assegnato di E, che chiamiamo W, la quale abbia la proprietà seguente: la superficie che al tempo t passa per il punto P, diciamo

$$W = W_0, \tag{14}$$

dovrà avere nel punto P la sua perpendicolare nella direzione prescritta R. Ma ciò non è tuttavia sufficiente. Invece dobbiamo ora poter variare infinitamente poco la famiglia di onde W con molteplicità n (n = numero dei gradi di libertà), in modo che la normale d'onda nel punto P riempia un angolo solido ad $n-1$ dimensioni infinitamente piccolo, e la frequenza E/h un intervallo monodimensionale infinitamente piccolo; nel far ciò si deve aver cura che tutti i membri di questo continuo n-dimensionale infinitamente piccolo di famiglie d'onde si incontrino al tempo t nel punto P con fasi esattamente coincidenti. Si dovrà dimostrare poi *dove* si trovi in un qualsiasi altro istante quel punto per il quale ha luogo questa coincidenza di tutte le fasi.

Per far ciò basterà che disponiamo di una soluzione W delle equazioni differenziali alle derivate parziali di Hamilton, che oltre che dalla costante E, che d'ora in poi indicheremo con α_1, dipenda da altre $n-1$ costanti $\alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$ in modo tale che essa non possa essere scritta come una funzione di meno di n combinazioni di queste n costanti. Allora infatti possiamo in primo luogo impartire ad α_1 il valore prescritto per E, e possiamo in secondo luogo determinare $\alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$ in modo che

[13]luogo citato.

la superficie della famiglia che passa per il punto P abbia nel punto P la direzione assegnata R. Intendiamo d'ora in poi con α_1, $\alpha_2 \dots \alpha_n$ *questi* valori, e la (14) sia la superficie di *questa* famiglia che al tempo t passi per il punto P. Consideriamo allora il *continuo di famiglie* che appartiene ai valori α_k di una regione infinitesima degli α_k. Un membro di questo continuo, cioè una *famiglia*, sarà dato da

$$W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \cdots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = \text{ cost.} \tag{15}$$

per una sequenza di valori $d\alpha_1$, $d\alpha_2 \dots d\alpha_n$ *fissi*, e al variare della costante. Quel membro di *questa famiglia*, cioè quindi quella superficie singola, che al tempo t passa per il punto P, sarà determinato dalla seguente scelta della costante:

$$W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \cdots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = W_0 + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0 d\alpha_1 + \cdots + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0 d\alpha_n, \tag{15$'$}$$

dove $(\partial W/\partial \alpha_1)_0$ eccetera sono quelle *costanti* che si ottengono quando si introducono nelle derivate corrispondenti le coordinate del punto P e il valore t del tempo (del resto quest'ultimo interviene realmente soltanto in $\partial W/\partial \alpha_1$).

Le superfici (15') per tutte le possibili sequenze di valori $d\alpha_1$, $d\alpha_2 \dots d\alpha_n$ costituiscono per conto loro *una famiglia*. Tutte queste al tempo t passano dal punto P, le loro normali d'onda riempiono con continuità un piccolo angolo solido (con $n-1$ dimensioni); inoltre il loro parametro E varia in un intervallo piccolo. La famiglia di superfici (15') è così fatta che ognuna delle famiglie di superfici (15) ha nella (15') *un* rappresentante, cioè quel membro che al tempo t passa per il punto P.

Assumeremo ora che gli angoli di fase delle funzioni d'onda che appartengono alle famiglie (15) coincidano proprio per questi rappresentanti inviati alla (15'). Essi quindi coincidono al tempo t nel punto P.

Ci chiediamo adesso: anche ad *un tempo qualsiasi* esiste un punto nel quale tutte le superfici della famiglia (15') si taglino e *quindi nel quale* tutte le funzioni d'onda che appartengono alle famiglie (15), coincidano in fase? La risposta è: il punto di coincidenza delle fasi *esiste*, ma *non* è il punto comune d'intersezione delle superfici della famiglia (15'), infatti ad un tempo arbitrario un punto siffatto *non esiste più.* Invece il punto di coincidenza delle fasi si realizza in modo *tale*, che le famiglie (15) *cambiano continuamente* il rappresentante che mandano nella (15').

Lo si riconosce così. Per il punto d'intersezione comune a tutti i membri della (15$'$) ad un certo tempo dev'essere simultaneamente

$$W = W_0, \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0, \ \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_2}\right)_0, \dots \ \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0, \tag{16}$$

mentre i $d\alpha_1$ sono arbitrari all'interno d'un piccolo intervallo. In queste $n+1$ equazioni vi sono a secondo membro costanti, a primo membro funzioni delle $n+1$ quantità $q_1, q_2 \dots q_n, t$. Le equazioni sono soddisfatte per il sistema di valori iniziali, cioè per le coordinate del punto P e per l'istante iniziale t. Per un altro valore arbitrario di t non ammettono *nessuna* soluzione in $q_1 \dots q_n$, ma *sovradeterminano* il sistema di queste n quantità.

Si può anche procedere nel modo seguente. Si lascia provvisoriamente da parte la prima equazione, $W = W_0$, e si determinano le q_k in funzione del tempo e delle costanti con le n equazioni restanti. Chiamiamo questo punto Q. Per esso la *prima* equazione naturalmente *non* sarà soddisfatta, ma il suo primo membro sarà diverso dal secondo di un certo ammontare. Se si ritorna alla genesi del sistema di equazioni (16) dalle (15'), quanto ora detto significa che Q non è un punto comune per la famiglia di superfici (15'), ma piuttosto per una famiglia di superfici che si ottiene dalla (15′) se si varia il secondo membro della (15') di un ammontare costante per tutte le superfici della famiglia. Chiamiamo (15″) la famiglia così ottenuta. Per essa quindi Q è punto comune. Essa si ottiene, come prima anticipato, dalla famiglia (15') quando ciascuna delle famiglie (15) cambia il suo rappresentante inviato nella (15'). Questo cambiamento avviene con la variazione della costante nella (15) *dello stesso ammontare* per tutti i rappresentanti. Ma in questo modo l'*angolo di fase* sarà cambiato dello stesso ammontare per tutti i rappresentanti. Come i vecchi, così anche i nuovi rappresentanti, cioè i membri della famiglia che chiamiamo (15"), e che si intersecano nel punto Q, coincidono nell'angolo di fase. Ciò significa quindi:

Il punto Q, determinato in funzione del tempo dalle n equazioni

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0, \dots \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0 \tag{17}$$

è costantemente un punto di coincidenza delle fasi per l'intera famiglia di famiglie di onde (15).

Delle n superfici, per le quali Q risulta dalle (17) punto d'intersezione, solo la prima è mobile, le altre stanno ferme [solo la prima delle equazioni (17) contiene il tempo]. Le $n-1$ superfici ferme determinano la *traiettoria* del punto Q come loro linea d'intersezione. Si può dimostrare facilmente che questa linea d'intersezione è una traiettoria ortogonale alla famiglia W =cost.. Infatti per ipotesi W soddisfa identicamente in $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ l'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton (1'). Se ora si deriva tale equazione rispetto ad α_k $(k = 2, 3, \dots n)$ si ottiene la proprietà, che la normale alla superficie d'una superficie $\partial W/\partial \alpha_k =$ cost. è in ogni punto di questa superficie *ortogonale* alla normale alla superficie della superficie $W =$ cost. che passa per lo stesso punto, cioè che ognuna delle due superfici *contiene* la normale dell'altra. Se la linea d'intersezione delle $n-1$ superfici (17) ferme non è ramificata, come certo accade in generale, ogni elemento della linea d'intersezione, essendo il *solo* elemento *comune* delle $n-1$ superfici, coincide con la normale delle superfici W che passano dallo stesso punto, cioè la linea di intersezione è traiettoria ortogonale delle superfici W, c. v. d..

In modo assai più breve, per così dire stenograficamente, le considerazioni alquanto prolisse che ci hanno portato alle equazioni (17) si possono anche riassumere nel modo seguente: W significa, a meno di una costante universale $(1/h)$, l'angolo di fase della funzione d'onda. Se si ha non solo *uno*, ma una varietà continua di sistemi d'onda e se gli stessi sono ordinati in modo continuo da un qualche parametro continuo α_i, le equazioni $\partial W/\partial \alpha_i =$ cost. esprimono il fatto che tutti gli individui (sistemi di onde) infinitamente vicini di questa varietà hanno fase coincidente. Queste equazioni determinano quindi il luogo geometrico dei punti di coincidenza delle fasi. Se le equazioni sono sufficienti, questo luogo si riduce ad un punto, e allora le equazioni determinano il *punto* di coincidenza delle fasi in funzione del tempo.

Poiché il sistema d'equazioni (17) coincide col noto secondo sistema d'equazioni di Jacobi, abbiamo quindi dimostrato che:

Il punto di coincidenza della fase per certe varietà infinitesime ad n parametri di sistemi di onde si muove con la stessa legge del punto immagine del sistema meccanico.

Ritengo che sia un compito assai difficile dimostrare esattamente che la sovrapposizione di questi sistemi di onde dia davvero un'eccitazione sensibile solo in un intorno relativamente piccolo del punto di coincidenza delle fasi, mentre essa si cancella ovunque per interferenza fino ad essere impercettibile, oppure che quanto detto accade almeno per un'opportuna scelta delle ampiezze, ed eventualmente per una scelta particolare della *forma* delle superfici d'onda. Farò l'ipotesi fisica, che assocerò a quanto è da provare, senza addentrarmi oltre nel problema. La fatica sarà compensata solo quando l'ipotesi risulterà vera e quando la sua applicazione richiederà quell'analisi.

Invece si può star sicuri che la regione entro la quale si può confinare l'eccitazione misura ancora almeno un gran numero di lunghezze d'onda in ogni direzione. Ciò è subito evidente; infatti finché ci si sposta dal punto di coincidenza delle fasi solo di *poche* lunghezze d'onda, la coincidenza delle fasi viene a malapena toccata, l'interferenza è ancora quasi altrettanto favorevole come in quel punto stesso. In secondo luogo basta il riferimento al caso euclideo tridimensionale dell'ottica consueta per esser certi che si ha questo comportamento, per lo meno in generale.

Ciò che credo con grande determinazione è quanto segue:

Gli eventi meccanici reali vengono in modo opportuno compresi ovvero rappresentati mediante i *processi ondulatori* nello spazio delle q e non mediante il moto del *punto immagine* in questo spazio. Lo studio del moto del punto immagine, che costituisce l'oggetto della meccanica classica, è solo un procedimento approssimato e come tale ha esattamente la stessa giustificazione che ha l'ottica geometrica o dei raggi riguardo ai processi ottici reali. Un processo meccanico macroscopico verrà rappresentato come un segnale ondulatorio del tipo sopra descritto, che con approssimazione sufficiente si possa considerare puntiforme se confrontato con la struttura geometrica della traiettoria. Abbiamo visto che allora per un segnale o gruppo d'onde siffatto valgono davvero proprio le stesse leggi del moto che la meccanica classica enuncia per il punto immagine. Questo approccio perde tuttavia ogni senso quando la struttura del cammino non è più assai grande rispetto alla lunghezza d'onda, o addirittura è confrontabile con essa. Allora *deve* intervenire la trattazione rigorosa della teoria delle onde, cioè per farsi un'immagine della varietà dei processi possibili si deve partire dall'*equazione* d'*onda* e non dalle equazioni fondamentali della meccanica. Queste ultime sono altrettanto inutilizzabili per la spiegazione della struttura microscopica degli eventi meccanici quanto lo è l'ottica geometrica per la spiegazione dei *fenomeni di diffrazione.*

Laddove una certa interpretazione di questa struttura microscopica in connessione con la meccanica classica, però con ipotesi aggiuntive assai artificiose, è stata sostanzialmente raggiunta, ed ha vantato risultati pratici del più alto valore, mi pare assai significativo che questa teoria - intendo la teoria dei quanti nella forma preferita da Sommerfeld, Schwarzschild, Epstein ed altri - sia nel rapporto più stretto proprio con l'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton e con la teoria delle soluzioni di Hamilton-Jacobi, cioè con quella forma della meccanica classica che già contiene l'indicazione più chiara riguardo al vero carattere ondulatorio degli eventi meccanici. L'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton esprime proprio il principio di Huygens (nella sua vecchia forma intuitiva, non in quella rigorosa di Kirchoff). E come questo, integrato con alcune prescrizioni del tutto incomprensibili all'ottico geometrico (costruzione delle zone di Fresnel) già rende conto in misura rilevante dei fenomeni di diffrazione, così dalla teoria della funzione d'azione potrebbe venir luce sui processi nell'atomo. Altrimenti ci si dovrebbe invischiare in contraddizioni insolubili, se - come però era assai naturale - si cercasse di conservare direttamente il concetto di *traiettoria del sistema* anche per questi processi atomici; allo stesso modo come ci si perde in cose incomprensibili, se nell'ambito d'un fenomeno di diffrazione si prova a seguire l'andamento dei *raggi di luce.*

Si pensi un po' quanto segue. Non darò con questo ancora nessuna immagine appropriata dell'evento reale, che non si deve ottenere affatto in questo modo, ma si deve ottenere solo dallo studio dell'equazione d'onda; illustrerò solo la situazione in modo puramente qualitativo. Si pensi quindi ad un gruppo d'onde con la proprietà prima descritta, posto in qualche modo su un'"orbita" piccola, all'incirca chiusa, le cui dimensioni siano solo dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda, quindi *piccole* rispetto alle dimensioni del gruppo d'onda stesso. È chiaro che allora la "traiettoria del sistema" nel senso della meccanica classica, ossia il cammino del punto della coincidenza di fase esatta, perderà completamente il suo ruolo privilegiato, poiché davanti, dietro e accanto a questo punto si estende un intero continuo di punti nei quali sussiste ancora coincidenza di fase quasi altrettanto completa, e che descrivono "orbite" del tutto diverse. Detto altrimenti: il gruppo d'onde occupa l'intera regione dell'orbita non come un tutto unico, ma arriva in esso da fuori da tutte le direzioni, anche distanti.

In *questo* senso interpreto, seguendo de Broglie, le "onde di fase" che accompagnano l'orbita dell'elettrone, nel senso cioè che almeno nell'ambito atomico la traiettoria dell'elettrone non assume affatto un significato privilegiato, ed ancor meno la posizione dell'elettrone sulla sua traiettoria. E in questo senso interpreto il convincimento che oggi viene sempre più sulla breccia: *in primo luogo*, che alla *fase* del moto dell'elettrone nell'atomo vada attribuito significato reale; *in secondo luogo*, che non si possa nemmeno affermare che l'elettrone si trovi ad un determinato istante su *una determinata* orbita quantica tra quelle selezionate dalle condizioni quantiche; *in terzo luogo*, che le leggi vere della meccanica quantistica non consistano in prescrizioni determinate per la *singola orbita*, ma che in queste leggi vere gli elementi dell'intera varietà di orbite di un sistema siano legati tra loro da equazioni, di modo che apparentemente sussista una certa interazione tra le diverse orbite[14].

Non è incomprensibile che un'analisi accurata dei risultati sperimentali debba condurre ad affermazioni di questo tipo, se i risultati sperimentali sono la conseguenza di una struttura siffatta degli eventi reali, come noi la rappresentiamo qui. Tutte queste affermazioni impongono sistematicamente d'abbandonare i concetti "posizione dell'elettrone" e "traiettoria dell'elettrone", e se si decide di non abbandonarli, essi restano pieni di contraddizioni. Queste contraddizioni s'avvertono così fortemente che ci si chiede se gli eventi nell'atomo si possano in generale incorporare nel modo di pensare spazio-temporale. Dal punto di vista filosofico una decisione definitiva in questo senso la riterrei una completa resa delle armi. Infatti non possiamo cambiare realmente le forme di pensiero, e ciò che all'interno di noi stessi non possiamo comprendere, non lo possiamo comprendere in generale. Esistono cose del genere - ma non credo che la struttura dell'atomo sia tra queste. - Dal

[14]Vedansi in particolare i lavori citati in seguito di Heisenberg, Born, Jordan, Dirac; inoltre N. Bohr, Die Naturwissenschaften, gennaio 1926.

nostro punto di vista non c'è ragione per un dubbio di questo tipo, sebbene o, per meglio dire, *poiché* il suo affiorare è assai comprensibile. Allo stesso modo anche un ottico geometrico che, nelle esperienze da lui condotte, costantemente fallisse nello spiegare i fenomeni di interferenza per mezzo del concetto di raggio, trovato valido nell'ottica macroscopica, potrebbe, dico, forse arrivare da ultimo all'idea che le *leggi della geometria* non siano applicabili ai fenomeni di interferenza, poiché egli sarebbe costantemente portato davanti al fatto che i raggi di luce, a lui noti come *rettilinei* e mutuamente *indipendenti*, ora addirittura in un mezzo omogeneo mostrano le più strane *curvature* e palesemente si *influenzano tra loro.* Ritengo quest'analogia *assai stretta.* Perfino delle *curvature* immotivate non manca l'analogo nell'atomo - si pensi alla "costrizione non meccanica" escogitata per interpretare l'effetto Zeeman anomalo.

In qual modo si dovrà procedere per la trasformazione in senso ondulatorio della meccanica nei casi in cui essa si rivela necessaria? Si deve partire, invece che dalla equazioni fondamentali della meccanica, da un'equazione d'onda per lo spazio delle q, e trattare la varietà dei processi possibili *secondo questa.* La funzione d'onda in questa comunicazione non si è ancora utilizzata esplicitamente, e soprattutto non la si è ancora enunciata. Il solo dato riguardante la sua enunciazione è la *velocità delle onde* data dalla (6) o dalla (6') in funzione del parametro dell'energia meccanica ovvero della frequenza, e da questo dato l'equazione d'onda evidentemente non è fissata in modo univoco. Non è in particolare garantito che essa debba essere proprio del secon'ordine, solo la ricerca della semplicità induce a tentare in primo luogo così. Si assumerà allora per la funzione d'onda ψ

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi - \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} = 0, \tag{18}$$

valida per processi che dipendano dal tempo solo mediante un fattore $\exp[2\pi i\nu t]$. Ciò vuol dire quindi, tenendo conto delle (6), (6') e (11)

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(h\nu - V)\psi = 0, \tag{18'}$$

ovvero

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0. \tag{18''}$$

L'operatore differenziale va evidentemente inteso in relazione all'elemento di linea (3). - Ma anche sotto l'ipotesi del secondo ordine, questa non è l'unica equazione compatibile con la (6), sarebbe possibile la generalizzazione consistente nel sostituire $\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi$ con

$$f(q_k)\operatorname{div}\left(\frac{1}{f\,(q_k)}\operatorname{grad}\psi\right), \tag{19}$$

dove f può essere una funzione qualsiasi di q_k, che però plausibilmente dovrebbe dipendere in qualche modo da E, $V(q_k)$ e dai coefficienti dell'elemento di linea (3) (si potrebbe per esempio pensare $f = u$). La nostra ipotesi è di nuovo dettata dalla ricerca della semplicità, tuttavia stavolta non ritengo esclusa un'eccezione[15].

[15] L'introduzione di $f(q_k)$ significa che non solo la "densità", ma anche l'"elasticità" varia con la posizione.

La sostituzione di un'equazione differenziale *alle derivate parziali* al posto delle equazioni fondamentali della dinamica per i problemi atomici appare ora a prima vista sommamente spiacevole a causa dell'enorme varietà di soluzioni che una tale equazione ammette. Già la dinamica classica aveva portato non ad una varietà ristretta, ma ad una assai ampia di soluzioni, cioè ad una famiglia continua, mentre secondo ogni esperienza solo un insieme discontinuo di queste soluzioni appare realizzato. Il compito della teoria dei quanti è, secondo l'idea dominante, proprio quello di selezionare mediante le "condizioni quantiche", dalla famiglia continua delle orbite possibili secondo la meccanica classica, la famiglia discreta di quelle che si trovano realmente. Sembra un cattivo inizio per un nuovo tentativo in questa direzione, che esso cominci con l'*accrescere* il numero delle soluzioni, il suo ordine di grandezza trascendente, invece che diminuirlo.

Invero anche il problema della dinamica classica si può ammantare nella veste di un'equazione *alle derivate parziali*, cioè proprio nell'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton. Ma la molteplicità delle soluzioni del problema non corrisponde alla molteplicità delle soluzioni dell'equazione di Hamilton. Una qualsiasi soluzione "completa" dell'equazione di Hamilton risolve *interamente* il problema meccanico; qualunque *altra* soluzione completa produce le stesse traiettorie, solo con un'altro modo di riassumere la varietà dei cammini.

Per quanto ora concerne il timore espresso riguardo all'equazione (18) come fondamento della dinamica atomica, non sosterrò affatto che ulteriori condizioni aggiuntive non debbano intervenire in questa equazione. Esse però non hanno più presumibilmente un carattere così totalmente strano e incompreso come le precedenti "condizioni quantiche", ma sono di quel tipo, che ci aspetteremmo in fisica per un'equazione differenziale: condizioni iniziali o al contorno. Esse non risultano in alcun modo *analoghe* alle condizioni quantiche. Però si dimostra in tutti i casi della dinamica classica, che io finora ho studiato, che l'equazione (18) *porta in sé le condizioni quantiche.* In certi casi, e in particolare in quelli per i quali l'esperienza parla in questo senso, essa seleziona *spontaneamente* certe frequenze o livelli d'energia come i soli possibili per processi stazionari, senza nessun'altra ipotesi aggiuntiva riguardo alla funzione ψ oltre al requisito quasi ovvio per una quantità fisica: che essa sia in tutto lo spazio delle configurazioni ad un sol valore, finita e continua.

Il timore espresso si muta così nel suo opposto, tutte le volte che si ha a che fare con i livelli d'energia o, diciamo più cautamente, con le frequenze. (Infatti che cosa si intenda con "energia delle oscillazioni" è una questione a parte; non ci si deve dimenticare che solo nel caso del problema ad un corpo si ha a che fare con qualcosa che ammette direttamente il significato di oscillazioni nello spazio tridimensionale reale). La determinazione dei livelli quantici *non avviene più* in due tappe sostanzialmente distinte: 1. determinazione di tutte le orbite dinamicamente possibili. 2. *Rigetto* di una stragrande parte delle soluzioni ottenute sub 1. e selezione di alcune poche mediante condizioni particolari; invece i livelli quantici sono determinati *in un colpo solo come gli autovalori dell'equazione (18), la quale porta in sé le proprie condizioni al contorno naturali.*

In che misura in tal modo nei casi complicati si ottenga anche una semplificazione analitica, ancora si sottrae al mio giudizio. Ma tendo a supporlo. La maggior parte degli analisti ha la sensazione che nel procedimento a tappe descritto sopra sub 1. si dovrebbe richiedere che la soluzione di un problema complicato sia fatta in vista del risultato finale: energia funzione razionale per lo più assai semplice dei numeri quantici. È noto che già l'applicazione del metodo di Hamilton-Jacobi porta una grande semplificazione, in quanto il calcolo effettivo della soluzione meccanica viene aggirato. Basta valutare gli integrali che rappresentano gli impulsi, invece che con un estremo superiore variabile, solo per un cammino d'integrazione chiuso in campo complesso, cosa che richiede molta meno fatica. Se la soluzione completa delle equazioni differenziali alle derivate parziali di Hamilton dev'essere pur sempre nota, cioè rappresentata mediante quadrature, l'integrazione del problema meccanico dev'essere fatta in linea di principio per valori iniziali arbitrari.

- Nella ricerca degli autovalori di un'equazione differenziale si procede altresì nella prassi per la maggior parte dei casi cercando in primo luogo la soluzione senza tener conto di condizioni al contorno o di continuità, e dalla forma della soluzione si desumono quei valori dei parametri per i quali la soluzione soddisfa le condizioni suddette. Un esempio al riguardo lo dà la nostra prima comunicazione. Ma si riconosce anche in questo esempio - cosa tipica per i problemi agli autovalori - che la soluzione, che *in generale* era data solo in forma analitica assai difficile da ottenere [Eq. (12), loc. cit.], per gli autovalori corrispondenti alle "condizioni al contorno naturali" si semplifica moltissimo. Non sono abbastanza informato sul fatto se già oggi siano stati elaborati dei metodi *diretti* per il calcolo degli autovalori. È noto che ciò accade per la distribuzione degli autovalori con *numero* d'*ordine grande*. Ma questo caso limite qui *non* c'interessa proprio, esso corrisponde alla meccanica classica, macroscopica. Per la spettroscopia e per la fisica atomica in generale interessano proprio i *primi* 5 o 10 autovalori, già il *primo* da *solo* sarebbe un grande risultato, esso determina il *potenziale di ionizzazione*. Per l'idea acuta, per la quale ogni problema agli autovalori si può porre come problema di massimo-minimo senza un riferimento diretto all'equazione differenziale, mi sembra assai probabile che si debbano poter trovare metodi diretti per il calcolo almeno approssimato degli autovalori, qualora ve ne fosse la necessità *urgente*. Quanto meno dovrebbe esser possibile trovare in singoli casi se autovalori *noti* numericamente con tutta la precisione desiderabile *soddisfino* al problema oppure no. -

Non potrei a questo punto passare sotto silenzio il fatto che attualmente da parte di Heisenberg, Born, Jordan e di qualche altro eminente scienziato[16] è in corso un tentativo di rimuovere la difficoltà dei quanti, che ha già portato a risultati così notevoli, che sarebbe difficile dubitare che esso contenga comunque una parte di verità. Come *tendenza* il tentativo di Heisenberg è assai vicino al presente, del quale abbiamo già parlato prima. È diverso nel metodo così toto genere, che non sono riuscito finora a trovare l'anello di congiunzione. Coltivo la speranza del tutto determinata che questi due tentativi non si combattano tra loro, ma che, proprio a causa dell'enorme diversità del punto di partenza e del metodo, si completino a vicenda, di modo che l'uno aiuti a procedere dove l'altro fallisce. La forza del programma di Heisenberg sta nel fatto che si propone di dare le *intensità delle righe*, una questione che noi qui abbiamo finora tenuto lontano. La forza del tentativo presente - se mi è consentito esprimere un parere in proposito - sta nel punto di vista fisico di guida, che getta un ponte tra gli eventi meccanici macroscopici e quelli microscopici, e che rende comprensibile l'apparentemente diversa modalità di trattamento che essi richiedono. Per me personalmente c'è un particolare fa-

[16]W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born e P. Jordan, ibidem **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg e P. Jordan, ibidem **35**, 557, 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **109**, 642, 1925.

scino nell'idea delle frequenze emesse come "battimenti", menzionata alla fine della comunicazione precedente, riguardo alla quale credo anche che permetterà una comprensione intuitiva delle formule dell'intensità.

§3. **Esempi di applicazione.**

Aggiungeremo ora al problema di Keplero trattato nella prima comunicazione alcuni altri esempi. Sono i più semplici tra tutti, poiché provvisoriamente siamo limitati alla meccanica *classica* senza campo magnetico[17].

1. L'oscillatore di Planck. La questione della degenerazione.

Trattiamo in primo luogo l'oscillatore monodimensionale: La coordianta q sia l'elongazione moltiplicata per la radice quadrata della massa. Le due forme dell'energia cinetica sono allora

$$\overline{T} = \frac{1}{2}\dot{q}^2, \ T = \frac{1}{2}p^2. \tag{20}$$

L'energia potenziale è

$$V(q) = 2\pi^2\nu_0^2 q^2, \tag{21}$$

dove ν_0 è la frequenza propria nel senso della meccanica. Allora l'equazione (18) per questo caso si scrive:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(E - 2\pi^2\nu_0^2 q^2\right)\psi = 0. \tag{22}$$

Sia per brevità

$$a = \frac{8\pi^2 E}{h^2}, \ b = \frac{16\pi^4\nu_0^2}{h^2}, \tag{23}$$

quindi

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \left(a - bq^2\right)\psi = 0. \tag{22'}$$

Introduciamo come variabile indipendente

$$x = qb^{1/4} \tag{24}$$

e otteniamo

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{a}{\sqrt{b}} - x^2\right)\psi = 0. \tag{22''}$$

[17]Nella meccanica relativistica e tenendo conto di un campo magnetico le predizioni dell'equazione di Hamilton sono più complicate. Nel caso d'un elettrone singolo essa afferma che il gradiente *tetradimensionale* della funzione d'azione, *diminuito* di un vettore dato (il tetrapotenziale), ha valore costante. La trasposizione di questa asserzione nella teoria delle onde comporta parecchie difficoltà.

Gli autovalori e le autofunzioni di questa equazione sono *noti*[18]. Con il segno usato qui gli autovalori sono

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = 1,\ 3,\ 5 \ldots (2n+1) \ldots \tag{25}$$

Le autofunzioni sono le *funzioni ortogonali di Hermite*

$$\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) H_n(x). \tag{26}$$

$H_n(x)$ indica l'n-esimo polinomio di Hermite, che si può definire come

$$H_n(x) = (-1)^n \exp[x^2] \frac{d^n \exp[-x^2]}{dx^n} \tag{27}$$

ovvero esplicitamente

$$\begin{aligned} H_n(x) = (2x)^n &- \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} \\ &+ \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} - + \ldots \end{aligned} \tag{27'}$$

I primi di questi polinomi si scrivono

$$\begin{aligned} &H_0(x) = 1,\ H_1(x) = 2x,\ H_2(x) = 4x^2 - 2, \\ &H_3(x) = 8x^3 - 12x,\ H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 \ldots\ldots \end{aligned} \tag{27''}$$

Se consideriamo gli autovalori, risulta dalle (25) e (23)

$$E_n = \frac{2n+1}{2} h\nu_0;\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \ldots \tag{25'}$$

Come livelli quantici appaiono quindi i cosidetti multipli "semiinteri" dei "quanti d'energia" propri dell'oscillatore, cioè i multipli *dispari* di $h\nu_0/2$. Le separazioni dei livelli, che solo importano per la radiazione, sono le stesse che nella teoria usata finora. È stupefacente che i nostri livelli quantici siano *esattamente* gli stessi che nella teoria di Heisenberg! - Per la teoria del *calore specifico* questo scostamento dalla teoria usata finora non è senza significato; tuttavia esso entra in gioco solo quando, in conseguenza della dilatazione termica, la frequenza propria ν_0 *varia.* Formalmente si tratta della vecchia questione dell'"energia di punto zero", che già era stata considerata in relazione al dilemma: prima o seconda interpretazione della teoria di Planck. - Il termine $h\nu_0/2$ ha influenza anche sulla legge degli *estremi di banda.*

Se si reintroduce, secondo le (24) e (23), la quantità originaria q, le *autofunzioni* (26) si scrivono:

$$\psi_n(q) = \exp\left[-\frac{2\pi^2\nu_0 q^2}{h}\right] H_n\left(2\pi q\sqrt{\frac{\nu_0}{h}}\right). \tag{26'}$$

[18]Vedi Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I (Berlin, Springer 1924) V, §9, p. 261, Eq. 43, inoltre II, §10, 4, p. 76.

Dalla (27") si apprende che la prima autofunzione è una "curva d'errore gaussiana", che la seconda si annulla nell'origine e corrisponde per x positivi ad una "distribuzione di Maxwell delle velocità" in due dimensioni; essa è continuata in forma dispari per x negativi. La terza autofunzione è di nuovo pari, negativa nell'origine, ed ha due punti di zero simmetrici $\pm 1/\sqrt{2}$; eccetera. Si può facilmente riconoscere e tracciare l'andamento qualitativo; al riguardo si deve tener presente che le radici di polinomi successivi si *separano* mutuamente. Dalla (26') si riconosce che i punti caratteristici delle autofunzioni, come ampiezza a mezza altezza (per $n = 0$), punti di zero, massimi, per ordine di grandezza stanno nell'ambito delle oscillazioni d'un oscillatore classico. Infatti per *l'ampiezza* classica dell'oscillazione n-esima si trova facilmente

$$q_n = \frac{\sqrt{E_n}}{2\pi\nu_0} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{\nu_0}}\sqrt{\frac{2n+1}{2}}. \tag{28}$$

Tuttavia, a quanto vedo, in generale il valore *esatto* dell'ascissa del *punto di svolta* classico non ha alcun significato preciso nel comportamento dell'autofunzione. Si potrebbe sospettare che i punti di svolta abbiano per l'onda nello spazio delle fasi *il* significato che ivi il quadrato della velocità di propagazione diventi *infinito* e per distanze maggiori *negativo.* Ma ciò nell'equazione differenziale (22) significa solo *l'annullarsi* del coefficiente di ψ e non dà luogo ad alcuna singolarità.

Non posso reprimere qui l'osservazione valida in generale, non solo per l'oscillatore: che però questo annullarsi e diventare immaginaria della velocità di propagazione è qualcosa di assai caratteristico. È la base analitica per la selezione di autovalori netti mediante la sola condizione di finitezza della funzione. Spiego meglio. È noto che un'equazione d'onda con velocità di propagazione *reale* significa questo: il valore della funzione col passare del tempo *risulta accresciuto* tanto più, quanto più esso stia *sotto* al valor medio della funzione nell'intorno spaziale del punto considerato; e vice versa. Un'equazione siffatta ha per conseguenza, anche se non istantaneamente e in modo continuo, come *l'equazione del calore*, col passar del tempo un *ritorno all'equilibrio* delle escursioni estreme e non dà luogo in nessun punto ad un accrescimento senza limite della funzione. - Un'equazione delle onde con velocità di propagazione *immaginaria* significa l'esatto contrario: valori della funzione, che stanno sopra il valor medio dell'intorno *risultano accresciuti* e vice versa. Si comprende che una funzione governata da un'equazione siffatta corre il grosso rischio di crescere oltre ogni limite. Per evitare questo pericolo bisogna guidarla con molta precisione, e l'ente che rende ciò possibile è proprio l'autovalore esattamente determinato. Infatti si può vedere anche nell'esempio trattato nella prima comunicazione che la richiesta di autovalori netti sparisce in un batter d'occhio, non appena si scelga *positiva* la quantità là chiamata E, e quindi con una velocità reale dell'onda in tutto lo spazio.

Dopo questa digressione ritorniamo all'oscillatore e chiediamoci se cambia qualcosa, quando diamo all'oscillatore due o più gradi di libertà (oscillatore spaziale, corpo rigido). Se alle singole coordinate appartengono frequenze meccaniche (valori di ν_0) *diverse* non cambia nulla. Si assume ψ come *prodotto* di funzioni di ciascuna coordinata ed il problema si separa in tanti problemi singoli del tipo prima trattato quante sono le coordinate presenti. Le autofunzioni sono prodotti di funzioni ortogonali di Hermite, gli autovalori del problema complessivo si rappresentano come la somma degli autovalori dei problemi singoli in tutte le combinazioni possibili.

Nessun autovalore (del sistema totale) sarà multiplo, se si assume che tra i valori di ν_0 non sussista alcuna relazione razionale.

Se invece ciò accade, questo modo di trattare il problema è ancora *possibile*, ma non è certo *l'unico*. Si ha a che fare con autovalori multipli, e la "separazione" si può certamente eseguire anche in altre coordinate, per esempio nel caso dell'oscillatore spaziale isotropo in coordinate spaziali polari[19]. Gli autovalori che si ottengono sono tuttavia in ogni caso esattamente gli stessi, purché si possieda la "dimostrazione di completezza" per il sistema di autofunzioni ottenuto in *un* modo. Si riconosce in tutto ciò il parallelo completo delle relazioni ben note a cui va incontro il metodo di quantizzazione usato finora nel caso della *degenerazione*. Se si applicano le condizioni di Sommerfeld-Epstein *senza* tener conto d'una eventuale degenerazione è noto che si ottengono gli stessi livelli d'energia, ma si arriva ad asserzioni diverse riguardo alle orbite ammesse a seconda della scelta delle coordinate. Ciò qui *non* succede. Si arriva invece ad un sistema del tutto diverso di *autofunzioni* se per esempio si tratta il problema delle oscillazioni del moto di Keplero imperturbato in coordinate *paraboliche* invece che in coordinate polari, come abbiamo fatto nella prima comunicazione. Tuttavia come *possibile stato di oscillazione* non si deve scegliere proprio la singola oscillazione propri, ma un aggregato lineare arbitrario, finito o infinito di queste. E come tali le autofunzioni trovate in un secondo modo possono sempre essere rappresentate come aggregato lineare di autofunzioni trovate in un modo scelto a piacere, purché queste costituiscano un sistema *completo*.

Ma non si può girare attorno continuamente alla questione che finora non è stata affrontata affatto, come in realtà l'energia si ripartisca tra le oscillazioni proprie in un caso determinato. Ad imitazione della teoria dei quanti usata finora si inclina ad assumere che nel caso degenere solo l'energia della totalità delle oscillazioni proprie, che corrispondono ad un determinato autovalore, deve avere un certo ammontare prescritto, che nel caso non degenere appartiene ad una singola oscillazione. Provvisoriamente lascerei la questione *completamente* aperta - anche *riguardo al* punto, se i "livelli d'energia" trovati sono realmente gradini d'energia *del processo oscillatorio* oppure se per questo hanno *soltanto* il significato di frequenza. Se si accetta la teoria dei battimenti, per il realizzarsi delle frequenze nette di emissione l'interpretazione come livelli d'energia non è più richiesta.

Il rotatore con asse fisso nello spazio.

Per la mancanza dell'energia potenziale con un elemento di linea *euclideo* questo costituisce il più facile esempio pensabile per la teoria delle oscillazioni. Sia A il momento angolare, φ l'angolo di rotazione; come equazione delle oscillazioni s'ottiene evidentemente

$$\frac{1}{A}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 E}{h^2}\psi = 0. \tag{29}$$

[19]Si introdurrà inoltre un'equazione in r che va trattata esattamente con gli stessi metodi che sono stati applicati nella prima comunicazione al problema di Keplero. Anche l'oscillatore *mono*dimensionale porta del resto alla stessa equazione, se si introduce q^2 come variabile. Originalmente avevo risolto il problema direttamente in *questo* modo. Ringrazio il signor E. Fues per l'indicazione che si tratta dell'equazione differenziale dei polinomi di Hermite. - Il polinomio che compare nel problema di Keplero (equazione (18) della prima comunicazione) è la derivata di ordine $2n + 1$ del polinomio di Laguerre di ordine $n + l$, come ho in seguito riconosciuto.

Essa ha la soluzione

$$\psi = \frac{\sin}{\cos}\left[\sqrt{\frac{8\pi^2 EA}{h^2}} \cdot \varphi\right]. \tag{30}$$

Qui l'argomento dev'essere un multiplo *intero* di φ semplicemente in base al fatto che altrimenti ψ in funzione della coordinata φ o non sarebbe univoco o non sarebbe continuo; infatti $\varphi + 2\pi$ è lo stesso che φ. Questa condizione dà il risultato ben noto

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 A} \tag{31}$$

in *completo* accordo con la quantizzazione usata finora.

Questo risultato non ha tuttavia *nessun* valore per l'applicazione agli spettri a bande. Infatti verremo a conoscenza della circostanza peculiare, che la nostra teoria per il rotatore con asse *libero* dà un risultato *diverso. E ciò vale in generale.* Nelle applicazioni della meccanica ondulatoria non è consentito, per semplificare il calcolo, pensare la libertà di moto del sistema più ristretta di quanto essa *lo sia* realmente, anche quando in base all'integrazione delle equazioni meccaniche si sappia che il sistema nel moto particolare non faccia uso di certi gradi di libertà. Per la micromeccanica il sistema delle equazioni fondamentali meccaniche non è affatto competente, in essa le singole traiettorie, delle quali esso parla, non hanno alcuna esistenza individuale. Un processo ondulatorio riempie *l'intero* spazio delle fasi. È ben noto che per un processo ondulatorio proprio il *numero* delle dimensioni, nelle quali esso avviene, è qualcosa di molto importante.

3. Il rotatore rigido con asse libero.

Se si introducono come coordinate gli angoli polari ϑ, φ della congiungente dei nuclei, l'energia cinetica in funzione dell'impulso si scrive

$$T = \frac{1}{2A}\left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta}\right). \tag{32}$$

La forma è quella dell'energia cinetica di un punto materiale vincolato ad una superficie sferica. L'operatore di Laplace è quindi semplicemente quello della parte dipendente dagli angoli polari dell'operatore di Laplace spaziale e l'equazione delle oscillazioni (18") ottiene la forma seguente

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi AE}{h^2}\psi = 0. \tag{33}$$

Il requisito che la ψ sulla superficie sferica sia univoca e continua porta notoriamente alla condizione agli autovalori

$$\frac{8\pi^2 A}{h^2}E = n(n+1);\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots \tag{34}$$

È noto che le autofunzioni sono le funzioni della superficie sferica. - I livelli d'energia sono quindi

$$E_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A};\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots \tag{34'}$$

Questa determinazione si discosta da tutte le precedenti (eccetto forse quella di Heisenberg?). Tuttavia dagli esperimenti si era stati condotti a porre per n nella formula (31) valori "semiinteri", con varie ragioni. Si riconosce che la (34') in pratica fa da sola quello che la (31) fa con n semiinteri. Si ha infatti

$$n(n+1) = \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}.$$

La differenza sta solo in una piccola costante additiva, le *differenze* dei livelli nella (34') sono le stesse che nella "quantizzazione semiintera". Ciò vale anche per l'applicazione alle bande con onde corte, per le quali il momento d'inerzia a causa del "salto elettronico" è diverso negli stati iniziale e finale. Allora compare al più per *tutte* le linee di una banda un piccolo termine aggiuntivo costante, che viene incorporato nel grande "termine elettronico" ovvero anche nel "termine d'oscillazione dei nuclei". Del resto la nostra analisi, di questo piccolo termine aggiuntivo, vale a dire di

$$\frac{1}{4}\frac{8\pi^2}{h^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A'}\right)$$

finora non consente affatto di parlare in modo ben definito. La raffigurazione del momento d'inerzia fissato mediante "condizioni quantiche" per i moti elettronici e per le oscillazioni nucleari cade al di fuori dell'intero cerchio di idee seguito qui. Al prossimo numero mostreremo che per lo meno in modo approssimato si possono trattare simultaneamente le oscillazioni nucleari e le rotazioni della molecola biatomica con la sintesi dei casi trattati in 1. e 3.[20] - Si deve ancora ricordare che il valore $n = 0$ non corrisponde *all'annullarsi* della funzione d'onda ψ, ma ad un valore *costante* della stessa, dunque ad un'oscillazione di ampiezza costante su tutta la superficie sferica.

4. Il rotatore non rigido (molecola biatomica).

In seguito all'osservazione fatta alla fine del N. 2 per sua natura il problema va impostato con tutti i sei gradi di libertà, che esso realmente possiede. Scegliamo quindi le coordinate cartesiane x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 dei due atomi, le cui masse siano m_1, m_2. r sia la distanza mutua. L'energia potenziale è

$$\begin{aligned} V &= 2\pi^2\nu_0^2\mu(r-r_o)^2; \\ r &= \sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}. \end{aligned} \tag{35}$$

Qui

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \tag{36}$$

rappresenta la "massa risultante". ν_0 è la frequenza propria meccanica dell'oscillazione dei nuclei quando la congiungente dei nuclei è fissa. r_0 è la distanza alla quale l'energia potenziale è minima. Tutto questo va inteso nel senso della meccanica consueta.

[20]Vedi A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4^a ed. p. 833. Non prendiamo in considerazione qui i termini aggiuntivi anarmonici nell'energia potenziale.

Per l'equazione delle oscillazioni (18") si ottiene quanto segue

$$\begin{aligned}\frac{1}{m_1}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}\right)+\frac{1}{m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right)\\ +\frac{8\pi^2}{h^2}\left[E-2\pi^2\nu_0^2\mu(r-r_0)^2\right]\psi=0.\end{aligned}\tag{37}$$

Introduciamo come nuove variabili x, y, z, ξ, η, ζ:

$$\begin{aligned}x&=x_1-x_2,\ (m_1+m_2)\xi=m_1x_1+m_2x_2,\\ y&=y_1-y_2,\ (m_1+m_2)\eta=m_1y_1+m_2y_2,\\ z&=z_1-z_2,\ (m_1+m_2)\zeta=m_1z_1+m_2z_2.\end{aligned}\tag{38}$$

Il calcolo dà

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{m_1+m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial \zeta^2}\right)\\ +\left[a''-b'(r-r_0)^2\right]\psi=0,\end{aligned}\tag{37'}$$

dove si è posto per brevità

$$a''=\frac{8\pi^2E}{h^2},\ b'=\frac{16\pi^4\nu_0^2\mu}{h^2}.\tag{39}$$

Ora possiamo sostituire al posto di ψ il prodotto di una funzione delle coordinate relative x, y, z e di una funzione delle coordinate del baricentro ξ, η, ζ:

$$\psi=f(x,y,z)g(\xi,\eta,\zeta).\tag{40}$$

Per g si ottiene l'equazione

$$\frac{1}{m_1+m_2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2}\right)+\mathrm{Cost.}g=0.\tag{41}$$

Essa ha la stessa forma di quella che si otterrebbe per il moto in assenza di forze di un punto materiale di massa m_1+m_2. In questo caso la costante assumerebbe il significato

$$\mathrm{Cost.}=\frac{8\pi^2E_t}{h^2},\tag{42}$$

dove E_t è l'energia di traslazione del suddetto punto materiale. Immaginiamo di sostituire questo valore nella (41). Quali valori per E_t siano ammessi come autovalori dipende ora dal fatto se per le coordinate originarie e quindi per le coordinate del baricentro sia a disposizione l'intero spazio, senza che compaiano nuove energie potenziali. Nel primo caso ogni valore non negativo è ammesso, ogni valore negativo proibito. Allorquando E_t è non negativo, e *solo* allora, la (41) possiede soluzioni che non si annullano identicamente e che restano tuttavia finite nell'intero spazio. Ma se la molecola si trova in una "scatola", bisogna prendere questa come condizione al contorno per la funzione g, o esprimendosi in modo coerente: l'equazione (41) alle pareti della scatola, in seguito alla comparsa di energia potenziale aggiuntiva, muterà assai bruscamente la sua forma. Di conseguenza un insieme discreto di valori di E_t verranno selezionati come autovalori. Si tratta della "quantizzazione del moto di traslazione", per la quale di recente ho delineato i tratti principali, e ho mostrato che conduce alla teoria dei gas di Einstein[21].

Per il fattore f della funzione delle oscillazioni ψ dipendente dalle coordinate relative risulta ora l'equazione:

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)+\left[a'-b'(r-r_0)^2\right]f=0, \tag{43}$$

dove s'è posto per abbreviazione

$$a'=\frac{8\pi^2(E-E_t)}{h^2}. \tag{39'}$$

Introduciamo ora al posto delle x, y, z coordinate polari r, ϑ, φ (in accordo con l'uso fatto finora del simbolo r). Moltiplicando per μ si ottiene

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right\}&\\ +\left[\mu a'-\mu b'(r-r_0)^2\right]f=0.&\end{aligned} \tag{43'}$$

Nuova suddivisione di f. Il fattore dipendente dagli angoli polari è una funzione della superficie sferica. Di ordine n. La parentesi graffa vale $-n(n+1)f$. Pensiamo di sostituire questo valore, e per semplicità lasciamo il simbolo f per il fattore dipendente da r. Poi si introdurrà come nuova variabile *dipendente*

$$\chi=rf, \tag{44}$$

e poi come nuova variabile *indipendente*

$$\rho=r-r_0. \tag{45}$$

Il calcolo dà

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\rho^2}+\left[\mu a'-\mu b'\rho^2-\frac{n(n+1)}{(r_0+\rho)^2}\right]\chi=0. \tag{46}$$

Fin qui il calcolo si può eseguire esattamente. Ora introduciamo un'approssimazione che, lo so bene, avrebbe bisogno d'un fondamento più solido di quello che darò qui. Confrontiamo la (46) con l'equazione (22') trattata prima, con la quale coincide nella struttura, solo si distingue nei coefficienti della funzione incognita per termini dell'ordine di grandezza relativo ρ/r_0. Si vede che se si esegue lo sviluppo:

$$\frac{n(n+1)}{(r_0+\rho)^2}=\frac{n(n+1)}{r_0^2}\left(1-\frac{2\rho}{r_0}+\frac{3\rho^2}{r_0^2}-+\dots\right), \tag{47}$$

[21] Physik. Zeitschr. **27**, p. 95 (1926).

lo si sostituisce nella (46), si ordina per potenze di ρ/r_0 e al posto di ρ si sostituisce la variabile che se ne distingue solo per una costante piccola:

$$\rho' = \rho - \frac{n(n+1)}{r_0^2\left(\mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4}\right)}. \tag{48}$$

L'equazione (46) assume allora la forma

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\rho'^2} + \left(a - b\rho'^2 - \left[\frac{\rho'}{r_0}\right]\right)\chi = 0, \tag{46'}$$

con le abbreviazioni

$$\begin{aligned} a &= \mu a' - \frac{n(n+1)}{r_0^2}\left(1 - \frac{n(n+1)}{r_0^4\mu b' + 3n(n+1)}\right), \\ b &= \mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4}. \end{aligned} \tag{49}$$

Il simbolo $[\rho'/r_0]$ nella (46') indica termini che siano piccoli rispetto al più piccolo termine dell'ordine ρ'/r_0 ancora preso in considerazione.

Sappiamo dall'equazione (22'), con la quale confrontiamo ora la (46'), che le sue *prime* autofunzioni sono sensibilmente diverse da zero solo in un piccolo intervallo su entrambi i lati rispetto all'origine. Solo per numero d'ordine più alto esse si allargano gradualmente. Per un numero d'ordine più piccolo l'intervallo per l'equazione (46'), quando in essa *si trascuri* il termine $[\rho'/r_0]$ e si sostituisca l'ordine di grandezza delle costanti molecolari, è effettivamente piccolo rispetto ad r_0. Da qui traiamo la conclusione, lo ripeto, non rigorosa, che in questo modo si ottenga un'approssimazione utilizzabile per le prime autofunzioni all'interno della regione dove esse sono sensibilmente diverse da zero, ed anche per i primi *autovalori.* Dalla precedente condizione per gli autovalori (25) si derivano con un calcolo facile, riespandendo le abbreviazioni (49), (39') e (39) e introducendo la quantità piccola

$$\varepsilon = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4\nu_0^2\mu^2 r_0^4} = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4\nu_0^2 A^2} \tag{50}$$

come nuova abbreviazione, i seguenti *gradini d'energia*:

$$\begin{aligned} &E = E_t + \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A}\left(1 - \frac{\varepsilon}{1+3\varepsilon}\right) + \frac{2l+1}{2}h\nu_0\sqrt{1+3\varepsilon}, \\ &(n = 0,\ 1,\ 2,\cdots;\ l = 0,\ 1,\ 2,\cdots), \end{aligned} \tag{51}$$

dove ora si scrive

$$A = \mu r_0^2 \tag{52}$$

per il *momento d'inerzia.*

Nel linguaggio della meccanica classica ε è il quadrato del rapporto tra la frequenza di rotazione e quella di oscillazione ν_0; è quindi, nel caso d'applicazione ad una molecola, una quantità davvero piccola e la formula (51) ha, prescindendo da questa piccola correzione e dalle deviazioni di cui s'è parlato prima, la struttura desiderata. Essa è la sintesi delle (25') e (34'), dove ora E_t interviene come rappresentante dell'energia di traslazione. Va sottolineato che la bontà dell'approssimazione non deriva solo dalla piccolezza di ε, occorre anche che l non sia troppo grande. *Nella pratica* tuttavia per l intervengono solo numeri piccoli.

Le correzioni ε nella (51) *ancora non* tengono conto della deviazione delle oscillazioni dei nuclei dal tipo armonico puro. Perciò un confronto con la formula di Kratzer (vedi Sommerfeld, l.c.) e con l'esperienza ancora non è fattibile. Volevo portare il caso provvisoriamente come esempio di come il concetto intuitivo di *configurazione d'equilibrio* del sistema dei nuclei mantenga il suo significato anche nella meccanica ondulatoria, quando l'ampiezza dell'onda ψ è in pratica diversa da zero solo in un intorno piccolo della configurazione d'equilibrio. L'interpretazione immediata di questa funzione d'onda dipendente da *sei* variabili nello spazio *tri*dimensionale urta altresì contro difficoltà di natura concettuale.

Sul problema della rotazione-oscillazione della molecola biatomica si dovrà tornare prossimamente *tenendo conto* dei termini anarmonici nell'energia di legame. L'ipotesi scelta con gran talento da Kratzer per la trattazione di meccanica classica è pure quella adatta per la meccanica ondulatoria. Si deve però, per spingere il calcolo così lontano, com'è necessario per le finezze della struttura delle bande, far uso della teoria delle *perturbazioni degli autovalori e delle autofunzioni*, cioè della variazione che un dato autovalore e le corrispondenti autofunzioni di un'equazione differenziale subiscono, quando si aggiunga ai coefficienti della funzione incognita nell'equazione differenziale un piccolo "termine perturbativo". Questa "teoria delle perturbazioni" è l'esatta controparte di quella della meccanica classica, è solo più facile, perché nella meccanica ondulatoria ci muoviamo sempre nell'ambito di relazioni *lineari*. In prima approssimazione vale l'asserzione che la perturbazione dell'autovalore è uguale al termine perturbativo mediato "sul moto imperturbato".

La teoria delle perturbazioni allarga straordinariamente il campo d'applicazione analitico della nuova teoria. Come importante risultato pratico posso qui già addurre il fatto che *l'effetto Stark* del prim'ordine è stato trovato in accordo davvero completo con la formula di Epstein, divenuta indiscutibile a seguito della conferma sperimentale.

Zürich, Physikalische Institut der Universität.

(ricevuto il 23 febbraio 1926)