N° 30 and 31.

It is unfortunate that little is known of the circumstances that led Fermi to some of his most significant contributions in the theoretical field, in contrast to the adequate information that we possess concerning his experimental work. The reasons are fairly obvious. Even when the experiments were not performed in collaboration with other workers, their progress could be followed almost day by day by his colleagues. As a theoretician, Fermi was entirely self-sufficient, some of his work was done at home in the early hours of the morning, and occasionally even his closest associates had little information on the problem that had occupied his mind until he presented to them, in an informal lecture, the finished product of his meditations.

These remarks apply to the present paper, probably his most famous theoretical contribution, where he formulated the theory of an ideal gas of particles obeying the Pauli exclusion principle, now designated in his honor as " fermions ".

There is conclusive evidence to show that Fermi had been concerned with the problem of the absolute entropy constant at least since January 1924, when he wrote a paper (20) on the quantization of systems containing identical particles. He had also been discussing these problems with Rasetti several times in the following year. He told much later to Segrè that the division of phase space into finite cells had occupied him very much and that had not Pauli discovered the exclusion principle he might have arrived at it in a roundabout way from the entropy constant (cfr. N° 20). As soon as he read Pauli's article on the exclusion principle, he realized that he now possessed all the elements for a theory of the ideal gas which would satisfy the Nernst principle at the absolute zero, give the correct Sackur-Tetrode formula for the absolute entropy in the limit for low density and high temperature, and be free of the various arbitrary assumptions that it had been necessary to introduce in statistical mechanics in order to derive a correct entropy value. He does not seem to have been greatly influenced by Einstein's theory based on Bose's treatment of the black-body radiation as a photon gas, although he points out the analogy between the two forms of statistics. Apparently it took Fermi but a short time to develop the theory in the detailed and definitive form in which it was published in the German version.

It is noteworthy that Fermi did not enclose his ideal gas in a box, according to the current treatment, but placed the particles in a three-dimensional harmonic oscillator potential. In this way he obtained a spherically symmetric, monotonically decreasing gas density. For large radii, the density was always sufficiently low to ensure validity of the classical Boltzmann approximation and hence to define the temperature for the entire gas. Apart from this detail, the treatment is substantially identical with the one now found in most textbooks. He derived all the essential properties of the functions of the degeneracy parameter F (A) and G (A), gave their asymptotic expansions both for large and small values of A, and treated in detail the case of total degeneracy. The artifice of placing the molecules in a potential field led naturally later to the statistical theory of the atom as a degenerate electron gas; the main difference between the two problems being that in the latter case the potential is not given, being partly determined by the electrons themselves.

It is well known that Dirac [1] developed this type of statistics independently of Fermi. Dirac's paper was presented at the Royal Society on August 26, 1926, whereas Fermi's short note in « Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei » was presented at the meeting of that Academy on February 7, and his longer paper was received by the editor of the « Zeitschrift für Physik » on March 26 of the same year. Thus both of Fermi's publications antedate Dirac's by an appreciable time. Dirac was the first to show that the two types of statistics,

(1) P.A.M. DIRAC, « Proc. Roy. Soc. », A-112, 661 (1926).

now usually designated as Bose-Einstein and Fermi-Dirac, are related to the two possibilities of eigenfunctions of a system being either symmetric or antisymmetric with respect to the exchange of the coordinates of two identical particles. These two alternative possibilities had been independently pointed out by Heisenberg, although he did not develop the theory of an ideal gas of particles described by these eigenfunctions.

The first published application of Fermi's statistics to the degenerate electron « gas » in a metal seems to be due to Pauli [2] who used it to explain the weak, temperature-independent paramagnetism of the alkalies. The usefulness of the degenerate Fermi gas in accounting for many other, hitherto unexplained properties of metals was first pointed out by Sommerfeld [3], who illustrated part of his work at the Como Conference of 1927. Fermi was fully aware of the importance of his statistics for the electrons in a metal. In particular the fact that the specific heat of the electron gas in a metal was vanishingly small at ordinary temperatures had been an object of theoretical and experimental study by Corbino in Rome.

That Fermi was concerned with the application of the new statistics to the electrons in metals is evidenced by the following excerpts from the discussions of the Como congress.

First Fermi answers an objection raised by H. A. Lorentz in the discussion of the paper presented by Sommerfeld [4]:

LORENTZ: « Ich erlaube mir zu der Auseinandersetzung, die Prof. Sommerfeld von dieser schönen Theorie gegeben hat, eine kurze Bemerkung zu machen. Es wird angenommen, dass in einem gegebenen Metallstück nur *ein* Elektron in einem bestimmten Zustand, sagen wir in dem Nullzustand, sein kann. Gesetzt nun, wir hätten zwei gleiche Metallstücke, und in jedem derselben ein Elektron in jenem Zustande. Man würde erwarten, dass dann, wenn die beiden Körper durch einfache Zusammenstellung, ohne Aenderung ihrer Zustände, zu einem einzigen vereinigt werden, in diesem *zwei* Elektronen sich in dem Nullzustand befinden werden, und nicht wie angenommen wird, nur eines ».

FERMI: « Die von Prof. Lorentz erwähnte Schwierigkeit kann, wie mir scheint, durch die folgende Betrachtung beseitigt werden. Es sei ein Gefäss gegeben, das durch eine Wand in zwei gleichen Teilen A und B getrennt ist. Setzen wir jetzt ein Molekül in einem der Teilräume A oder B, so kann man seine hin und her Bewegung quantisieren und man findet für seine Geschwindigkeit gewisse Quantenwerte, dessen Dichte vom Volumen des Raumes abhängt, in welchem sich das Molekül hin und her bewegt. Fällt nun die Wand zwischen A und B so dass der Raum verdoppelt wird, so wird auch die Dichte der Quantenzustände doppel wie früher ».

« Wir wollen jetzt annehmen, dass in jedem Teil A und B des Gefässes N Moleküle enthalten sind. Ihre Geschwindigkeitsverteilung wird dann durch die Forderung beschränkt, dass jeder Quantenzustand höchstens einmal besetzt werden kann. Fällt nun die Wand, so wird die Anzahl der Moleküle verdoppelt, da aber auch die Anzahl der Plätze verdoppelt ist, so findet jedes Molekül sein Platz genau wie früher ».

During the same discussion, he briefly reports on his own work on metals [5]:

FERMI: « Ich möchte zur Arbeit des Herrn Prof. Sommerfeld bemerken, dass ich selbst eine Arbeit angefangen habe über deren Ergebnis ich kurz berichten will. Es handelt sich nämlich um die Berechnung der Verdampfungsenergie eines Metalles. Als Modell für das Metall wird ein Jonengitter angenommen wo die Elektronen sich wie die Moleküle eines Gases bewegen. Dieses Gas wird natürlich mit der neuen Statistik anstatt der alten berechnet. Man findet dann, dass die Elektronen in der Nähe der positiven Jonen sich etwas zusammendrängen, sodass man die Theorie des Metalles ungefähr auf dieselbe Grundlage setzt wie die Debye'sche starker Elektrolyte. Als direktes Ergebnis der Theorie kann man die

(2) W. PAULI jr., « ZS. f. Physik », *41*, 81 (1927).

(3) A. SOMMERFELD, « Naturwissenschaften », *15*, 825 (1927); « ZS. f. Physik. », *47*, 1 and 43 (1928).

(4) Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, 11–20 settembre 1927; vol. 2, pp. 470–471. Zanichelli, Bologna, 1928.

(5) Loc. cit., p. 471.

Energie berechnen, die nötig ist, um das Metall in Jonen und Elektronen zu trennen. Da man aber die Energie kennt welche frei wird, wenn man ein Elektron und ein Jon zu einem neutralen Atom vereinigt, kann man daraus auch die Energie entnehmen, welche nötig ist um ein neutrales Atom vom Metall zu entfernen, d. h. die Verdampfungsenergie. Die numerischen Rechnungen sind noch nicht vollständig fertig. Doch kann man jetzt schon sagen, dass aus dieser Theorie die Grössenordnung der Verdampfungsenergie richtig heraus kommt ».

Finally, in the discussion of the paper presented by Bohr on quantum mechanics and radiation theory, Fermi made the following comments [6]:

FERMI: « La nuova teoria dei quanti, di cui il prof. Bohr ci ha illustrate le basi concettuali, getta nuova luce sopra il problema dell'irradiazione. È mio desiderio richiamare l'attenzione sopra alcuni aspetti di questo problema. La questione della reazione della radiazione nella meccanica quantistica può esser trattata con il seguente metodo che permette di ottenere facilmente dei risultati concreti, benché esso sia in buona parte ipotetico. Consideriamo per semplicità un sistema nel quale siano ad un certo istante eccitati i due stati quantici nel senso di Schrödinger; secondo l'interpretazione statistica ciò vorrà dire che se si facesse una esperienza per decidere in quale di questi due stati l'atomo si trova effettivamente, esisterebbe un rapporto definito per la probabilità di trovarlo nell'uno o nell'altro di essi.

« Si può allora facilmente calcolare il momento elettrico del sistema il quale viene ad essere una funzione del tempo e dà, secondo la teoria classica dell'irradiazione, origine a una irradiazione con frequenza determinata secondo la relazione di Bohr dalle energie dei due stati, e a una reazione di radiazione che nella teoria classica è rappresentata da una forza avente in prima approssimazione la grandezza

$$\frac{2}{3c^3} e \dddot{p} .$$

« Questa forza può formalmente rappresentarsi come derivante da un potenziale variabile col tempo

$$(1) \qquad V_1 = -\frac{2}{3c^3} e \left(\dddot{p}_x x + \dddot{p}_y y + \dddot{p}_z z\right)$$

« Si può fare l'ipotesi che per tener conto della reazione della radiazione basti aggiungere al potenziale del sistema il potenziale (1). Effettivamente si trova che l'ipotesi conduce a risultati plausibili: si trova infatti che, come conseguenza di tale aggiunta al potenziale del sistema, esso passa dallo stato di maggiore energia a quello di energia minore in un tempo dell'ordine di grandezza delle vite medie atomiche. Si può anche facilmente seguire il modo in cui avviene tale passaggio tra i due stati quantici e calcolare quindi per es. la larghezza e la forma della riga spettrale che viene emessa nel salto quantico [7].

« Circa i nuovi metodi statistici nella meccanica dei quanti, vorrei fare qualche considerazione. È noto che la teoria dei quanti permette di determinare in modo del tutto naturale le dimensioni delle celle in cui è necessario dividere lo spazio delle fasi secondo la statistica di Boltzmann e Maxwell: se però in base a tale determinazione si vuole costruire la statistica di un gas perfetto si ci accorge che essa non è sufficiente allo scopo, poiché quando le dimensioni del recipiente in cui il gas è racchiuso diventano grandi gli stati quantici diventano più fitti per modo che alla fine viene a cessare ogni effetto della loro discontinuità.

« Per superare queste difficoltà sono stati recentemente fatti due tentativi, uno per parte di Einstein e uno da me: nel caso di Einstein si ammette tra le molecole del gas una dipendenza statistica del tipo di quella proposta da Bose per il caso dei quanti di luce; nel caso mio si è invece applicato a tutto il gas, considerato come un unico sistema costituito da tutte le molecole (che sono eguali tra di loro) il principio di esclusione di Pauli.

« I rapporti tra queste due statistiche sono stati chiariti per mezzo della nuova meccanica dai lavori di Heisenberg, Dirac e Winter: essi han dimostrato che se si ha un sistema che contiene delle particelle identiche tra di loro i suoi termini si dividono in gruppi per modo

(6) Loc. cit., pp. 594-596.

(7) E. FERMI, « Rend. Lincei », 5, 795 (1927).

che non è in alcun modo possibile ottenere dei passaggi tra due termini che appartengano a gruppi differenti. Uno di questi gruppi soddisfa alla statistica di Bose-Einstein e l'altro al principio di esclusione di Pauli e quindi alla statistica proposta dall'autore. L'esperienza ha fino ad ora dimostrato che gli elettroni di un atomo e anche i corpuscoli positivi soddisfano sempre al principio di esclusione.

« Applicando al gas di elettroni nell'interno di un metallo tale statistica, Pauli ha potuto spiegare il fatto che il paramagnetismo dei metalli alcalini solidi è considerevolmente minore di quanto corrisponderebbe al valore del momento magnetico dell'elettrone, e il Prof. Sommerfeld ci ha mostrato come si possa in base ad essa render conto anche di molte altre proprietà della conduzione metallica.

« Si può anche cercare in base alle stesse ipotesi di costruire una teoria dei metalli capace di render conto delle forze che tengono insieme la compagine del metallo. Basta perciò considerare gli ioni positivi del metallo disposti ai vertici del reticolato cristallino del metallo e calcolare poi la distribuzione degli elettroni di valenza sotto l'azione delle forze elettrostatiche con metodo simile a quello applicato da Debye e Hückel nella loro teoria degli elettroliti forti, ed applicando naturalmente la nuova statistica al posto di quella classica. I calcoli numerici necessari per questa teoria sono però assai lunghi e non sono ancora completi ».

F. RASETTI.

30.

SULLA QUANTIZZAZIONE DEL GAS PERFETTO MONOATOMICO

« Rend. Lincei », *3*, 145–149 (1926) (*).

1. Nella termodinamica classica si prende come calore specifico a volume costante di un gas perfetto monoatomico (riferendosi a una sola molecola) $c = 3\,k/2$. È chiaro però che se si vuole, anche per un gas ideale, ammettere la validità del principio di Nernst, bisogna ritenere che la precedente espressione di c sia soltanto una approssimazione per temperature elevate, e che in realtà c tenda a zero per $T = 0$, in modo che si possa estendere fino allo zero assoluto l'integrale esprimente il valore dell'entropia senza l'indeterminazione della costante. E per rendersi conto del come possa avvenire una tale variazione di c, è necessario ammettere che anche i moti del gas perfetto debbano essere quantizzati. Si capisce poi come una tale quantizzazione, oltre che sul contenuto di energia del gas, avrà anche una influenza sopra la sua equazione di stato, dando così origine ai così detti fenomeni di degenerazione del gas perfetto per basse temperature.

Lo scopo di questo lavoro è di esporre un metodo per effettuare la quantizzazione del gas perfetto che, a noi pare, sia il più possibile indipendente da ipotesi non giustificate sopra il comportamento statistico delle molecole del gas.

(*) Presentata dal Socio A. Garbasso nella seduta del 7 febbraio 1926.

Recentemente sono stati fatti numerosi tentativi di arrivare a stabilire l'equazione di stato del gas perfetto [8]. Le formule date dai vari autori e la nostra, differiscono tra di loro, e dalla equazione di stato classica, soltanto per temperature molto basse e per densità assai elevate; disgraziatamente sono queste le stesse circostanze nelle quali sono maggiormente importanti anche le deviazioni delle leggi dei gas reali da quelle dei gas perfetti; e siccome, in condizioni comodamente realizzabili sperimentalmente, le deviazioni dalla equazione di stato $pV = kT$ dovute alla degenerazione del gas, pur non essendo affatto trascurabili, sono sempre alquanto più piccole di quelle dovute all'essere il gas reale e non perfetto, le prime sono state fino ad ora mascherate da queste ultime; pur non essendo affatto escluso che, con una conoscenza più approfondita delle forze che agiscono tra le molecole di un gas reale, si possa, in un avvenire più o meno prossimo, separare tra di loro le due deviazioni, arrivando così a decidere sperimentalmente tra le diverse teorie della degenerazione dei gas perfetti.

2. Per poter effettuare la quantizzazione del moto delle molecole di un gas perfetto è necessario mettersi in condizioni tali da poter applicare al loro movimento le regole di Sommerfeld; e questo può naturalmente farsi in infiniti modi che, del resto, conducono tutti allo stesso risultato. Si può per es. supporre il gas racchiuso in un recipiente parallelepipedo a pareti elastiche, quantizzando il moto, triplamente periodico, della molecola che rimbalza tra le sei faccie del recipiente; o, più generalmente, si possono assoggettare le molecole a un qualsiasi sistema di forze tale che il loro moto venga ad essere periodico e possa quindi essere quantizzato. L'ipotesi che il gas sia perfetto ci autorizza in tutti questi casi a trascurare le forze agenti tra le molecole, per modo che il moto meccanico di ciascuna di esse viene a svolgersi come se le altre non esistessero. Si può tuttavia riconoscere che la semplice quantizzazione, con le regole di Sommerfeld, del moto delle molecole, considerate come completamente indipendenti le une dalle altre, non è sufficiente per ottenere dei risultati corretti; in quanto che, pur trovandosi così un calore specifico che tende a zero per $T = 0$, si ha però che il suo valore, oltre che dalla temperatura e dalla densità, viene anche a dipendere dalla quantità totale del gas, e tende, per qualunque temperatura, al limite $3\,k/2$ quando, pur restando costante la densità, la quantità totale del gas tende all'infinito. Appare dunque necessario ammettere che occorra qualche complemento alle regole di Sommerfeld, per il calcolo di sistemi che, come il nostro, contengono degli elementi non distinguibili tra di loro [9].

Per avere un suggerimento circa l'ipotesi più plausibile da farsi, conviene che esaminiamo come vanno le cose in altri sistemi che, al pari del nostro gas perfetto, contengono degli elementi indistinguibili; e precisamente vogliamo esaminare il comportamento degli atomi più pesanti dell'idrogeno,

(8) Vedi per esempio A. Einstein, «Sitzber. d. Pr. Akad. d. Wiss.», *22*, 261 (1924); *23*, 3, 18 (1925); M. Planck, «Sitzber. d. Pr. Akad. d. Wiss.», *23*, 49 (1925).

(9) E. Fermi, «N. C.», *1*, 145 (1924).

i quali tutti contengono più di un elettrone. Se consideriamo le parti profonde di un atomo pesante, siamo in condizioni tali che le forze agenti tra gli elettroni sono molto piccole in confronto di quelle esercitate dal nucleo. In queste circostanze la applicazione pura e semplice delle regole di Sommerfeld condurrebbe a prevedere che, nello stato normale dell'atomo, un numero considerevole di elettroni dovesse trovarsi in una orbita di quanto totale 1. In realtà si osserva invece che l'anello K è già saturato quando contiene due elettroni, e parimenti l'anello L si satura quando contiene 8 elettroni, etc. Questo fatto è stato interpretato da Stoner [10], e in modo ancora più preciso da Pauli [11], al modo seguente: caratterizziamo una orbita elettronica possibile in un atomo complesso mediante 4 numeri quantici; n, k, j, m, che hanno risp. i significati di quanto totale, quanto azimutale, quanto interno e quanto magnetico. Date le diseguaglianze alle quali debbono soddisfare questi 4 numeri, si trova che, per $n = 1$, esistono solo due terne di valori di k, j, m; per $n = 2$, ne esistono 8, etc. Per rendersi conto del fatto precedentemente osservato, basta dunque ammettere che nell'atomo non possano esistere due elettroni le cui orbite siano caratterizzate dagli stessi numeri quantici; bisogna in altre parole ammettere che una orbita elettronica sia già « occupata » quando contiene un solo elettrone.

3. Ci proponiamo ora di ricercare se una ipotesi simile non possa dare dei buoni risultati anche nel problema della quantizzazione del gas perfetto: ammetteremo dunque che nel nostro gas ci possa essere al massimo una molecola il cui movimento sia caratterizzato da certi numeri quantici, e faremo vedere che questa ipotesi conduce a una teoria perfettamente conseguente della quantizzazione del gas perfetto, e che in particolare rende ragione della prevista diminuzione del calore specifico per basse temperature, e conduce al valore esatto per la costante dell'entropia del gas perfetto.

Riservandoci di pubblicare, in una prossima occasione, i dettagli matematici della presente teoria, ci limitiamo in questa Nota ad esporre i principî del metodo seguito, e i risultati.

Dobbiamo anzitutto mettere il nostro gas in condizioni tali che il moto delle sue molecole sia quantizzabile. Come si è visto questo può farsi in infiniti modi; siccome però il risultato è indipendente dal modo particolare che si adotta, noi sceglieremo quello che è più comodo per il calcolo; e precisamente ammetteremo che sulle nostre molecole agisca una attrazione verso un punto fisso O, di intensità proporzionale alla distanza r della molecola da O; per modo che ogni molecola verrà a costituire un oscillatore armonico spaziale, di cui indichiamo con ν la frequenza. L'orbita della molecola sarà caratterizzata dai suoi tre numeri quantici s_1, s_2, s_3, che sono legati alla sua energia per mezzo della relazione.

$$w = h\nu\,(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu\, s\,. \tag{1}$$

(10) E. C. Stoner, « Phil. Mag. », *48*, 719. (1924).
(11) W. Pauli, « Zs. f. Phys. », *31*, 765 (1925).

L'energia di una molecola può dunque prendere tutti i valori multipli interi di $h\nu$, ed il valore $s\,h\nu$ può essere preso in $Q_s = \frac{1}{2}(s+1)(s+2)$ modi.

L'energia zero può dunque realizzarsi in un modo solo, l'energia $h\nu$ in 3 modi, l'energia $2\,h\nu$ in 6 modi, etc. Per rendersi conto della influenza della ipotesi da noi fatta, che a determinati numeri quantici non possa corrispondere più di una molecola, consideriamo il caso estremo di avere N molecole allo zero assoluto. A questa temperatura il gas deve trovarsi nello stato di energia minima. Se dunque non ci fosse nessuna limitazione al numero delle molecole che possono avere una certa energia, tutte le molecole si troverebbero nello stato di energia zero, e tutti e tre i numeri quantici di ciascuna di esse sarebbero nulli. Invece, per la nostra ipotesi, non ci può essere più di una molecola con tutti e tre i numeri quantici nulli; se è quindi $N = 1$, l'unica molecola occuperà il posto di energia zero; se è invece $N = 4$, una delle molecole occuperà il posto di energia zero, e le altre tre i posti di energia $h\nu$; se è $N = 10$, una delle molecole occuperà il posto di energia zero, altre tre i tre posti di energia $h\nu$, e le sei rimanenti i sei posti di energia $2\,h\nu$, etc.

Supponiamo ora di dover distribuire tra le nostre N molecole l'energia complessiva $W = E\,h\nu$ (E = numero intero); e indichiamo con $N_s \leq Q_s$ il numero delle molecole di energia $s\,h\nu$. Si trova facilmente che i valori più probabili delle N_s sono

$$N_s = \alpha\, Q_s/(e^{\beta s} + \alpha) \tag{2}$$

dove α e β sono delle costanti dipendenti da W e da N. Per trovare la relazione tra queste costanti e la temperatura, osserviamo che, per effetto della attrazione verso O, la densità del nostro gas sarà una funzione di r, che deve tendere a zero per $r = \infty$. Per conseguenza, per $r = \infty$ debbono cessare i fenomeni di degenerazione, e in particolare la distribuzione delle velocità, facilmente deducibile da (2), deve trasformarsi nella legge di Maxwell. Si trova così che deve essere

$$\beta = h\nu/kT\,. \tag{3}$$

Siamo ora in grado di dedurre da (2) la funzione $n(L)\,dL$, che ci rappresenta, per un dato valore di r, la densità delle molecole di energia compresa tra L ed $L + dL$ (Analogo della legge di Maxwell), e da questa possiamo dedurre l'energia cinetica media $\bar{L}$ delle molecole a distanza r, la quale è funzione, oltre che della temperatura, anche della densità n. Si trova precisamente

$$\bar{L} = \frac{3\,h^2\,n^{2/3}}{4\pi m}\,P\left(\frac{2\pi m\,kT}{h^2\,n^{2/3}}\right). \tag{4}$$

Dove con $P(x)$, si è indicata una funzione, di definizione analitica un po' complicata, che, secondo che x è molto grande o molto piccolo, si può calcolare con le formule asintotiche

$$P(x) = x(1 + 2^{-5/2}x^{-3/2} + \cdots) \quad ; \quad P(x) = \frac{1}{5}\sqrt[3]{\frac{9\pi}{2}}\left\{1 + \frac{5}{9}\sqrt[3]{\frac{4\pi^4}{3}}\,x^2 + \cdots\right\}. \tag{5}$$

Per dedurre da (4) l'equazione di stato applichiamo la relazione del viriale. Si trova allora che la pressione è data da

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\mathrm{L}} = \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m} \mathrm{P}\left(\frac{2\pi m k \mathrm{T}}{h^2 n^{2/3}}\right). \tag{6}$$

Al limite per temperature elevate, cioè per piccola degenerazione, l'equazione di stato prende dunque la forma

$$p = n k \mathrm{T} \left\{ 1 + \frac{1}{16} \frac{h^3 n}{(\pi m k \mathrm{T})^{3/2}} + \cdots \right\}. \tag{7}$$

La pressione risulta dunque maggiore di quella prevista dalla equazione di stato classica. Per un gas perfetto del peso atomico dell'elio, alla temperatura di 5° assoluti, e alla pressione di 10 atmosfere la differenza sarebbe del 15 %.

Da (4) e (5) si può anche dedurre l'espressione del calore specifico per basse temperature. Si trova

$$c_v = \sqrt[3]{\frac{16\pi^8}{9}} \frac{m k^2}{h^2 n^{2/3}} \mathrm{T} + \cdots \tag{8}$$

Parimenti possiamo trovare il valore assoluto dell'entropia. Effettuando i calcoli si trova, per alte temperature,

$$\mathrm{S} = n \int_0^{\mathrm{T}} \frac{1}{\mathrm{T}} d\bar{\mathrm{L}} = n \left\{ \frac{5}{2} \log \mathrm{T} - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} \tag{9}$$

che coincide col valore dell'entropia dato da Tetrode e da Stern.

N° 31.

For the introduction to this paper see N° 30.

31.

ZUR QUANTELUNG DES IDEALEN EINATOMIGEN GASES(*)

« Z. Physik », *36*, 902–912 (1926).

Wenn der Nernstsche Wärmesatz auch für das ideale Gas seine Gültigkeit behalten soll, muss man annehmen, dass die Gesetze idealer Gase bei niedrigen Temperaturen von den klassischen abweichen. Die Ursache dieser Entartung ist in einer Quantelung der Molekularbewegungen zu suchen. Bei allen Theorien der Entartung werden immer mehr oder weniger willkürliche Annahmen über das statistische Verhalten der Moleküle, oder über ihre Quantelung gemacht. In der vorliegenden Arbeit wird nur die von Pauli zuerst ausgesprochene und auf zahlreiche spektroskopische Tatsachen begründete Annahme benutzt, dass in einem System nie zwei gleichwertige Elemente vorkommen können, deren Quantenzahlen vollständig übereinstimmen. Mit dieser Hypothese werden die Zustandsgleichung und die innere Energie des idealen Gases abgeleitet; der Entropiewert für grosse Temperaturen stimmt mit dem Stern–Tetrodeschen überein.

In der klassischen Thermodynamik wird die Molekularwärme (bei konstantem Volumen)

$$c = \frac{3}{2} k \tag{1}$$

gesetzt. Will man aber den Nernstschen Wärmesatz auch auf das ideale Gas anwenden können, so muss man (1) bloss als eine Näherung für grosse Temperaturen ansehen, da c im Limes für $T = 0$ verschwinden muss. Man ist deshalb genötigt, anzunehmen, dass die Bewegung der Moleküle idealer Gase gequantelt sei; diese Quantelung äussert sich bei niedrigen Temperaturen durch gewisse Entartungserscheinungen, so dass sowohl die spezifische Wärme als auch die Zustandsgleichung von ihren klassischen Ausdrücken abweichen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Methode für die Quantelung des idealen Gases darzustellen, welche nach unserem Erachten möglichst unabhängig von willkürlichen Annahmen über das statistische Verhalten der Gasmoleküle ist.

(*) Vgl. die vorläufige Mitteilung, « Lincei Rend. » (6), *3*, 145 (1926).

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Versuche gemacht, die Zustandsgleichung idealer Gase festzustellen[1]. Die Zustandsgleichungen der verschiedenen Verfasser und unsere unterscheiden sich voneinander und von der klassischen Zustandsgleichung $pV = NkT$ durch Glieder, welche nur bei sehr niedrigen Temperaturen und grossen Drucken beträchtlich werden; leider sind die Abweichungen der realen Gase von den idealen gerade unter diesen Umständen am grössten, so dass die an sich gar nicht unbedeutenden Entartungserscheinungen bisher nicht beobachtet werden konnten. Es ist jedenfalls nicht unmöglich, dass eine tiefere Kenntnis der Zustandsgleichungen der Gase gestattet wird, die Entartung von den übrigen Abweichungen von der Gleichung $pV = NkT$ zu trennen, so dass eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Entartungstheorien möglich wird.

Um die Quantenregeln auf die Bewegung der Moleküle unseres idealen Gases anwenden zu können, kann man verschiedenartig verfahren; das Endergebnis bleibt jedoch immer dasselbe. Z. B. können wir uns die Moleküle in ein parallelepipedisches Gefäss mit elastisch reflektierenden Wänden eingeschlossen denken; dadurch wird die Bewegung des zwischen den Wänden hin und her fliegenden Moleküles bedingt periodisch und kann deshalb quantisiert werden; allgemeiner kann man sich die Moleküle in ein derartiges äusseres Kraftfeld eingesetzt denken, dass ihre Bewegung bedingt periodisch werde; die Annahme, dass das Gas ideal ist, erlaubt uns, die mechanischen Wirkungen der Moleküle aufeinander zu vernachlässigen, so dass ihre mechanische Bewegung sich nur unter dem Einfluss der äusseren Kraft vollzieht. Es ist jedoch ersichtlich, dass die unter der Annahme der vollständigen Unabhängigkeit der Moleküle voneinander ausgeführte Quantelung der Molekularbewegung nicht hinreichend ist, uns Rechenschaft von der erwarteten Entartung zu geben. Das erkennt man am besten an dem Beispiel der in einem Gefäss eingeschlossenen Moleküle dadurch, dass, wenn die linearen Dimensionen des Gefässes wachsen, die Energiewerte der Quantenzustände jedes einzelnen Moleküls immer dichter werden, so dass für Gefässe makroskopischer Dimensionen bereits jeder Einfluss der Diskontinuität der Energiewerte praktisch verschwindet. Dieser Einfluss hängt ausserdem von dem Volumen des Gefässes ab, auch wenn die Zahl der im Gefäss enthaltenen Moleküle so gewählt wird, dass die Dichte konstant bleibt.

Durch eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes [2] kann man sich überzeugen, dass man nur dann eine Entartung der erwarteten Grössenordnung erhält, wenn man das Gefäss so klein wählt, dass es im Mittel nur noch ein Molekül enthält.

Wir sprechen deshalb die Vermutung aus, dass zur Quantelung idealer Gase eine Zusatzregel zu den Sommerfeldschen Quantenbedingungen nötig sei.

(1) Vgl. z. B. A. EINSTEIN, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 318; M. PLANCK, ebenda 1925, S. 49. Unsere Methode ist der Einsteinschen insofern verwandt, als die Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle bei beiden Methoden verlassen wird obgleich die Art der Abhängigkeit bei uns ganz anders ist wie bei Einstein, und das Endergebnis für die Abweichungen von der klassischen Zustandsgleichung sogar entgegengesetzt gefunden wird.

(2) E. FERMI, «Nuovo Cim.», *1*, 145 (1924).

Nun wurde kürzlich von W. Pauli [3], im Anschluss an eine Arbeit von E. C. Stoner [4], die Regel aufgestellt, dass, wenn in einem Atom ein Elektron vorhanden ist, dessen Quantenzahlen (die magnetischen Quantenzahlen eingeschlossen) bestimmte Werte haben, so kann im Atom kein weiteres Elektron existieren, dessen Bahn durch dieselben Zahlen charakterisiert ist. Mit anderen Worten ist eine Quantenbahn (in einem äusseren magnetischen Felde) bereits von einem einzigen Elektron vollständig besetzt.

Da diese Paulische Regel sich in der Deutung spektroskopischer Tatsachen als äusserst fruchtbar erwiesen hat [5], wollen wir versuchen, ob sie nicht etwa auch für das Problem der Quantelung idealer Gase brauchbar sei.

Wir werden zeigen, dass dies in der Tat der Fall ist, und dass die Anwendung der Paulischen Regel uns erlaubt, eine vollständig konsequente Theorie der Entartung idealer Gase darzustellen.

Wir werden also im folgenden annehmen, dass höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen in unserem Gase vorhanden sein kann: als Quantenzahlen kommen dabei nicht nur die Quantenzahlen in Betracht, welche die inneren Bewegungen des Moleküls, sondern auch die Zahlen, welche seine Translationsbewegung bestimmen.

Zuerst müssen wir unsere Moleküle in ein passendes äusseres Kraftfeld einsetzen, so dass ihre Bewegung bedingt periodisch werde. Das kann auf unendlich viele Weisen geschehen; da aber das Resultat von der Wahl des Kraftfeldes nicht abhängt, wollen wir die Moleküle einer zentralen elastischen Anziehung nach einem festen Punkte O (Koordinatenursprung) unterwerfen, so dass jedes Molekül einen harmonischen Oszillator bilden wird. Diese Zentralkraft wird unsere Gasmenge in der Umgebung von O halten; die Gasdichte wird mit der Entfernung von O abnehmen und für unendliche Entfernung verschwinden. Sei ν die Eigenfrequenz der Oszillatoren, dann ist die auf die Moleküle wirkende Kraft durch

$$4\pi^2\nu^2 mr$$

gegeben, wo m die Masse der Moleküle und r ihre Entfernung von O darstellt. Die potentielle Energie der Anziehungskraft ist dann

$$u = 2\pi^2\nu^2 mr^2 . \tag{1}$$

Die Quantenzahlen des von einem Molekül gebildeten Oszillators seien s_1, s_2, s_3. Zur Charakterisierung des Moleküls sind eigentlich diese Quantenzahlen nicht hinreichend, denn dazu müsste man auch die Quantenzahlen der inneren Bewegungen angeben. Wir wollen uns aber auf einatomige Moleküle beschränken, und weiter wollen wir annehmen, dass alle in unserem Gase vorkommenden Moleküle sich im Grundzustand befinden, und dass dieser Zustand einfach (magnetisch unzerlegbar) ist. Dann brauchen wir uns um die inneren Bewegungen nicht zu kümmern, und wir können unsere

(3) W. PAULI jr., « ZS. f. Phys. », *31*, 765 (1925).
(4) E. C. STONER, « Phil. Mag. », *48*, 719 (1924).
(5) Vgl. z. B. F. HUND, « ZS. f. Phys. », *33*, 345 (1925).

Moleküle einfach als Massenpunkte ansehen. Die Paulische Regel lautet deshalb für unseren Fall: Es kann in der ganzen Gasmenge höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen s_1, s_2, s_3, vorhanden sein.

Die totale Energie dieses Moleküls wird durch

$$w = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu\, s \tag{2}$$

gegeben. Die totale Energie kann deshalb ein beliebiges ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein; der Wert $sh\nu$ kann jedoch auf viele Weisen realisiert werden. Jede Realisierungsmöglichkeit entspricht einer Lösung der Gleichung

$$s = s_1 + s_2 + s_3, \tag{3}$$

wo s_1, s_2, s_3 die Werte $0, 1, 2, 3, \cdots$ annehmen können. Bekanntlich hat Gleichung (3)

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2}. \tag{4}$$

Lösungen. Die Energie Null kann deshalb nur auf eine einzige Art realisiert werden, die Energie $h\nu$ auf drei, die Energie $2h\nu$ auf sechs usw. Ein Molekül mit der Energie $sh\nu$ werden wir einfach ein «s»-Molekül nennen.

Nach unseren Annahmen können nun in der ganzen Gasmenge höchstens Q_s «s»-Moleküle vorkommen; also höchstens ein Molekül mit der Energie Null, höchstens drei Moleküle mit der Energie $h\nu$, höchstens sechs mit der Energie $2h\nu$ usw.

Um die Folgen dieses Tatbestandes klar übersehen zu können, wollen wir den extremen Fall betrachten, dass die absolute Temperatur unseres Gases Null sei. Sei N die Zahl der Moleküle. Beim absoluten Nullpunkt muss sich das Gas in dem Zustand kleinster Energie befinden. Wäre nun keine Einschränkung für die Zahl der Moleküle einer gegebenen Energie vorhanden, so würde sich jedes Molekül im Zustand der Energie Null ($s_1 = s_2 = s_3 = 0$) befinden. Nach dem Vorhergehenden kann aber höchstens ein Molekül mit der Energie Null vorkommen; wäre deshalb $N = 1$, so würde das einzige Molekül beim absoluten Nullpunkt den Zustand der Energie Null besetzen; wäre $N = 4$, so würde ein Molekül den Zustand der Energie Null, die drei übrigen die drei Plätze mit der Energie $h\nu$ besetzen; wäre $N = 10$, so würde sich ein Molekül am Platze mit der Energie Null befinden, drei andere an den drei Plätzen mit der Energie $h\nu$, und die sechs übrigen in den sechs Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw.

Beim absoluten Nullpunkt zeigen deshalb die Moleküle unseres Gases eine Art schalenförmigen Aufbau, der eine gewisse Analogie zur schalenartigen Anordnung der Elektronen in einem Atom mit mehreren Elektronen aufweist.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich eine gewisse Energiemenge

$$W = Eh\nu. \tag{5}$$

(E = ganze Zahl) zwischen unseren N Molekülen verteilt.

Sei N_s die Zahl der Moleküle, die sich in einem Zustand mit der Energie $sh\nu$ befinden. Nach unseren Annahmen ist

$$N_s \leq Q_s. \tag{6}$$

Man hat weiter die Gleichungen

$$\Sigma N_s = N\,, \tag{7}$$

$$\Sigma s N_s = E\,, \tag{8}$$

welche ausdrücken, dass die Gesamtzahl bzw. die Gesamtenergie der Moleküle gleich N bzw. $E h\nu$ ist.

Jetzt wollen wir die Zahl P solcher Anordnungen unserer N Moleküle berechnen, dass sich N_0 auf Plätzen mit der Energie Null, N_1 auf Plätzen mit der Energie $h\nu$, N_2 auf Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw. befinden. Zwei Anordnungen sollen dabei als gleich angesehen werden, wenn die von den Molekülen besetzten Plätze dieselben sind: zwei Anordnungen, welche sich nur durch eine Permutation der Moleküle auf ihren Plätzen unterscheiden, sind deshalb als eine gleiche Anordnung anzusehen. Würde man zwei solche Anordnungen als verschieden ansehen, so würde man P mit der Konstante N! multiplizieren müssen: man könnte aber leicht einsehen, dass dies auf das folgende keinen Einfluss haben würde. Im oben erklärten Sinne ist die Zahl der Anordnungen von N_s Molekülen auf den Q_s Plätzen der Energie $sh\nu$ durch

$$\binom{Q_s}{N_s}$$

gegeben. Wir finden deshalb für P den Ausdruck

$$P = \binom{Q_0}{N_0}\binom{Q_1}{N_1}\binom{Q_2}{N_2}\cdots = \Pi\binom{Q_s}{N_s}. \tag{9}$$

Man bekommt die wahrscheinlichsten Werte der N_s, indem man das Maximum von P mit den Einschränkungen (7) und (8) sucht. Durch Anwendung des Stirlingschen Satzes kann man, mit für unseren Fall genügender Annäherung, schreiben:

$$\log P = \Sigma \log\binom{Q_s}{N_s} = -\Sigma\left(N_s \log\frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \log\frac{Q_s - N_s}{Q_s}\right). \tag{10}$$

Wir suchen also die Werte der N_s, welche (7) und (8) genügen, und für welche $\log P$ ein Maximum wird. Man findet

$$\alpha e^{-\beta s} = \frac{N_s}{Q_s - N_s}\,,$$

wo α und β Konstante darstellen. Die vorige Gleichung gibt uns:

$$N_s = Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}. \tag{11}$$

Die Werte von α und β können durch die Gleichung (7) und (8) bestimmt werden, oder umgekehrt kann man α und β als gegeben ansehen; dann bestimmen (7) und (8) die Gesamtzahl und die Gesamtenergie unserer Moleküle. Wir finden nämlich

$$\left\{\begin{aligned} N &= \sum_0^\infty Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}\,, \\ \frac{W}{h\nu} = E &= \sum_0^\infty s Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}\,. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Die absolute Temperatur T des Gases ist eine Funktion von N und E oder auch von α und β. Diese Funktion kann nach zwei Methoden bestimmt werden, welche jedoch zum selben Resultat führen. Man könnte z. B. nach dem Boltzmannschen Prinzip die Entropie

$$S = k \log P$$

setzen und dann die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{dW}{dS}$$

berechnen. Diese Methode hat jedoch, wie alle auf dem Boltzmannschen Prinzip beruhenden Methoden, den Nachteil, dass man für ihre Anwendung einen mehr oder weniger willkürlichen Ansatz für die Zustandswahrscheinlichkeit braucht. Wir ziehen deshalb vor, folgendermassen zu verfahren: Beachten wir, dass die Dichte unseres Gases eine Funktion der Entfernung ist, welche für unendliche Entfernung verschwindet. Für unendlich grosses r werden deshalb auch die Entartungserscheinungen aufhören, und die Statistik unseres Gases in die klassische übergehen. Insbesondere muss für $r = \infty$ die mittlere kinetische Energie der Moleküle $3\,kT/2$ werden, und ihre Geschwindigkeitsverteilung in die Maxwellsche übergehen. Wir können also die Temperatur aus der Geschwindigkeitsverteilung in dem Gebiet unendlich kleiner Dichte bestimmen; und da die ganze Gasmenge auf konstanter Temperatur ist, werden wir zugleich die Temperatur auch für die Gebiete hoher Dichte kennen. Zu dieser Bestimmung werden wir uns sozusagen eines Gasthermometers mit einem enendlich verdünnten idealen Gase bedienen.

Zuerst müssen wir die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $L + dL$ in der Entfernung r berechnen. Die totale Energie dieser Moleküle wird nach (1) zwischen

$$L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 \quad \text{und} \quad L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 + dL$$

liegen. Nun ist die totale Energie eines Moleküls gleich $sh\nu$. Für unsere Moleküle muss s deshalb zwischen s und $s + ds$ liegen, wo

$$(13) \qquad s = \frac{L}{h\nu} + \frac{2\pi^2 \nu m}{h} r^2 \quad , \quad ds = \frac{dL}{h\nu} .$$

Betrachten wir jetzt ein Molekül, dessen Bewegung durch die Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 charakterisiert ist. Seine Koordinaten x, y, z sind durch

$$(14) \qquad \begin{cases} x = \sqrt{H s_1} \cos(2\pi\nu t - \alpha_1) \quad , \quad y = \sqrt{H s_2} \cos(2\pi\nu t - \alpha_2) , \\ z = \sqrt{H s_3} \cos(2\pi\nu t - \alpha_3) \end{cases}$$

als Funktionen der Zeit gegeben. Dabei ist

$$(15) \qquad H = \frac{h}{2\pi^2 \nu m}$$

gesetzt worden: α_1, α_2 und α_3 bedeuten Phasenkonstanten, welche mit gleicher Wahrscheinlichkeit jedes beliebige Wertesystem annehmen können. Hieraus und aus den Gleichungen (14) folgt, dass $|x| \leq \sqrt{H s_1}$, $|y| \leq \sqrt{H s_2}$, $|z| \leq \sqrt{H s_3}$, und dass die Wahrscheinlichkeit, dass x, y, z zwischen den

Grenzen x und $x+dx$, y und $y+dy$, $z+dz$ liegen, folgenden Ausdruck hat:

$$\frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3\sqrt{(\mathrm{H}s_1-x^2)(\mathrm{H}s_2-y^2)(\mathrm{H}s_3-z^2)}}.$$

Wenn wir nicht die einzelnen Werte von s_1, s_2, s_3, sondern nur ihre Summe kennen, so ist unsere Wahrscheinlichkeit durch

$$\frac{1}{Q_s}\frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3}\Sigma\frac{1}{\sqrt{(\mathrm{H}s_1-x^2)(\mathrm{H}s_2-y^2)(\mathrm{H}s_3-z^2)}} \tag{16}$$

ausgedrückt; die Summe ist auf alle ganzzahligen Lösungen der Gleichung (3) zu erstrecken, die den Ungleichungen

$$\mathrm{H}s_1 \geq x^2 \quad , \quad \mathrm{H}s_2 \geq y^2 \quad , \quad \mathrm{H}s_3 \geq z^2$$

genügen. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit (16) mit der Anzahl N_s der «s»-Moleküle multiplizieren, so bekommen wir die Zahl der «s»-Moleküle, die im Volumenelement $dx\,dy\,dz$ enthalten sind. Unter Berücksichtigung von (11) finden wir also, dass die Dichte der «s»-Moleküle am Orte x, y, z durch

$$n_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1+\alpha e^{-\beta s}}\frac{1}{\pi_3}\Sigma\frac{1}{\sqrt{(\mathrm{H}s_1-x^2)(\mathrm{H}s_2-y^2)(\mathrm{H}s_3-z^2)}}$$

gegeben ist. Für hinreichend grosses s kann man die Summe durch ein zweifaches Integral ersetzen; nach Ausführung der Integrationen finden wir

$$n_s = \frac{2}{\pi^2\mathrm{H}^2}\frac{\alpha e^{-\beta s}}{1+\alpha e^{-\beta s}}\sqrt{\mathrm{H}s-r^2}\,.$$

Mit Benutzung von (13) und (15) finden wir jetzt, dass die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $\mathrm{L}+d\mathrm{L}$ am Orte x, y, z folgenden Ausdruck hat:

$$n(\mathrm{L})\,d\mathrm{L} = n_s\,ds = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\mathrm{L}}\,d\mathrm{L}\,\frac{\alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu m\beta r^2}{h}}e^{-\frac{\beta \mathrm{L}}{h\nu}}}{1+\alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu m\beta r^2}{h}}e^{-\frac{\beta \mathrm{L}}{h\nu}}}. \tag{17}$$

Diese Formel muss mit dem klassischen Ausdruck des Maxwellschen Verteilungsgesetzes verglichen werden:

$$n^*(\mathrm{L})\,d\mathrm{L} = \mathrm{K}\sqrt{\mathrm{L}}\,d\mathrm{L}\,e^{-\mathrm{L}/kT}. \tag{17'}$$

Man sieht dann, dass im Limes für $r=\infty$ (17) in (17') übergeht, wenn man nur

$$\beta = \frac{h\nu}{kT} \tag{18}$$

setzt. Jetzt kann (17) folgendermassen geschrieben werden:

$$n(\mathrm{L})\,d\mathrm{L} = \frac{(2\pi)(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\mathrm{L}}\,d\mathrm{L}\,\frac{\mathrm{A}\,e^{-\mathrm{L}/kT}}{1+\mathrm{A}\,e^{-\mathrm{L}/kT}}, \tag{19}$$

wo

$$\mathrm{A} = \alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu^2 mr^2}{kT}}. \tag{20}$$

Die Gesamtdichte der Moleküle in der Entfernung r wird jetzt

$$n = \int_0^\infty n(\mathrm{L})\, d\mathrm{L} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \mathrm{F}(\mathrm{A}), \tag{21}$$

wo gesetzt worden ist:

$$\mathrm{F}(\mathrm{A}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\mathrm{A}\sqrt{x}\, e^{-x}\, dx}{1 + \mathrm{A}\, e^{-x}} . \tag{22}$$

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der Entfernung r ist

$$\bar{\mathrm{L}} = \frac{1}{n} \int_0^\infty \mathrm{L}\, n(\mathrm{L})\, d\mathrm{L} = \frac{3}{2} kT \frac{\mathrm{G}(\mathrm{A})}{\mathrm{F}(\mathrm{A})}, \tag{23}$$

wo

$$\mathrm{G}(\mathrm{A}) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\mathrm{A}\, x^{3/2}\, e^{-x}\, dx}{1 + \mathrm{A}\, e^{-x}} . \tag{24}$$

Mittels (21) kann man A als Funktion von Dichte und Temperatur bestimmen; wenn man den gefundenen Wert in (19) und (23) einsetzt, so bekommt man die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als Funktion von Dichte und Temperatur.

Zur Aufstellung der Zustandsgleichung wenden wir den Virialsatz an. Nach diesem ist der Druck durch

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\mathrm{L}} = nkT \frac{\mathrm{G}(\mathrm{A})}{\mathrm{F}(\mathrm{A})} \tag{25}$$

gegeben: der Wert von A ist wieder aus (12) als Funktion von Dichte und Temperatur zu entnehmen.

Ehe wir weitergehen, wollen wir einige mathematische Eigenschaften der eingeführten Funktionen F (A) und G (A) darstellen.

Für $\mathrm{A} \leqq 1$ kann man beide Funktionen durch die konvergierenden Reihen

$$\begin{cases} \mathrm{F}(\mathrm{A}) = \mathrm{A} - \dfrac{\mathrm{A}^2}{2^{3/2}} + \dfrac{\mathrm{A}^3}{3^{3/2}} - \cdots, \\ \mathrm{G}(\mathrm{A}) = \mathrm{A} - \dfrac{\mathrm{A}^2}{2^{5/2}} + \dfrac{\mathrm{A}^3}{3^{5/2}} - \cdots \end{cases} \tag{26}$$

darstellen. Für grosses A hat man die asymptotischen Ausdrücke

$$\begin{cases} \mathrm{F}(\mathrm{A}) = \dfrac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log \mathrm{A})^{3/2} \left[1 + \dfrac{\pi^2}{8(\log \mathrm{A})^2} + \cdots\right], \\ \mathrm{G}(\mathrm{A}) = \dfrac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log \mathrm{A})^{5/2} \left[1 + \dfrac{5\pi^2}{8(\log \mathrm{A})^2} + \cdots\right]. \end{cases} \tag{27}$$

Es gilt weiter die Beziehung

$$\frac{d\,\mathrm{G}(\mathrm{A})}{\mathrm{F}(\mathrm{A})} = d \log \mathrm{A} . \tag{28}$$

Wir müssen noch eine andere, durch die Beziehungen

$$P(\Theta) = \Theta \frac{G(A)}{F(A)} \quad , \quad F(A) = \frac{1}{\Theta^{3/2}} \tag{29}$$

definierte Funktion $P(\Theta)$ einführen. Für sehr grosses bzw. sehr kleines Θ kann $P(\Theta)$ mit den Näherungsformeln

$$\begin{cases} P(\Theta) = \Theta \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}\,\Theta^{3/2}} + \cdots \right\} \\ P(\Theta) = \frac{3^{2/3}\,\pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \left\{ 1 + \frac{5 \cdot 2^{2/3}\,\pi^{4/3}}{3^{7/3}} \Theta^2 + \cdots \right\} \end{cases} \tag{30}$$

bzw.

berechnet werden. Mit Benutzung von (29), (28), (27) erkennt man weiter, dass

$$\int_0^{\Theta} \frac{d\,P(\Theta)}{\Theta} = \frac{5}{3} \frac{G(A)}{F(A)} - \frac{2}{3} \log A \,. \tag{31}$$

Wir sind jetzt imstande, aus der Zustandsgleichung (15) und der Gleichung (23) den Parameter A zu eliminieren, und wir finden den Druck und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als explizite Funktionen von Dichte und Temperatur:

$$p = \frac{h^2\,n^{5/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m\,k\mathrm{T}}{h^2\,n^{2/3}}\right), \tag{32}$$

$$\bar{\mathrm{L}} = \frac{3}{2} \frac{h^2\,n^{2/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m\,k\mathrm{T}}{h^2\,n^{2/3}}\right). \tag{33}$$

Im Grenzfall schwacher Entartung (T gross und n klein) nimmt die Zustandsgleichung folgende Form an:

$$p = n\,k\mathrm{T}\left\{1 + \frac{1}{16} \frac{h^3\,n}{(\pi m\,k\mathrm{T})^{3/2}} + \cdots\right\}. \tag{34}$$

Der Druck ist also grösser als nach der klassischen Zustandsgleichung ($p = nk\mathrm{T}$). Für ein ideales Gas mit dem Atomgewicht von Helium, bei $\mathrm{T} = 5°$ und einem Druck von 10 Atm. beträgt der Unterschied etwa 15 Proz.

Im Grenzfall grosser Entartung nehmen (32) und (33) die Form

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\,n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}\,\pi^{8/3}}{3^{5/2}} \frac{m\,n^{1/3}\,k^2\,\mathrm{T}^2}{h^2} + \cdots \tag{35}$$

$$\bar{\mathrm{L}} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\,n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3}\,\pi^{8/3}}{3^{2/3}} \frac{m\,k^2\,\mathrm{T}^2}{h^2\,n^{2/3}} + \cdots \tag{36}$$

an. Man erkennt hieraus, dass die Entartung einen Nullpunktsdruck und eine Nullpunktsenergie zur Folge hat.

Aus (36) kann man auch die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen berechnen. Man findet

$$c_v = \frac{d\bar{\mathrm{L}}}{d\mathrm{T}} = \frac{2^{4/3}\,\pi^{8/3}}{3^{2/3}} \frac{m\,k^2\,\mathrm{T}}{h^2\,n^{2/3}} + \cdots \tag{37}$$

Man erkennt, dass die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet, und zwar dass sie für tiefe Temperaturen der absoluten Temperatur proportional ist.

Zuletzt wollen wir zeigen, dass unsere Theorie zum Stern-Tetrodeschen Wert für die absolute Entropie des Gases führt. Durch Anwendung von (33) findet man in der Tat

$$S = n \int_0^T \frac{d\bar{L}}{T} = \frac{3}{2} nk \int_0^\Theta \frac{P'(\Theta)\, d\Theta}{\Theta} .$$

(31) gibt uns jetzt

$$S = nk \left\{ \frac{5}{2} \frac{G(A)}{F(A)} - \log A \right\} , \tag{38}$$

wo der Wert von A wieder aus (21) zu entnehmen ist. Für hohe Temperaturen finden wir deshalb mit Anwendung von (26)

$$A = \frac{nh^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \quad , \quad \frac{G(A)}{F(A)} = 1 .$$

(38) gibt uns dann

$$S = nk \left\{ \log \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{nh^3} + \frac{5}{2} \right\} = nk \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} ,$$

was mit dem Entropiewert von Stern und Tetrode übereinstimmt.

N° 32.

A calculation, based on the vector model and the correspondence principle, of the intensities of lines violating the selection rule for J, expected when the emitting atom is placed in a strong magnetic field. A quantitative application is made to the $^1S - {}^3P$ combinations in the alkaline earths.

F. RASETTI.

32.

SOPRA L'INTENSITÀ DELLE RIGHE PROIBITE NEI CAMPI MAGNETICI INTENSI

« Rend. Lincei », *3*, 478–483 (1926) (*).

Nello spettro emesso da un atomo perturbato da un intenso campo elettrico o magnetico si osservano spesso delle righe o delle serie di righe che non apparivano nello spettro dell'atomo imperturbato. Questo fenomeno ci viene spiegato al modo seguente dal principio di corrispondenza di Bohr (1): È noto che le frequenze di tutte le righe che un atomo può emettere, si possono rappresentare come differenze di termini spettroscopici; non però a tutte le possibili differenze di termini corrispondono delle righe che possono venire emesse dall'atomo. Il criterio dato da Bohr perché una combinazione di due termini sia possibile è che nello sviluppo in serie di Fourier del moto dell'elettrone luminoso figuri la componente armonica che corrisponde al salto tra i due termini; e in questo caso la intensità della riga è approssimativamente eguale alla intensità con cui la componente armonica corrispondente verrebbe emessa secondo la elettrodinamica classica, cioè proporzionale al quadrato dell'ampiezza della componente medesima. Si capisce ora come la perturbazione dell'orbita dell'elettrone luminoso per opera di un campo esterno possa generare nel suo moto delle componenti armoniche che mancavano nel moto imperturbato; e corrispondentemente a queste appariranno nello spettro delle nuove righe che non esistevano in assenza di campo perturbatore.

In questo lavoro mi propongo di studiare da questo punto di vista l'intensità delle nuove righe che appaiono in campi magnetici intensi (2).

(*) Presentata dal Socio A. Garbasso nella seduta del 21 marzo 1926.

(1) N. BOHR, « Zs. f. Phys. », *9*, 27 (1922).

(2) Per l'osservazione sperimentale di tali righe si veda: F. PASCHEN e E. BACK, « Physica », *1*, 261 (1921).

A questo problema è strettamente legato quello della distruzione della metastabilità di certi stati quantici nel campo magnetico. Vi sono certi stati da cui non è possibile altra uscita che attraverso a qualche salto quantico proibito. In assenza di perturbazioni dunque l'atomo che si trovi in uno di questi stati non ha alcun mezzo per uscirne, per modo che la sua vita media è infinita; se però l'atomo è soggetto a una opportuna perturbazione, per. es. a un campo magnetico, la vita media dello stato metastabile diventa finita.

Limiteremo le nostre considerazioni ai così detti termini di primo grado [3] (erster Stufe). A questo tipo appartengono, come si sa, gli spettri dei metalli alcalini, dei metalli terrosi, e tutti i termini normali degli alcalino-terrosi. Come modello meccanico dei termini di primo grado si può prendere la rappresentazione vettoriale di Landé [4]. Secondo questa una orbita stazionaria dell'atomo è rappresentata, oltre che dal quanto totale n, da tre altri numeri quantici [5] K , R , J , ai quali vengono attribuiti risp. i significati di momento dell'elettrone luminoso, momento del nocciolo e risultante dei due precedenti, cioè momento totale dell'atomo. Se l'atomo si trova in un campo magnetico H bisogna introdurre un altro quanto, M, che è la proiezione di J sulla direzione di H. Il carattere cinematico dell'orbita può, in assenza di campo magnetico, descriversi al modo seguente [6]: Nel piano perpendicolare a k l'elettrone descrive un moto a rosetta, cioè un moto periodico con una precessione uniforme nel suo piano. Il piano dell'orbita non resta fisso nello spazio, perché tutto l'atomo, e quindi anche i vettori k ed r, hanno un moto di precessione uniforme attorno a j, che, in assenza di forze esterne, conserva direzione invariabile nello spazio per il principio della conservazione delle quantità di moto areali; l'azimuth di questa precessione, φ_j, è la coordinata angolare coniugata a j. Quando l'atomo è posto in un campo magnetico esterno la direzione di j non resta più invariabile, poiché tanto k che r vengono ad assumere un moto di precessione attorno al campo magnetico. Ora per render conto dell'effetto Zeeman anomalo e dell'effetto Paschen Back bisogna ammettere che k sia sollecitato a precedere con la frequenza normale di Larmor

$$\Omega = \frac{e\mathrm{H}}{4\pi mc} = 1{,}4 \cdot 10^6 \cdot \mathrm{H} \tag{1}$$

mentre r sia sollecitato a precedere con frequenza doppia. Di questo fatto hanno recentemente tentato di dare una spiegazione Uhlenbeck e Goudsmit [7] cambiando il significato modellistico di r, che viene da essi interpretato come momento complessivo dei moti di rotazione degli elettroni; per quanto

(3) A. Landé e W. Heisenberg, «Zs. f. Phys.», *25*, 279 (1924).

(4) A. Landé, ibid., *15*, 189, 1923. Nel caso di termini di primo grado k viene a coincidere con l, così che basta considerare le interazioni tra k ed r; W. Heisenberg, «Zs. f. Phys.», *32*, 841 (1925); H. N. Russell e F. A. Saunders, «Astr. Journ.», *61*, 38 (1925).

(5) In tutto questo lavoro indicheremo con le lettere maiuscole R, K, J, M, i numeri quantici, e con le minuscole r, k, j, m, le quantità di moto corrispondenti.

(6) A. Sommerfeld e W. Heisenberg, «Zs. f. Phys.», *11*, 131 (1922).

(7) G. E. Uhlenbeck e S. Goudsmit, «Naturw.», *13*, 953 (1925).

ardita possa sembrare, questa ipotesi rende certamente conto di un numero considerevole di fatti spettroscopici. L'effetto complessivo di questa diversa azione del campo sopra k ed r, finché H è piccolo, consiste semplicemente nell'imprimere a tutto l'atomo un moto di precessione uniforme attorno ad H, con una frequenza anomala espressa da $g\,\Omega$, dove g è il fattore di separazione; l'azimuth φ_m di questa precessione è la coordinata angolare coniugata a m. Quando invece i momenti esercitati da H su k ed r diventano dello stesso ordine di grandezza della interazione tra r e k, il carattere uniforme di questa precessione viene ad esser turbato, poiché r tende a precedere più rapidamente di k; contemporaneamente viene anche turbata la precessione attorno ad j. La disuniformità di queste precessioni ha per effetto che nello sviluppo in serie di Fourier del moto dell'elettrone luminoso vengono ad apparire delle nuove componenti armoniche, e da ciò ha origine l'apparizione delle nuove righe. Prima di passare al calcolo della loro intensità vogliamo esporre brevemente i risultati raggiunti.

In assenza di campi magnetici, o in campi magnetici deboli si trova che J ed M possono in un salto quantico variare soltanto di $\pm$ 1 oppure 0. Inoltre non può avvenire per il quanto J la combinazione $1/2 \to 1/2$, e per il quanto M non può avvenire la combinazione $0 \to 0$ quando sia contemporaneamente $\Delta J = 0$. In campi magnetici forti, si trova che non valgono più le regole di selezione per J, e si possono osservare sia la transizione $1/2 \to 1/2$ che anche quelle per cui $\Delta J = 2$, $\Delta J = 3$, ecc. La dipendenza della intensità delle nuove righe dal campo H, è diversa da riga a riga. Un primo tipo è costituito dalle righe che corrispondono al passaggio $1/2 \to 1/2$, oppure a $\Delta J = 2$, e per queste l'intensità è approssimativamente proporzionale ad H^2; il secondo tipo è quello delle righe per cui $\Delta J = 3$, e per esse l'intensità è proporzionale ad H^4, ecc. Per le righe del primo tipo l'intensità è data da

$$I = \alpha\, I_0\, \Omega^2/\omega^2 \tag{2}$$

dove I_0 è l'intensità del multipletto, ω la sua separazione [8], ed α un coefficiente numerico esprimibile in funzione dei numeri quantici.

Alla funzione Hamiltoniana H del nostro modello atomico, nel caso di multipletti che obbediscano alla regola degli intervalli si può dare la forma [9]

$$\frac{1}{h}H = \omega j^2 + \Omega\left\{ m\left(\frac{3}{2} + \frac{r^2 - k^2}{2j^2}\right) + \frac{\cos\varphi_j}{2j^2}\sqrt{(j^2 - m^2)\,[(r+k)^2 - j^2]\,[j^2 - (r-k)^2]}\right\}. \tag{3}$$

In assenza di campo j, m, φ_j, φ_m sono coordinate angolari. Quando il sistema è perturbato dal campo si passerà da queste alle nuove coordinate

(8) Il significato preciso di ω per multipletti che obbediscono alla regola degli intervalli (LANDÉ, loc. cit.) è tale che la differenza di due termini del multipletto aventi i quanti interni J e J' sia $\Delta\nu = \omega\,(J^2 - J'^2)$.

(9) W. PAULI, «Zs. f. Phys.», *20*, 371 (1924); W. HEISENBERG, ibid., *26*, 291 (1924). Un calcolo simile a questo si trova in LANDÉ, ibid., *30*, 329 (1924). A questo rimandiamo per alcuni dettagli del seguente calcolo di perturbazioni.

angolari J, M, Φ_j, Φ_m mediante la trasformazione canonica definita dalla funzione trasformatrice

$$S = J\varphi_j + M\varphi_m + \Omega S_1(J, M, \varphi_j, \varphi_m).$$

Applicando i metodi della teoria delle perturbazioni [10] si trova

$$S_1 = -\frac{\sin\varphi_j}{4\omega J^3}\sqrt{(J^2 - M^2)[(K+R)^2 - J^2][J^2 - (K-R)^2]}$$

la trasformazione canonica risulta dunque data da

$$(4)\qquad \begin{cases} j = J - \dfrac{\Omega}{\omega} A\cos\Phi_j \quad ; \quad m = M ; \\ \varphi_j = \Phi_j + \dfrac{\Omega}{\omega} B\sin\Phi_j \quad ; \quad \varphi_m = \Phi_m + \dfrac{\Omega}{\omega} C\sin\Phi_j \end{cases}$$

dove si è posto

$$(5)\qquad \begin{cases} A = \dfrac{1}{4J^3}\sqrt{(J^2 - M^2)[(K+R)^2 - J^2][J^2 - (K-R)^2]} ; \\ B = \dfrac{\partial A}{\partial J} \quad ; \quad C = \dfrac{\partial A}{\partial M}. \end{cases}$$

Le formule (4) e (5) risolvono completamente la parte meccanica del nostro problema. Troviamo in particolare in esse la conferma del fatto che in un campo magnetico di intensità finita le precessioni attorno a j e ad H non sono uniformi. Dobbiamo ora fare lo sviluppo in serie di Fourier delle coordinate dell'elettrone luminoso. Per far questo possiamo servirci di alcune formule stabilite da Sommerfeld e Heisenberg [6] per l'analogo sviluppo in serie di Fourier in campi infinitamente deboli. È chiaro infatti che quelle formule conserveranno la loro validità anche nel nostro caso, purché per $o_j t$ e $o_m t$ si sostituisca risp. φ_j e φ_m. Naturalmente i coefficienti C_{srq} e D_{srq} delle formule (9) di Sommerfeld e Heisenberg, che nel loro caso sono costanti, nel caso nostro saranno invece funzioni del tempo; poiché essi sono funzioni di j che, in virtù della prima delle (4) è a sua volta funzione del tempo. Per esprimere esplicitamente le C e le D in funzione di j basta porre nelle formule (10) e (7) di Sommerfeld e Heisenberg per Θ e θ i valori che risultano dal loro significato geometrico, e cioè

$$(6)\qquad \cos\Theta = M/j \quad ; \quad \cos\theta = (j^2 + K^2 - R^2)/2Kj.$$

Dobbiamo ora sostituire nelle formule (9) di Sommerfeld e Heisenberg per j, φ_j, φ_m i loro valori (4). Troviamo allora, nella nostra approssimazione,

$$(7)\qquad \begin{cases} X + iY = \displaystyle\sum_{srq}\left\{C_{srq} - \frac{\Omega A}{\omega}\frac{\partial C_{srq}}{\partial J}\cos\Phi_j\right\}\cdot \\ \qquad \cdot\left\{1 + \dfrac{i\Omega}{\omega}(qB + C)\sin\Phi_j\right\} e^{i(so_n t + ro_k t + q\Phi_j + \Phi_m)} \\ Z = \displaystyle\sum_{srq}\left\{D_{srq} - \frac{\Omega A}{\omega}\frac{\partial D_{srq}}{\partial J}\cos\Phi_j\right\}\cdot \\ \qquad \cdot\left\{1 + \dfrac{i\Omega}{\omega}qB\sin\Phi_j\right\} e^{i(so_n t + ro_k t + q\Phi_j)}. \end{cases}$$

(10) M. Born e W. Pauli, «Zs. f. Phys.», *10*, 137 (1922).

Sviluppando le precedenti espressioni in serie di Fourier rispetto alla coordinata angolare Φ_j si trova che esse contengono, limitandosi alla nostra approssimazione, soltanto termini in $e^{\pm 2i\Phi_j}$, $e^{\pm i\Phi_j}$, 1; questi termini corrispondono ai salti quantici $J \to J \pm 2$, $J \to J \pm 1$, $J \to J$. Le componenti armoniche corrispondenti ai salti $J \to J \pm 2$ e $1/2 \to 1/2$ hanno ampiezza proporzionale a Ω/ω; le corrispondenti probabilità di transizione saranno perciò proporzionali a Ω^2/ω^2, ciò che giustifica la (2). Se avessimo spinta la nostra approssimazione fino a comprendere anche i termini in Ω^2/ω^2, avremmo trovato, nello sviluppo in serie precedente anche dei termini corrispondenti al salto quantico $J \to J \pm 3$. La ampiezza delle righe corrispondenti risulta dunque proporzionale ad H^2 e quindi la loro intensità ad H^4.

A titolo di esempio consideriamo le transizioni proibite $J = 1/2 \to J = 1/2$. Per queste si ha una sola componente Zeeman, per cui $M = 0$, $\Delta M = 0$; le componenti armoniche corrispondenti si troveranno perciò solo nello sviluppo di Z; dalle (6) risulta inoltre in questo caso $\cos\Theta = 0$. Le formule (10) e (7) di Sommerfeld e Heisenberg ci dànno allora

$$D_{s,r,0} = 0 \quad ; \quad D_{s,1,1} + D_{s,1,-1} = \frac{1}{2} a_s \cos\theta \; ;$$

$$D_{-s,-1,1} + D_{-s,-1,-1} = \frac{1}{2} \bar{a}_s \cos\theta \, .$$

Le componenti armoniche cercate risultano dunque

$$-\frac{\Omega}{4\omega}\left(B\cos\theta + A\frac{\partial\cos\theta}{\partial J}\right)\left\{a_s e^{i(s\omega_n + \omega_k)t} + \bar{a}_s e^{-i(s\omega_n+\omega_k)t}\right\}.$$

La corrispondente probabilità di transizione è perciò proporzionale a

$$\frac{\Omega^2}{\omega^2}\left(B\cos\theta + A\frac{\partial\cos\theta}{\partial J}\right)^2 |a_s|^2 \tag{8}$$

parimenti la probabilità di transizione per il salto quantico non proibito tra i termini omologhi per cui $\Delta J = 1$ risulta proporzionale a

$$(1 + \cos\theta)^2 |a_s|^2. \tag{9}$$

Come esempio concreto calcoliamo la vita media dello stato metastabile $2p_3$ degli elementi del secondo gruppo del sistema periodico. Dallo stato $2p_3$ l'unica via di uscita è quella che porta allo stato normale $1S$ attraverso il salto proibito $1S - 2p_3$. Le espressioni (8) e (9) saranno dunque inversamente proporzionali alle vite medie τ_3 e τ_2 degli stati $2p_3$ e $2p_2$. Come valori di (8) e (9) prenderemo le medie aritmetiche tra i loro valori corrispondenti agli stati iniziale e finale. Si trova così che (8) e (9) sono risp. proporzionali a 0,006 Ω^2/ω^2 e 1,6; risulta dunque

$$\tau_3/\tau_2 = 270\,\omega^2/\Omega^2.$$

Per. es. per il magnesio si ha $\omega = 3\cdot 10^{11}$. In un campo di 50.000 Gauss si ha poi $\Omega = 7\cdot 10^{10}$. Risulta dunque $\tau_3 = 5000\,\tau_2$. Se ammettiamo che τ_2 sia dell'ordine di grandezza di 10^{-7} secondi troviamo infine $\tau_3 = 5\cdot 10^{-4}$.

33.

ARGOMENTI PRO E CONTRO LA IPOTESI DEI QUANTI DI LUCE

« Nuovo Cimento », *3*, 47–54 (1926).

Vi fu un periodo di tempo, dopo la scoperta di Maxwell della teoria elettromagnetica della luce, in cui si credette definitivamente risolto il problema della struttura della luce, che si interpretava come un fenomeno ondulatorio consistente nella propagazione di vettori elettrici e magnetici, corrispondenti allo spostamento dell'etere della teoria di Fresnel. Negli ultimi venticinque anni però lo studio accurato degli scambi energetici tra radiazione e materia ha condotto alla scoperta di un gruppo di fenomeni, il cui numero e la cui importanza sono andati fino ad oggi sempre crescendo, la cui esistenza appare difficilmente conciliabile con la struttura continua della luce; tanto da indurre alcuni scienziati, e primo tra di essi Einstein, a contrapporre alla teoria ondulatoria una teoria di tipo corpuscolare, la così detta teoria dei quanti di luce, rinnovando così, con le modificazioni corrispondenti ai tempi mutati, l'antica questione sulla struttura della luce, già dibattuta tra Newton e Huyghens.

Allo stato attuale della scienza si può dire che manchi una teoria che renda conto in modo soddisfacente dei fenomeni ottici; in quanto che, mentre la teoria ondulatoria si adatta perfettamente alla spiegazione della interferenza, della diffrazione, della polarizzazione e di tutto quel complesso di fenomeni che costituiscono la così detta ottica classica, essa appare insufficiente a renderci conto di quello che accade tutte le volte che si esamina l'azione della luce sopra un singolo atomo; d'altra parte la teoria dei quanti di luce, costruita appositamente per spiegare questa ultima classe di fenomeni, non riesce a render conto dei fenomeni interferenziali, nemmeno nei casi più semplici, altro che con adattamenti del tutto innaturali, che sembra improbabile possano corrispondere alla essenza reale del fenomeno.

I risultati dello studio dell'assorbimento dell'energia luminosa da parte della materia, possono riassumersi nella seguente legge di Einstein.

Tutte le volte che un atomo o una molecola assorbe dell'energia luminosa, la quantità di energia che viene assorbita non può prendere valori qualsiasi, ma è legata alla frequenza della luce assorbita dalla relazione

$$W = h\nu \tag{1}$$

dove h è la costante di Planck ($= 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.) e ν la frequenza. Questa legge trova applicazione in un numero assai grande di fenomeni; per ricordare soltanto i principali accenneremo all'effetto fotoelettrico che

consiste nel fatto che una superficie metallica, illuminata con luce di frequenza sufficiente emette degli elettroni. Orbene, si trova sperimentalmente che l'energia cinetica massima degli elettroni emessi è legata alla frequenza dalla relazione

$$w = h\nu - w_0 \tag{2}$$

dove w_0 rappresenta l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal metallo, così che l'energia totale comunicata all'elettrone dalla luce risulta appunto eguale, conformemente alla legge di Einstein, a $w + w_0 = h\nu$. Naturalmente, perché possa avvenire l'emissione fotoelettrica, occorre che l'energia comunicata all'elettrone sia sufficiente ad estrarlo dal metallo, occorre cioè che sia $h\nu \geq w_0$; si trova così la interpretazione del fatto che per produrre l'effetto fotoelettrico è efficace solamente la luce di frequenza superiore ad un certo limite.

Un fenomeno del tutto analogo all'effetto fotoelettrico dei corpi solidi si osserva anche illuminando un gas con luce di frequenza conveniente. Si trova infatti che la luce può strappare dalla molecola del gas un elettrone, e che tra l'energia cinetica dell'elettrone emesso e la frequenza passa ancora la relazione (2), che ci dice che l'energia comunicata alla molecola è, anche in questo caso, $h\nu$.

Ora, dal punto di vista della teoria ondulatoria, apparirebbe naturale ammettere che l'energia trasmessa a un elettrone dalla luce dovesse essere tanto maggiore quanto più elevata la sua intensità, e dovesse essere in particolare estremamente piccola per luci molto deboli; sorprende dunque il risultato sperimentale che l'energia assorbita da ogni elettrone non dipende in alcun modo dalla intensità della luce, ma soltanto dalla sua frequenza. Ma un calcolo quantitativo di queste circostanze, convince addirittura della impossibilità di conciliare i fatti che risultano dallo studio dell'effetto fotoelettrico con l'idea della distribuzione continua della energia in tutto il fascio di luce. Se infatti si calcola in questa ipotesi l'energia che può essere assorbita da un atomo, anche ammettendo che esso assorba tutta la energia che cade su di esso, si trova, nel caso di illuminazioni con luce debole, che dovrebbero passare parecchi giorni prima che l'atomo possa riuscire ad accumulare tanta energia quanta occorre per strappargli un elettrone !.... Si riscontra invece sperimentalmente che, per quanto debole possa essere l'illuminazione l'effetto fotoelettrico comincia appena la luce cade sulla sostanza.

I fenomeni dell'effetto fotoelettrico sembrano invece suggerire spontaneamente l'ipotesi dei quanti di luce. Secondo questa ipotesi la luce è costituita di corpuscoli propagantisi, nel vuoto, con la velocità della luce, i quali hanno un contenuto di energia proporzionale alla frequenza, ed espresso precisamente da

$$\varepsilon = h\nu \,. \tag{3}$$

Ci si rende allora conto del come avviene che tutte le volte che viene assorbita della luce l'energia assorbita sia data da (1), e si capisce anche come questa energia debba essere indipendente dalla intensità. Infatti la

differenza tra una luce intensa e una luce debole consiste solo nel fatto che i quanti della prima sono più fitti di quelli della seconda, ma quando un atomo viene colpito da un quanto esso assorbe in ogni caso tutta la sua energia. Come al quanto di luce si attribuisce una energia, data da (3), così gli si deve anche attribuire una quantità di moto. Per trovarne il valore ricordiamo il risultato, confermato dalla esistenza della pressione di radiazione, che ad una propagazione di energia luminosa W è legata la quantità di moto elettromagnetica W/c; ad un quanto di energia $h\nu$ dovremo dunque attribuire anche la quantità di moto

$$q = \frac{h\nu}{c}. \tag{4}$$

Naturalmente, come contro la teoria ondulatoria si ha l'obiezione che essa non spiega l'effetto fotoelettrico, così contro la teoria dei quanti di luce, come contro tutte le teorie corpuscolari, si può obiettare che esse non spiegano i fenomeni interferenziali.

È caratteristico, a questo proposito, osservare come l'attribuire al quanto la quantità di moto (4) riesca tuttavia a rendere conto di certe particolarità che, a prima vista, apparirebbero potersi soltanto interpretare per mezzo del meccanismo ondulatorio. A titolo di esempio possiamo mostrare come la teoria dei quanti di luce possa rendere conto dell'effetto Doppler.

Ricordiamo perciò che, secondo la teoria dei quanti, l'emissione della luce da parte di un atomo è legata al salto dell'atomo tra due orbite di energia differente, e che la frequenza di emissione si calcola dividendo per h la differenza delle energie. Consideriamo allora un atomo A che abbia due orbite quantistiche le cui energie siano risp. o e w. La frequenza emessa dall'atomo fermo, corrispondente al salto tra queste due orbite, sarà

$$\nu_0 = \frac{w}{h}. \tag{5}$$

Supponiamo ora (fig. 1) che l'atomo, prima di emettere, quando cioè si trova nello stato di energia interna w, si muova con velocità V. La sua energia sarà la somma dell'energia cinetica e di quella interna, cioè verrà data da

$$\frac{1}{2} m V^2 + w. \tag{6}$$

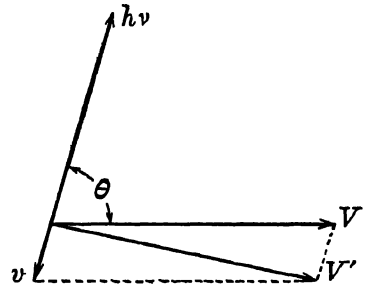


Fig. 1.

Supponiamo ora che, ad un certo istante, l'atomo salti dallo stato di energia interna w allo stato di energia interna o, emettendo un quanto di frequenza ν in una direzione formante l'angolo θ con V. Per il principio della conservazione della quantità di moto, l'atomo dovrà subire il rinculo del quanto emesso, per modo che la sua velocità verrà ad essere variata, e diventerà V'. Indichiamo con v la differenza (vettoriale) tra V' e V. Per la conservazione della

quantità di moto si dovrà avere, tenendo presente (4)

$$(7) \qquad mv = \frac{h\nu}{c} .$$

Dopo avvenuta l'emissione, l'energia dell'atomo si riduce alla sola energia cinetica, cioè, trascurando il quadrato di v e tenendo presente (7), a

$$\frac{1}{2} m V'^2 = \frac{1}{2} m (V^2 + v^2 - 2 V v \cos\theta)$$

$$= \frac{1}{2} m V^2 - mv V \cos\theta = \frac{1}{2} m V^2 - \frac{h\nu}{c} V \cos\theta .$$

Per il principio della conservazione dell'energia, l'energia del quanto emesso deve essere eguale alla differenza delle energie dell'atomo prima e dopo l'emissione; si deve cioè avere

$$h\nu = \frac{1}{2} m V^2 + w - \left(\frac{1}{2} m V^2 - \frac{h\nu}{c} V \cos\theta\right) = w + \frac{h\nu}{c} V \cos\theta$$

di qui si ricava, con ovvie semplificazioni, tenendo presente (5)

$$(8) \qquad \nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{V}{c} \cos\theta} .$$

La formula precedente coincide con quella data dalla teoria ondulatoria dell'effetto Doppler per il cambiamento di frequenza della luce emessa da una sorgente in moto.

A questo proposito osserviamo ancora che, con considerazioni del genere di quelle esposte è riuscito a Compton, Duane e altri di rendere conto dei fenomeni di diffrazione di un reticolo, ciò che forse, può dare un indizio di una via per una spiegazione quantistica dei fenomeni interferenziali.

Altri tentativi, per la spiegazione quantistica dell'interferenza ben lontani dall'aver raggiunto un assetto definitivo, sono dovuti a De Broglie, secondo il quale il quanto verrebbe accompagnato da un sistema di onde virtuali aventi, per così dire, la funzione di guidarlo.

Parallelamente a questi tentativi di render conto dei fenomeni di diffrazione partendo dalla concezione corpuscolare dei quanti di luce, sono stati anche fatti numerosi tentativi di spiegare l'effetto fotoelettrico per mezzo della concezione ondulatoria. Di questi il più autorevole è quello fatto recentemente da Bohr, Kramers e Slater. Secondo questi autori un atomo, illuminato con luce di frequenza ν eguale ad una delle sue frequenze caratteristiche, avrebbe una probabilità, proporzionale alla intensità della luce di eccitarsi, aumentando la propria energia interna di $h\nu$. Parimenti un atomo che si trovi in uno stato eccitato emetterebbe un sistema di onde che trasmetterebbe agli atomi circostanti la probabilità di venire alla loro volta eccitati. Si capisce come, per restare d'accordo coi fatti osservabili, bisogna determinare tali probabilità in modo che resti statisticamente soddisfatto il principio della conservazione dell'energia; secondo le predette idee di Bohr, Kramers e Slater dunque il principio della conservazione dell'energia non sarebbe valido in ogni singolo processo atomico, ma lo sarebbe solo, *in media*, sopra un numero molto grande di tali processi.

Questo punto particolare della teoria è stato negli ultimi tempi assoggettato ad un controllo sperimentale. Il risultato è stato nettamente contrario alla concezione di Bohr, Kramers e Slater, ed ha portato alla dimostrazione che i principî della conservazione dell'energia e della quantità di moto conservano il loro valore anche in ogni singolo processo atomico.

Il processo atomico utilizzato in queste esperienze è la diffusione di raggi X da parte di elementi leggeri, e precisamente il così detto effetto Compton. Non mi dilungo in considerazioni sopra questo fenomeno, perché esso è stato oggetto di un articolo riassuntivo della sig.na Brunetti pubblicato recentemente su questo giornale. Basterà ricordare come il meccanismo della diffusione dei raggi X da parte degli elettroni di sostanze leggere, che possono praticamente considerarsi come liberi, sia molto diverso secondo la teoria ondulatoria e secondo quella dei quanti di luce. Secondo la prima teoria un elettrone viene scosso dalle vibrazioni della luce primaria e diventa perciò a sua volta centro di un sistema di onde secondarie (di frequenza eguale a quella delle primarie) che costituiscono appunto i raggi X diffusi. Secondo la teoria dei quanti di luce invece, l'elettrone, inizialmente fermo, viene urtato da un quanto che, in seguito a questo urto, viene deviato dando luogo alla radiazione diffusa. Per il principio della conservazione della quantità di moto, al mutamento di direzione del quanto deve corrispondere un impulso trasmesso all'elettrone il quale dunque dovrà mettersi in moto, cosicché, secondo questa teoria, ad ogni quanto diffuso deve corrispondere un elettrone di rimbalzo. Siccome inoltre il quanto perde un po' della sua energia, che viene ceduta sotto forma di energia cinetica all'elettrone di rimbalzo, si avrà che la frequenza del quanto diffuso dovrà essere un po' minore di quella del quanto incidente. È noto come l'esperienza confermi completamente questa ultima conclusione. Restava da vedere se effettivamente ad ogni quanto diffuso corrispondesse un elettrone di rimbalzo e se tra la direzione in cui viene diffuso il quanto e quella in cui è proiettato l'elettrone passasse effettivamente la relazione voluta dalla teoria. I risultati delle esperienze, eseguite da Geiger e Bothe in Germania, e, in modo ancora assai più espressivo, da Compton e Simon in America, e per i cui dettagli rimandiamo al precitato articolo della Sig.na Brunetti, sono stati a conferma completa della teoria quantistica estrema. Naturalmente data la enorme importanza concettuale di esperienze di questo genere, sarebbe desiderabile che esse venissero ripetute in diverse condizioni, in modo da mettere in evidenza il più possibile le varie particolarità del fenomeno.

Possiamo dire concludendo che, per quanto semplici ed espressivi possano apparire i risultati della teoria dei quanti di luce, essa lascia tuttavia inspiegato un vasto campo di fenomeni; e che altrettanto insufficiente si presenta la teoria ondulatoria. Se si considera tutto lo spettro, dai raggi X e gamma alle onde Hertziane, si può osservare come nel primo campo siano esclusivamente sviluppati i fenomeni che suggeriscono il meccanismo quantistico, poiché anche la diffrazione nei cristalli di Laue può agevolmente interpretarsi da questo punto di vista; nel secondo invece si riscontrano praticamente solo i fenomeni che si interpretano col meccanismo ondulatorio. Queste particolarità si possono naturalmente mettere in relazione col fatto

che il quanto dei raggi X, la cui frequenza è enorme, è molto grande; il quanto delle onde Hertziane, di frequenza relativamente bassa, è invece praticamente infinitesimo. Si capisce dunque come tutti i fenomeni di tipo discontinuo debbano apparire in modo assai più marcato nel primo che nel secondo caso.

La zona, per così dire, di confine tra il meccanismo quantistico e quello ondulatorio, è costituita dalla regione visibile, dove sono bene sviluppati sia i fenomeni di tipo interferenziale che quelli di tipo fotoelettrico. Si capisce naturalmente come un tale dualismo tra teoria ondulatoria e teoria dei quanti di luce non possa essere altro che un adattamento provvisorio, in attesa di poter formare tutto il campo dell'ottica, dalle onde radiotelegrafiche ai raggi Roentgen in un unico edificio armonico.

N° 34.

For the introduction to this paper see N° 22.

34.

PROBLEMI DI CHIMICA, NELLA FISICA DELL'ATOMO (*)

« Periodico di Matematiche », *6*, 19–26 (1926).

Una delle proprietà più caratteristiche dell'atomo è la sua attitudine a formare combinazioni chimiche; e il problema del rendersi conto di queste proprietà fu perciò uno dei primi che si presentarono agli studiosi quando al principio di questo secolo, incominciò a svilupparsi la fisica dell'atomo.

Già da una cinquantina di anni, e precisamente fin dalle prime esperienze sopra il passaggio dell'elettricità attraverso ai gas, i fisici furono condotti alla scoperta di uno dei costituenti fondamentali della materia, l'elettrone, cioè l'elemento di elettricità negativa; e di questo elettrone essi riuscirono a determinare la carica elettrica e la massa giungendo al risultato fondamentale che tutti gli elettroni sono eguali, indipendentemente dalla sostanza da cui essi vengono estratti. Più difficile si dimostrò invece lo studio delle parti elettricamente positive dell'atomo. Una prima ipotesi sulla loro struttura fu quella di Thomson, il quale pensava che l'elettricità positiva fosse distribuita in modo uniforme in una sfera di diametro eguale a quello dell'atomo (cioè dell'ordine di grandezza di 10^{-8} cm) e che gli elettroni fossero immersi in questa sfera e occupassero delle posizioni di equilibrio sotto l'azione delle mutue repulsioni e della attrazione verso il centro della sfera. L'ipotesi di Thomson dovette in seguito essere abbandonata perché in contrasto con numerosi fatti sperimentali, e particolarmente con le esperienze di Rutherford sopra il passaggio delle particelle alfa attraverso alla materia; furono appunto queste esperienze che condussero Rutherford a proporre quella ipotesi sulla struttura dell'elettricità positiva, sulla quale ancora si basano le teorie atomiche moderne.

Secondo il modello atomico di Rutherford la parte positiva dell'atomo, detta nucleo, è concentrata in una regione di dimensioni assai più piccole di quelle dell'atomo, tanto da potersi con grande approssimazione considerare come un punto, e la massa del nucleo è praticamente eguale alla massa totale dell'atomo, poiché risulta che la massa dell'elettrone è eguale a circa 1/1800 della massa del nucleo più leggero, cioè di quello dell'idrogeno. La carica elettrica del nucleo risulta eguale a un multiplo intero di quella dell'elettrone,

(*) Conferenza tenuta al Congresso della « Mathesis », Milano 30 ottobre 1925.

e il coefficiente, detto numero atomico, coincide col numero d'ordine del posto che l'atomo in considerazione occupa nel sistema periodico di Mendeleieff. Siccome complessivamente l'atomo deve essere neutro, il nucleo sarà circondato da un numero di elettroni eguale al numero atomico dell'atomo. Cosicché l'atomo di idrogeno, di numero atomico 1, sarà costituito da un nucleo di carica eguale, salvo il segno, a quella dell'elettrone, e da un solo elettrone; l'atomo di elio, di numero atomico 2, da un nucleo di carica 2, e da due elettroni; infine per esempio l'atomo di uranio sarà costituito da un nucleo di carica 92 volte quella dell'elettrone e da 92 elettroni. Sotto molti punti di vista dunque il modello atomico di Rutherford ricorda la struttura del sistema solare; il nucleo ha in esso la funzione del Sole, e gli elettroni quella dei pianeti.

Se è merito di Rutherford l'aver tracciate le linee generali della struttura dell'atomo, dobbiamo a Bohr la conoscenza delle leggi fondamentali che ne regolano i movimenti. Per formarci una idea chiara di queste leggi riferiamoci all'atomo di idrogeno che, come si è accennato, è il più semplice, essendo costituito dal nucleo e da un solo elettrone.

Siccome l'elettrone viene attirato dal nucleo secondo la legge di Coulomb, esso dovrebbe descrivere attorno a questo, secondo le leggi della meccanica ordinaria, una ellissi di tipo *Kepleriano*, di cui il nucleo dovrebbe occupare uno dei fuochi. Ora secondo i risultati della elettrodinamica classica, una carica elettrica in moto non uniforme dovrebbe irradiare nello spazio della energia elettromagnetica, e in conseguenza di questa irradiazione l'orbita dell'elettrone dovrebbe andare continuamente restringendosi, per modo che l'elettrone finirebbe per cadere sopra il nucleo. Siccome però in realtà tutto questo non accade, Bohr fu costretto ad ammettere che nella fisica dell'atomo le leggi della elettrodinamica classica dovessero subire delle modificazioni; e l'effetto di codeste modificazioni, la cui forma precisa è tutt'ora ignota, e la cui determinazione costituisce per il momento il problema più importante della fisica atomica, egli cercò di riassumere in alcune leggi di cui ora vogliamo esporre le parti essenziali, limitandoci agli enunciati, e tralasciando le ragioni che ad esse hanno condotto, perché queste ci porterebbero lontani dal tema di questa conferenza. Secondo Bohr, di tutti i moti meccanicamente possibili dell'atomo, cioè, nel caso dell'idrogeno, di tutte le ellissi *Kepleriane*, soltanto una successione discreta può venire effettivamente descritta dall'atomo; e finché esso descrive uno di questi moti, detti moti stazionari, non ha luogo alcuna irradiazione di energia. Se con $w_1, w_2, \cdots$ indichiamo le energie degli stati stazionari, avremo dunque che normalmente il contenuto di energia dell'atomo potrà soltanto avere uno di questi valori.

L'irradiazione dell'energia luminosa da parte dell'atomo è legata invece ad un processo discontinuo, detto salto quantico, col quale l'atomo passa da un moto stazionario ad un altro. Supponiamo per esempio che il salto avvenga tra due stati stazionari di energie w_1 e w_2; verrà allora messa in libertà la differenza tra le energie dei due stati, $w_2 - w_1$, e questa energia verrà emessa in un solo quanto, per modo che la sua frequenza si potrà calcolare con la formula

$$h\nu = w_2 - w_1$$

essendo h la costante di Planck. Questa formula permette di calcolare completamente le frequenze ottiche che un certo atomo può emettere, cioè il suo spettro, una volta che siano noti i suoi moti stazionari, e quindi anche le loro energie. La determinazione teorica degli stati stazionari è però disgraziatamente assai spesso un problema irrisolubile, cosicché nella maggior parte dei casi bisogna accontentarsi di risultati qualitativi. L'unico caso in cui riesce la determinazione completa degli stati stazionari è quello dell'idrogeno; le orbite stazionarie dell'idrogeno si possono dividere in gruppi, caratterizzati dall'avere lo stesso asse maggiore, e quindi anche la stessa energia. L'asse maggiore delle ellissi dell'n^{esimo} gruppo è proporzionale ad n^2; e all'n^{esimo} gruppo appartengono n ellissi, tra cui anche un cerchio, distinte tra di loro dalla diversa eccentricità. Nel caso degli atomi più complicati si ha sempre un elettrone esterno che descrive orbite simili a quelle dell'unico elettrone dell'idrogeno; i suoi movimenti vengono però in questo caso perturbati dalla azione degli altri elettroni: e una conseguenza di questo fatto è che le orbite dello stesso gruppo vengono ad avere delle energie un po' differenti tra di loro. Siccome poi l'orbita dell'elettrone esterno può anche avere differenti inclinazioni rispetto a quelle degli altri elettroni, il numero dei possibili livelli di energia viene a crescere ulteriormente. Se per esempio ci riferiamo al caso tipico dei metalli alcalini, si trova che per essi al primo gruppo di orbite appartiene un solo livello di energia, al secondo tre, al terzo cinque, e così di seguito. Ma anche questi livelli di energia non sono semplici, vale a dire non possono essere realizzati in un solo modo; e ciò si riconosce perturbando l'atomo con una causa esterna, per esempio ponendolo in un campo magnetico; si riconosce allora che quei livelli che prima erano apparsi semplici si dividono ciascuno in un numero variabile di livelli, e questo fatto ha, come conseguenza spettroscopica, l'effetto Zeeman. Si riconosce così che, nel caso dei metalli alcalini ci sono 2 orbite semplici appartenenti al primo gruppo, 8 al secondo, 18 al terzo, 32 al quarto, e così di seguito.

È ora assai notevole il fatto che i numeri di queste orbite si trovano in una relazione assai stretta con la struttura del sistema periodico di Mendelejeff. Per renderci conto di questo osserviamo che per passare da un atomo a quello successivo nel sistema periodico occorre, a prescindere dall'aumento di una unità della carica del nucleo, aggiungergli un elettrone. Ora si trova che questo elettrone può occupare soltanto una delle orbite possibili, che sia stata ancora lasciata libera dagli elettroni precedenti. Siccome dunque nel primo gruppo di orbite ce ne sono soltanto due, avremo che alla loro occupazione corrisponderà la formazione dei due primi elementi del sistema periodico, l'idrogeno e l'elio; nel secondo gruppo ci sono 8 posti, che corrispondono alla formazione della seconda orizzontale del sistema periodico, e cioè degli elementi Li, Be, B, C, N, O, F, Ne; al completamento del secondo gruppo di orbite corrisponde dunque la formazione del gas nobile neon, che è perciò caratterizzato da una stabilità chimica particolare. Nel terzo gruppo di orbite ci sono 18 posti che corrispondono al formarsi degli elementi del terzo e quarto periodo, dal Na al Ni, e così di seguito. Ma oltre al renderci conto delle varie particolarità del sistema periodico, come per esempio della formazione del gruppo anomalo delle terre rare, queste idee sopra la distribuzione degli

elettroni nell'atomo, ci permettono anche di renderci conto di gran parte delle sue proprietà chimiche caratteristiche, e delle sue proprietà spettroscopiche, sia nel campo della luce visibile che in quello dei raggi Roentgen; la verificazione di tutti questi fatti costituisce una importante conferma della esattezza della distribuzione degli elettroni tra le varie orbite.

Ma vogliamo ora passare all'esame di un'altra classe di fenomeni, che si presentano nello studio della fisica atomica, e che hanno una analogia spiccatissima con delle vere e proprie reazioni chimiche.

Abbiamo detto che un atomo può trovarsi in stati diversi, caratterizzati dai valori delle loro energie; dati allora due stati di energie w_1 e w_2, potremo domandarci quanti sono, ad una certa temperatura, gli atomi che si trovano nel primo, e quanti quelli che si trovano nel secondo di questi stati; è evidente la analogia di questo problema con quello della determinazione di un equilibrio chimico. La risposta alla domanda che ci siamo posta ci viene data dalle ordinarie leggi statistiche che ci dicono in questo caso che, purché i due livelli di energia siano semplici, indicando con n_1 e n_2 il numero degli atomi che si trovano rispettivamente nel primo e nel secondo livello si ha

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{w_2 - w_1}{kT}} \tag{1}$$

essendo k la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta.

Questa semplice relazione ci conduce a delle conseguenze importanti. Supponiamo infatti che w_1 sia, per il nostro atomo, il livello energetico di energia minima, e w_2 un altro livello qualunque. Nella maggioranza dei casi si trova allora che il rapporto $\frac{w_2 - w_1}{kT}$, anche per temperature di qualche migliaio di gradi, è sempre abbastanza grande, dell'ordine di grandezza di 20 o 30; così che il rapporto n_1/n_2 risulta dell'ordine di $e^{20} = 5 \cdot 10^8$. Si vede dunque che in queste condizioni n_1 è assai più grande di n_2, vale a dire la quasi totalità degli atomi si trova nel livello di energia minima. Vi è tuttavia un certo numero di elementi, per esempio il Tallio, in cui la differenza tra le energie dello stato di energia minima e di quello precedente, è assai più piccola, cosicché l'esponente $\frac{w_2 - w_1}{kT}$ diventa dell'ordine di uno già per temperature di un migliaio di gradi. Ed è appunto in questi casi che si è potuta fare una verifica sperimentale della (1), diventando, in queste condizioni, n_1 ed n_2 dello stesso ordine di grandezza.

Ma vogliamo ora occuparci di un altro fenomeno atomico, che presenta una somiglianza ancora più spiccata con una ordinaria reazione chimica. Consideriamo per questo un atomo A; se da esso si estrae un elettrone e esso si trasformerà nello ione positivo A^+; e inversamente lo ione positivo, riunendosi all'elettrone, ridarà l'atomo. Possiamo allora considerare la reazione di ionizzazione

$$A = A^+ + e \tag{2}$$

che è di tipo completamente analogo a una ordinaria reazione chimica di dissociazione. Megh Nad Saha ha applicato alla reazione (2) quegli stessi metodi termodinamici che si applicano al calcolo delle reazioni chimiche tra sostanze gassose, e le formule da lui date hanno avuto brillanti conferme

sperimentali, e sono servite, anche nel campo della astrofisica, a interpretare parecchi fenomeni che erano prima restati incomprensibili. Una delle applicazioni più caratteristiche della teoria di Saha è la seguente, dovuta a Fowler, che ha permesso, sia pure in modo grossolano, di verificare le leggi dell'equilibrio di ionizzazione fino a temperature di qualche milione di gradi. È stato scoperto recentemente che quando una particella α (che come si sa non è altro che un nucleo di elio proiettato con velocità grandissima dalle sostanze radioattive) attraversa la materia, essa successivamente cattura e perde degli elettroni. Fowler ha intepretato questo fenomeno al modo seguente. Invece di considerare la particella α proiettata attraverso agli elettroni contenuti negli atomi attraversati dalla particella, possiamo pensare che la particella sia ferma, e che essa venga investita da uno sciame di elettroni, aventi velocità eguale, salvo il verso, a quella della particella. È chiaro allora che la particella si verrà a trovare press'a poco nelle stesse condizioni in cui sarebbe se fosse immersa in un gas di elettroni, a una temperatura tale che la loro velocità media fosse eguale a quella dello sciame, temperatura che, nel caso concreto, risulta appunto di qualche milione di gradi. Possiamo allora considerare a questa temperatura, la reazione, analoga alla (2)

$$\alpha + e = (\alpha e)$$

dove col simbolo α si è indicata la particella isolata, e con quello $(\alpha\, e)$ la particella accompagnata da un elettrone. Calcolando questo equilibrio chimico con le leggi del Saha, Fowler riuscì a ritrovare, in notevole corrispondenza coi risultati sperimentali, il rapporto tra il tempo in cui la particella viaggia isolata e quello in cui si accompagna con un elettrone.

Un altro problema, interessante assai da presso la chimica, che si presenta nello studio della fisica atomica, è quello della struttura delle molecole. Consideriamo per semplicità una molecola biatomica; può darsi che alcuni degli elettroni rotino alternativamente attorno all'uno e all'altro dei due nuclei, descrivendo delle orbite intrecciate, e allora il composto si dice omeopolare; se invece gli elettroni si separano in un gruppo che rota attorno all'uno, e in un gruppo che rota attorno all'altro nucleo la molecola si dice polare. A questo secondo tipo appartengono specialmente le molecole dei sali, e il suo studio è assai più avanzato che non quello dei composti omeopolari.

Consideriamo per esempio un atomo di cloro e uno di sodio. L'atomo di cloro ha molta tendenza ad assorbire un elettrone, perché, con esso, forma uno ione negativo, Cl^- assai stabile; invece il Na perde assai facilmente un elettrone, perché il ione che ne risulta, Na^+, è molto stabile. Si capisce dunque che quando i due atomi si troveranno in presenza uno dell'altro, il sodio cederà uno dei suoi elettroni al cloro, in modo che i due atomi si trasformeranno nei due ioni Cl^- e Na^+. Una volta formati, questi due ioni di segno contrario si attireranno per la legge di Coulomb, avvicinandosi finché la repulsione dei lori elettroni corticali non diventerà tale da controbilanciare l'attrazione. Avrà così luogo la formazione della molecola di cloruro di sodio.

Arcetri, 1925.

N° 35.

The authors, after listing the various successful applications of the electron spin hypothesis in explaining atomic spectra, point out an energetic difficulty. If one calculates the energy of the magnetic field, assuming that the magnetic dipole of the electron has a radius of the order of magnitude of the classical electron radius e^2/mc^2, one finds a value considerably greater than mc^2. Hence one must attribute a much larger radius to the magnetic structure than to the electric charge distribution. The ideas expressed in this paper were almost entirely contributed by Fermi.

F. RASETTI.

35.

SOPRA L'ELETTRONE ROTANTE

F. RASETTI ed E. FERMI

« Nuovo Cimento », *3*, 226–235 (1926).

Gli elementi misurabili dell'elettrone sono la sua carica elettrica e la sua massa; di quest'ultima si è tentato, come è noto, nella elettrodinamica classica, di dare una interpretazione che la riducesse alla prima. Ciò si è fatto considerando l'elettrone come una distribuzione di elettricità, superficiale o di volume, con simmetria sferica, la cui massa elettromagnetica si identificava generalmente con la massa totale dell'elettrone. Nonostante queste idee sulla sua struttura, nella teoria dell'atomo l'elettrone è stato fino ad ora quasi sempre considerato come un punto materiale. Solo negli ultimi tempi è stata fatta da Uhlenbeck e Goudsmit [1] l'ipotesi che la ragione di alcuni fenomeni spettroscopici, in particolare dell'effetto Zeeman anomalo, dovesse ricercarsi in un elemento della struttura dell'elettrone. Questi autori ammettono precisamente che l'elettrone sia animato da un moto di rotazione attorno a se stesso, in modo da possedere sia una quantità di moto areale, che un momento magnetico. Il presente lavoro è dedicato alla discussione di questa ipotesi, e si dimostrerà in particolare che essa, se verrà confermata dagli ulteriori fatti sperimentali, renderà molto probabile che all'elettrone si debbano attribuire delle dimensioni lineari notevolmente più grandi di quanto si era fino ad ora ritenuto.

Qualitativamente il fenomeno di Zeeman trova la sua interpretazione nel così detto teorema di Larmor, che dice: La perturbazione prodotta nel movimento di un sistema meccanico costituito da punti materiali che abbiano tutti la stessa massa m e la stessa carica elettrica e da un campo magnetico uniforme di intensità H, consiste in prima approssimazione in una precessione uniforme di tutto il sistema attorno alla direzione del campo, con frequenza $\nu_L = eH/4\pi mc$. Intimamente legato col teorema di Larmor è il ri-

(1) G. E. UHLENBECK e S. GOUDSMIT, « Naturw. », *13*, 953 (1925); « Nature », *117*, 264 (1926); BOHR, « Nature », *117*, 265 (1926).

sultato che per il sistema del tipo considerato si ha un rapporto tra momento magnetico e meccanico dipendente soltanto dalla carica e dalla massa dei punti, e dato precisamente da $e/2\,mc$.

Se gli elettroni di un atomo si considerano come punti materiali, il teorema di Larmor si può applicare anche all'atomo, poiché il nucleo si può considerare come fermo; cosicché, da questo punto di vista, ci si deve attendere che le frequenze delle righe emesse dall'atomo nel campo magnetico siano le combinazioni tra le frequenze proprie dell'atomo imperturbato e la frequenza di Larmor. Ad ogni riga di frequenza ν dell'atomo imperturbato dovrebbero dunque corrispondere tre righe con le frequenze $\nu - \nu_L$, ν , $\nu + \nu_L$. Notoriamente questa forma normale dell'effetto Zeeman si osserva soltanto in un numero molto limitato di righe. Nella maggioranza dei casi si ha invece una decomposizione in più di tre componenti, la cui separazione è generalmente differente da quella normale; ciò che costituisce il così detto effetto Zeeman anomalo. Si trova inoltre che, mentre per campi magnetici deboli lo spostamento di ogni componente dalla posizione della riga imperturbata è proporzionale ad H, col crescere del campo si manifesta una deformazione della configurazione Zeeman, per modo che al limite per campi molto forti essa tende a trasformarsi nel tripletto normale (Effetto Paschen–Back).

Per il principio di corrispondenza, anche nella teoria di Bohr le frequenze delle righe emesse dall'atomo perturbato da un campo magnetico, si debbono calcolare come frequenze di combinazione tra le frequenze proprie dell'atomo e la frequenza di precessione; è chiaro dunque che per rendersi conto dell'effetto Zeeman anomalo bisogna ammettere che la velocità di precessione dell'atomo sia diversa da quella normale, con la quale deve coincidere al limite per campi molto forti.

Un modello atomico che, sia pure in modo incompleto e in parecchi punti insoddisfacente, cerca di render conto di queste particolarità è stato sviluppato da Landé. Landé[2] distingue nell'atomo l'elettrone luminoso, che è quello al quale è dovuta l'emissione delle righe, e che si muove generalmente in un'orbita notevolmente lontana dal nucleo, e l'insieme di tutti gli altri elettroni più vicini al nucleo, cioè il nocciolo (Rumpf). Ciascuno di questi due elementi possiede una quantità di moto areale, che Landé chiama rispettivamente K ed R. La risultante J di K ed R è la quantità di moto areale di tutto l'atomo, la quale, in assenza di forze esterne, conserva direzione invariabile nello spazio. Tra elettrone e nocciolo agiscono delle forze dipendenti dalla orientazione di ques'ultimo rispetto al piano dell'orbita elettronica, cioè dall'angolo formato tra K ed R. Queste forze sono tali da dar luogo a una precessione di tutto l'atomo attorno all'asse J. Questa precessione ha un effetto caratteristico sulla struttura dello spettro emesso dall'atomo imperturbato; è chiaro infatti che la frequenza di ogni riga che l'atomo emetterebbe se non avesse la detta precessione, si combinerà con la frequenza della precessione, in modo da dar luogo ad una riga multipla.

Studiamo ora quale sarà l'effetto di porre questo atomo in un campo magnetico. Se si ammette che, sia l'elettrone luminoso, che il nocciolo siano

(2) A. LANDÉ, «Zs. f. Phys.», *15*, 189 (1923).

sollecitati a precedere attorno al campo con la frequenza normale di Larmor, l'effetto consisterà nell'imprimere a tutto l'atomo questa precessione, e come risultato finale si troverà l'effetto Zeeman normale. Per spiegare l'effetto Zeeman anomalo e l'effetto Paschen–Back, Landé ammette che l'elettrone luminoso sia sollecitato a precedere colla frequenza normale, e che invece il nocciolo sia sollecitato con frequenza doppia. Per questo è necessario anche ammettere che il rapporto tra il momento magnetico e il momento meccanico dell'elettrone luminoso sia quello normale, mentre per il nocciolo sia doppio. Finché le forze che si esercitano tra elettrone e nocciolo sono grandi in confronto alle forze esercitate dal campo H, nocciolo ed elettrone resteranno ancora legati nel loro moto, in modo che tutto l'atomo precederà con una frequenza intermedia tra le due; per campi deboli si avrà dunque una precessione, e quindi un effetto Zeeman anomalo. Quando invece l'azione del campo predomina su quella tra elettrone e nocciolo, ciascuno di questi elementi precederà indipendentemente dall'altro, con la sua frequenza di precessione; e siccome quella dell'elettrone è normale, ne risulterà per campi forti la separazione Zeeman normale, cioè l'effetto Paschen–Back. Questo schema rende conto, non solo qualitativamente, ma anche quantitativamente, delle principali caratteristiche degli effetti Zeeman anomali osservati [3]. Nonostante questi successi, esso è stato sempre considerato come insufficiente e provvisorio, poiché, siccome il nocciolo è esso pure costituito di elettroni, non ci si rende conto della ragione per cui la sua frequenza di precessione debba essere doppia di quella normale. Un altro inconveniente della teoria di Landé è il seguente: Se R si interpreta come momento del nocciolo, bisogna ammettere che il suo valore coincida con il momento totale J′ dello ione dell'atomo, poiché lo ione è appunto quello che resta dell'atomo quando gli si tolga l'elettrone luminoso; si riscontra invece che ad ogni determinato valore J′ del momento dello ione, possono corrispondere due valori per R, che differiscono da J′ per $\pm$ 1/2.

È appunto per ovviare a questi inconvenienti che Uhlenbeck e Goudsmit hanno introdotta l'ipotesi dell'elettrone rotante. Osserviamo che nella teoria di Landé l'interpretazione di R come momento del nocciolo è alquanto arbitraria; probabilmente essa era stata scelta, nonostante tutti gli inconvenienti a cui dà luogo, per mancanza di altri elementi dell'atomo a cui attribuire R, una volta che si partiva dall'ipotesi di trascurare a priori la struttura dell'elettrone; è in essa invece che Uhlenbeck e Goudsmit ricercano di significato di R. Essi ammettono precisamente che l'elettrone roti su se stesso, e possegga pertanto sia un momento meccanico che un momento magnetico. Naturalmente per un sistema di questo tipo il rapporto tra momento magnetico e meccanico dipenderà dalla distribuzione della carica e della massa; per trovarsi in accordo coi fatti sperimentali si ammette che queste distribuzioni siano tali da dare un rapporto doppio di quello di Larmor. Si ammette anche che

(3) Lo schema di Landé vale soltanto per i così detti spettri di primo grado (erster Stufe); per gli altri se ne hanno delle generalizzazioni (H. N. RUSSELL e F. A. SAUNDERS, « Astr. Journ. », *61*, 38 (1925); W. HEISENBERG, « Zs. f. Phys. », *32*, 841 (1925). Per il nostro scopo basta però limitarsi al caso degli spettri di primo grado.

lo stato di rotazione di tutti gli elettroni sia lo stesso, e che essi differiscano solamente per la differente orientazione, che viene determinata dalle relazioni quantistiche col resto dell'atomo e con eventuali campi esterni. R si interpreta come somma vettoriale di tutti i momenti degli elettroni dell'atomo.

Con questa interpretazione si ottengono i seguenti vantaggi:

1) Sparisce la difficoltà fondamentale della anomalia magnetica di R; siccome infatti per il moto di rotazione di ogni elettrone il rapporto tra momento magnetico e momento meccanico è doppio del rapporto di Larmor, l'elettrone, in un campo magnetico esterno, sarà sollecitato a precedere con frequenza doppia di quella normale.

2) Si capisce anche come, quando si aggiunge un nuovo elettrone allo ione positivo, in modo da formare l'atomo neutro, secondo la orientazione di questo elettrone rispetto allo ione, si possano avere per l'atomo dei diversi valori di R, come infatti si riscontra.

3) Ci si rende chiaramente conto della circostanza osservata da Stoner [4] e Pauli [5], che per poter costruire uno schema unitario della formazione successiva degli elementi, con riguardo alle loro proprietà spettroscopiche, occorre attribuire all'elettrone un altro grado di libertà oltre a quelli di un punto materiale, e del quale era fino ad ora incomprensibile l'origine.

4) Nelle precedenti teorie lo spettro dell'idrogeno occupava una posizione singolare nel sistema periodico, essendo interpretato in modo completamente diverso dagli spettri degli atomi con un solo elettrone di valenza (Metalli alcalini). Col nuovo schema si stabilisce invece una completa analogia; in quanto che, pur restando inalterata la posizione dei termini data dalla teoria relativistica di Sommerfeld, viene modificata la loro nomenclatura [6]; ne consegue una modificazione nelle regole di selezione e di calcolo delle intensità delle varie componenti della struttura fina, che si mostra in accordo sensibilmente migliore coi risultati delle misure.

5) Parimenti la nuova teoria rende conto delle strutture dei livelli Roentgen, e in particolare del fatto, fino ad ora inesplicabile, della validità generale della formula relativistica per il calcolo delle separazioni spettrali.

Da quanto abbiamo esposto si riconosce che l'ipotesi dell'elettrone rotante illumina parecchi dei punti che prima erano dei più oscuri nella teoria dell'atomo. Diverse sono però le obiezioni che si possono sollevare contro di essa; la prima di queste si è presentata agli stessi suoi autori. Essi partono infatti da un modello molto particolare di elettrone, che suppongono come una distribuzione sferica superficiale di elettricità, la cui massa è calcolata come dovuta solamente alla sua energia elettrostatica; il moto di rotazione di questo sistema viene calcolato con le ordinarie regole della quantizzazione di un rotatore. A questo modo si trova effettivamente un rapporto tra momento meccanico e momento magnetico doppio di quello normale di Larmor; si trova però che la velocità periferica all'equatore risulta notevolmente

(4) E. C. Stoner, « Phil. Mag. », *48*, 719 (1024).

(5) W. Pauli, « Zs. f. Phys. », *31*, 765 (1925).

(6) G. E. Uhlenbeck e S. Goudsmit, « Physica », *5*, 266 (1925); A. Sommerfeld e A. Unsöld, « Zs. f. Phys. », *36*, 259 (1926).

maggiore della velocità della luce. Un altro inconveniente dell'ipotesi dell'elettrone rotante è stato notato da Kronig [7]. È noto che generalmente i nuclei degli atomi contengono degli elettroni; salvo nel caso particolare che i momenti magnetici dei singoli elettroni si neutralizzino, il nucleo dovrebbe dunque possedere un momento magnetico risultante, il quale dovrebbe estrinsecarsi in un paramagnetismo dell'atomo dipendente dal nucleo, del quale non si osserva traccia.

Ma più di queste difficoltà, delle quali la prima dipende dalla scelta di un modello molto particolare per l'elettrone, e l'altra non è insormontabile, perché non ci sono difficoltà sostanziali per ammettere che i momenti magnetici degli elettroni nucleari si neutralizzino, ci pare grave quella che deriva dalle seguenti considerazioni, indipendenti in larga misura da ogni idea particolare sopra la struttura dell'elettrone.

È essenziale per le applicazioni spettroscopiche che l'elettrone rotante possegga un momento magnetico dell'ordine di grandezza del magnetone di Bohr. Intorno all'elettrone esisterà allora un campo magnetico il quale, a distanza molto grande in confronto alle dimensioni lineari della struttura dell'elettrone, coinciderà praticamente con quello dovuto a un ordinario dipolo puntiforme, mentre, quando la distanza è dell'ordine di grandezza delle dimensioni lineari delle predette strutture, potranno aversi deviazioni notevoli. Otterremo dunque un limite inferiore per l'energia magnetica dell'elettrone calcolando l'energia magnetica localizzata all'esterno di una sfera di raggio R dell'ordine di grandezza delle dimensioni lineari dell'elettrone, e identificando questo campo col campo di un dipolo puntiforme.

La intensità H del campo magnetico di un dipolo puntiforme è data da

$$H^2 = \frac{\mu^2}{r^6}(3\cos^2\theta + 1)$$

dove r rappresenta la distanza dal dipolo, θ la colatitudine e μ il momento magnetico. L'energia magnetica contenuta nell'elemento di volume $d\tau$ è dunque

$$\frac{H^2}{8\pi}d\tau = \frac{\mu^2}{8\pi r^6}(3\cos^2\theta + 1)\,d\tau\,. \tag{1}$$

L'energia W contenuta all'esterno di una sfera di raggio R è allora

$$W = \int_\tau \frac{H^2}{8\pi}d\tau = \frac{\mu^2}{8\pi}\int_0^\pi\int_R^\infty \frac{1}{r^6}(3\cos^2\theta + 1)\,2\pi r^2 \sin\theta\, d\theta\, dr$$

ed eseguendo le integrazioni si trova

$$W = \frac{\mu^2}{3R^3}\,.$$

A questa energia deve corrispondere una massa che, con la teoria della relatività, si calcola dividendo W per c^2 (secondo la elettrodinamica classica si trova un valore dello stesso ordine di grandezza). L'energia totale dell'elettrone sarà certamente maggiore, perché all'espressione precedente va

(7) R. de L. KRONIG, «Nature», *117*, 550 (1926).

aggiunta l'energia magnetica contenuta entro alla sfera di raggio R, e inoltre l'energia delle altre strutture elettroniche.

Troviamo dunque come limite inferiore per la massa dell'elettrone, ponendo per μ un magnetone di Bohr, cioè $0{,}92 \cdot 10^{-20}$

$$m = \frac{\mu^2}{3\, c^2\, R^3} \cdot$$

Di qui si deduce, tenendo presente che l'elettrone ha la massa $0{,}9 \cdot 10^{-27}$, come limite inferiore per il raggio R

$$R = 3{,}3 \cdot 10^{-12}. \tag{2}$$

Questo valore è circa 20 volte più grande di quanto ordinariamente si ritiene sia il raggio elettronico. In realtà mancano misure dirette di quest'ultimo; tuttavia l'inconveniente è grave, perché si sa che nel nucleo è contenuto un numero molto considerevole di elettroni. D'altra parte le dimensioni lineari della struttura del nucleo sono note con sufficiente precisione dalle misure sulla deviazione delle particelle alfa nel passaggio attraverso alla materia, e risultano, come è noto, dell'ordine di 10^{-12} cm. Come si vede i due fatti appaiono abbastanza inconciliabili, ove non si ammetta che l'elettrone, entrando a far parte della struttura nucleare, cambi considerevolmente di natura.

Ci pare che la deduzione precedente del limite inferiore (2) per il raggio dell'elettrone si presti difficilmente ad obbiezioni gravi; perché essa cadesse in difetto bisognerebbe ammettere l'illegittimità del calcolo dell'energia magnetica con la formula (1), il che, se pare plausibile nell'interno della struttura elettronica, dove forse la stessa nozione di campo magnetico perde ogni significato, appare invece più difficilmente ammissibile all'esterno di questa struttura. Un'altra via di uscita potrebbe consistere nel non ritenere valida la relazione relativistica tra massa ed energia; o infine nell'ammettere che le strutture magnetiche fossero notevolmente più grosse di quelle elettriche.

Ci pare, da questa discussione, di poter concludere che, nonostante le gravi difficoltà energetiche a cui abbiamo eccennato, l'ipotesi dell'elettrone rotante non debba per questo venir abbandonata. Naturalmente noi non riteniamo che essa debba venir presa troppo alla lettera, nel senso che ci si debba veramente figurare l'elettrone come un corpo macroscopico carico di elettricità e rotante attorno a se stesso, poiché quello che è essenziale per le applicazioni è che l'elettrone possegga un momento meccanico e un momento magnetico, indipendentemente da rappresentazioni modellistiche troppo particolari sopra l'origine di questi.

In ogni modo, la questione non potrà considerarsi chiusa finché non si avranno delle esperienze più dirette a conferma o contro l'ipotesi dell'elettrone rotante.

N° 36.

This paper is a very simple and perspicuous application of Born's wave theory of collisions, which had been published a few months before. Fermi's paper is reported upon by A. Sommerfeld in *Atombau und Spektrallinien* (« Ergänzungsband », p. 237, 1928) with the following comment: « Die besondere Eleganz dieses Fermischen Beispiels besteht darin, dass – ebenso wie in der Theorie des Beugungsgitters – keine besondere Annahme über die Beschaffenheit des Gitters – hier über die potentielle Energie V – nötig ist, sofern keine quantitative Angaben über die relative Intensität der verschiedenen Beugungsbilder – hier über die Ergiebigkeit der verschiedenen elastischen und inelastischen Stösse – verlangt werden ».

E. PERSICO.

36.

ZUR WELLENMECHANIK DES STOSSVORGANGES

« Z. Physik », *40*, 399–402 (1926).

In dieser Arbeit wird die Theorie des Stosses zwischen einem Massenpunkt und einem Rotator entwickelt. Diese Theorie lässt sich in einfacher Weise auf die optische Theorie der Diffraktion eines Gitters zurückführen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat M. Born [1] die Grundlagen der Anwendung der Schrödingerschen Wellenmechanik [2] auf den Stossvorgang entwickelt. In der vorliegenden Arbeit möchte ich ein besonders einfaches Stossbeispiel darstellen, welches, wie mir scheint, etwas zur klaren Übersicht der Verhältnisse bei dem Stosse dienen kann.

Wir werden nämlich den Zusammenstoss zwischen einem Massenpunkt und einem Rotator mit raumfester Achse untersuchen.

Um uns einer anschaulichen dreidimensionalen Vorstellung bedienen zu können, werden wir annehmen, dass der stossende Punkt sich in einer Ebene bewegen kann. Die Verallgemeinerung unserer Betrachtung auf den Fall eines freien Punktes wird aber ohne weiteres einleuchten.

Seien also x und y die kartesischen Koordinaten des Punktes (wir wählen den Koordinatenursprung in der Nähe des Rotators) und φ das Azimut des Rotators. Wir fassen Punkt und Rotator zu einem einzigen System (mit drei Freiheitsgraden) zusammen. Als allgemeine Koordinaten für dieses System wählen wir

$$\xi = \sqrt{m}x \quad , \quad \eta = \sqrt{m}y \quad , \quad \zeta = \sqrt{J}\varphi ,$$

(1) M. BORN, « ZS. f. Phys. », *37*, 863 (1926); *38*, 803 (1926).

(2) E. SCHRÖDINGER, « Ann. d. Phys. », *79*, 361, 489 (1926); *81*, 437; *80*, 109 (1926); vgl. ferner L. DE BROGLIE, Thése, Paris 1925.

wo m die Masse des Punktes, J das Trägheitsmoment des Rotators darstellt. Dadurch hat man den Vorteil, dass man als Linienelement im Konfigurationsraum $ds^2 = d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2$ nehmen kann, so dass die Metrik im Konfigurationsraum die gewöhnliche kartesiche Metrik wird. Die Schrödingersche Wellengleichung lautet dann

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0 . \tag{1}$$

Die potentielle Energie V besteht bloss aus der Wechselwirkungsenergie von dem Punkt und dem Rotator und verschwindet, wenn der Punkt vom Rotator weit entfernt ist; d. h. V hat einen von Null verschiedenen Wert nur in der Umgebung der ζ-Achse; weiter hängt offenbar die Wechselwirkungsenergie periodisch mit der Periode 2π vom Winkel φ ab, d. h. V hängt periodisch mit Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ ab. Als Grenzbedingung für ψ in unserem Falle muss man ebenfalls, nach Schrödinger, annehmen, dass ψ periodisch mit der Periode 2π von φ, d. h. also periodisch mit der Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ abhängt.

Um die Lösung von (1) übersehen zu können, denken wir an die optische Analogie zur Wellengleichung (1). In den von der ζ-Achse entfernten Gebieten, wo V verschwindet, ist (1) die Wellengleichung in einem optisch-homogenen Medium; in der Umgebung der ζ-Achse hat das Medium eine Anomalie des Brechungsindex, welche periodisch von ζ abhängt. Optisch ist dies aber nichts weiter als ein lineares Gitter mit der Periode $2\pi\sqrt{J}$. Fällt nun eine ebene Welle auf unser Gitter, so hat man Beugungsstrahlen von verschiedenen Ordnungen; jede Diffraktionsordnung entspricht, wie wir sehen werden, einem verschiedenen Typus von Stoss (unelastische Stösse, elastischer Stoss, Stösse zweiter Art).

Aus der elementaren Gittertheorie entnehmen wir folgendes Ergebnis: Sei Θ der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Wellen und der ζ-Achse; die Richtungen der Beugungsstrahlen n-ter Ordnung bilden alle denselben Winkel Θ_n mit der ζ-Achse; und zwar hat man

$$2\pi\sqrt{J}(\cos\Theta_n - \cos\Theta) = n\lambda . \tag{2}$$

Wir wollen zuerst annehmen, dass die Wechselwirkungsenergie verschwindet, d. h. wir beschränken uns auf die von der ζ-Achse entfernten Gebiete. Für diesen Fall setzen wir ψ als Produkt einer Funktion $\psi_1(\xi, \eta)$ und einer Funktion $\psi_2(\zeta)$ an. Gleichung (1) spaltet sich dann in die beiden

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \eta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E_1 \psi_1 = 0 , \tag{3}$$

$$\frac{d^2 \psi_2}{d\zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} E_2 \psi_2 = 0 , \tag{4}$$

wo E_1 und E_2 Konstanten darstellen, deren Summe $E_1 + E_2 = E$. Für diesen Fall, da keine Wechselwirkung besteht, kann man E_1 als Energie des Punktes, E_2 als Energie des Rotators ansetzen. Gleichung (4) besitzt die Lösungen

$$\psi_2 = e^{\pm \frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2}\zeta} . \tag{5}$$

Da ferner ψ_2 periodisch mit Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ abhängen muss, hat man die Bedingung $\frac{1}{h}\sqrt{2E_2}\,2\pi\sqrt{J} = k = \text{ganze Zahl}$, d. h.

$$E_2 = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 J} \qquad \text{(Quantelung des Rotators).} \tag{6}$$

Damit (3) eine überall endliche Lösung besitzt, muss ferner $E_1 > 0$ sein (kinetische Energie des Punktes positiv!), und dann besitzt (3) folgende Lösung

$$\psi_1 = e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1}(\xi\cos\chi+\eta\sin\chi)} \qquad (\chi = \text{konstanter Winkel}). \tag{7}$$

Man hat also folgende Lösung für Gleichung (1), ohne Wechselwirkung:

$$\begin{aligned}\psi = \psi_1(\xi,\eta)\,\psi_2(\zeta) &= e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1}(\xi\cos\chi+\eta\sin\chi)\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2}\zeta} \\ &= e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2(E_1+E_2)}\{\xi\cos\chi\sin\Theta+\eta\sin\chi\sin\Theta+\zeta\cos\Theta\}},\end{aligned} \tag{8}$$

wo

$$\cos\Theta = \frac{\sqrt{E_2}}{\sqrt{E_1+E_2}} \quad , \quad \sin\Theta = \frac{\sqrt{E_1}}{\sqrt{E_2+E_1}}. \tag{9}$$

Mechanisch entspricht Lösung (8), nach Born (l. c.), dem Falle, dass der Rotator sich im Quantenzustand mit der Energie E_2 befindet und der Massenpunkt sich geradlinig mit der kinetischen Energie E_1 in einer Richtung bewegt, welche den Winkel χ mit der x-Achse bildet. Optisch ist aber Lösung (8) die Amplitude einer ebenen Welle im Konfigurationsraum mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2(E_1+E_2)}} \tag{10}$$

und den Richtungskosinus $\cos\chi\sin\Theta$, $\sin\chi\sin\Theta$, $\cos\Theta$.

Der Einfluss der Wechselwirkung V in Gleichung (1) besteht nun, wie oben bemerkt, darin, dass die ebene Welle gebeugt wird; und zwar bilden die gebeugten Strahlen mit der ζ-Achse einen der Winkel Θ_n. Die Amplitude eines gebeugten Strahles ist also proportional zu [man betrachte (2), (6), (9), (10)]:

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\{\xi\cos\chi^*\sin\Theta_n+\eta\sin\chi^*\sin\Theta_n+\zeta\cos\Theta_n\}} = e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1^*}(\xi\cos\chi^*+\eta\sin\chi^*)}\,e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2^*}\zeta},$$

wo

$$\begin{cases} E_2^* = \frac{1}{2}\frac{h^2}{\lambda^2}\cos^2\Theta_n = \frac{h^2(n+k)^2}{8\pi^2 J}, \\ E_1^* = \frac{1}{2}\frac{h^2}{\lambda^2}\sin^2\Theta_n = E - E_2^* = E_1 - (E_2^* - E_2). \end{cases} \tag{11}$$

Wieder mechanisch gedeutet, entspricht dies aber folgendem:

Der Rotator ist vom k-ten Quantenzustand mit der Energie E_2 in den $(n+k)$-ten mit Energie $E_2^* = \frac{h^2(n+k)^2}{8\pi^2 J}$ übergegangen. Der Massenpunkt bewegt sich in einer Richtung, die den beliebigen Winkel χ^* mit der x-Achse bildet, und seine kinetische Energie ist E_1^*, d. h. sie ist die Energie E_1, ver

mindert um den Betrag $E_2^* - E_2$. Dieser Prozess ist aber nichts weiter als ein Zusammenstoss, wo der stossende Punkt in eine beliebige Richtung "gestreut" worden ist. Weiter hat man folgende drei Fälle zu unterscheiden:

$n = 0$. Die kinetische Energie des Punktes und die Energie des Rotators sind unverändert geblieben (elastischer Zusammenstoss).

$n > 0$. Der Rotator ist nach einem Quantenzustand mit grösserer Energie auf Kosten der kinetischen Energie des Punktes gesprungen (unelastischer Stoss).

$n < 0$. Der Rotator ist nach einem Zustand mit kleinerer Energie gesprungen, und die Energiedifferenz findet man als kinetische Energie des Punktes wieder (Stoss zweiter Art).

Nach Born gibt die Intensität der zerstreuten Strahlen ein Mass für die Wahrscheinlichkeit der Stösse der verschiedenen Arten.

N° 37.

Coming back from Florence to Rome for the 1926 summer vacations, Fermi found his friends Pontremoli and Persico busy studying and discussing the first papers by Schrödinger on wave mechanics, which had just appeared in « Annalen der Physik ». He, who had already acquired a deep insight in their content, brought to these discussions his decisive elucidating contribution. A good many of the discussions aimed at finding in the ideas, so unusual, of wave mechanics, some link, no matter how vague, with the concepts that had controlled the work of atomic physicists until a few months before, e. g. the concepts of kinetic and potential energy of an electron, and that of adiabatic invariance of quantum states. From one of these discussions originated the present paper, whose chief ideas are due to Fermi.

The expressions for E_{pot} and E_{kin}, which are here justified only by analogy and without any specification of their physical meaning, are the ones that, a little later, when the probabilistic interpretation of wave mechanics was developed, acquired the exact meaning of « expectation value » of the potential and kinetic energies.

E. Persico.

37.

IL PRINCIPIO DELLE ADIABATICHE E LA NOZIONE DI FORZA VIVA NELLA NUOVA MECCANICA ONDULATORIA

E. Fermi ed E. Persico

« Rend. Lincei », *4* (II), 452–457 (1926) (*).

1. L'analogia, da lungo tempo riconosciuta, tra le leggi della meccanica del punto materiale e quelle dell'ottica geometrica, ha – secondo alcune recenti ipotesi che si sono mostrate feconde di conseguenze – una origine più profonda e una portata più vasta di quanto poteva finora ritenersi. Precisamente, E. Schrödinger (1) ha recentemente sviluppato una nuova meccanica guidato dall'idea che anche i fenomeni meccanici abbiano natura ondulatoria, e che, analogamente a quanto avviene per le leggi dell'ottica geometrica che cessano di essere valide nei sistemi ottici di piccole dimensioni, per i quali è necessario invece tener conto della natura ondulatoria della luce, così pure le leggi della ordinaria meccanica siano approssimazioni valide soltanto per sistemi di dimensioni grandi rispetto alla grandezza meccanica che corrisponde alla lunghezza d'onda, mentre per sistemi di dimensioni comparabili con questa lunghezza intervengono fenomeni più complicati analoghi a quelli della diffrazione ottica.

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 7 novembre 1926.

(1) « Ann. d. Phys. », *79*, pp. 361, 489, 734 (1926); *80*, p. 437; *81*, p. 109 (1926).

Precisando questa idea, Schrödinger è riuscito a raggiungere in modo naturale e coerente quei risultati che la vecchia teoria dei quanti otteneva per mezzo di postulati slegati e talora contradditori, e a conseguire in modo preciso dei risultati nuovi che la vecchia teoria forniva solo vagamente per mezzo del principio di corrispondenza. A questa nuova meccanica è stato dato il nome di meccanica ondulatoria.

Scopo del presente lavoro è anzitutto l'estensione del principio delle adiabatiche alla meccanica ondulatoria. Nella teoria ordinaria dei quanti il principio delle adiabatiche afferma, come è noto, che se si altera adiabaticamente il meccanismo di un sistema atomico che si trovi inizialmente in uno stato quantico, il sistema resta durante tutta la trasformazione in uno stato quantico. Questo principio, nella quantistica ordinaria, ha la sua base matematica in un teorema di meccanica analitica dovuto a Burgers, il quale dimostra che gli $\oint p dq$ sono invarianti adiabatici. In questa Nota dimostreremo che un principio analogo può dedursi come conseguenza dei principii fondamentali della nuova meccanica. In una seconda parte del lavoro (§ 3), estenderemo poi alla meccanica ondulatoria le nozioni classiche di energia cinetica ed energia potenziale.

2. Consideriamo un sistema meccanico ad f gradi di libertà, soggetto a forze derivanti da un potenziale V. Supporremo che il sistema sia in un determinato stato quantico (il k–esimo) vale a dire che sia presente la sola oscillazione di frequenza $\nu_k = \frac{E_k}{h}$: allora lo scalare di campo ψ che caratterizza lo stato del sistema sarà dato da

$$\psi = u_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} \tag{1}$$

dove u_k è la k–esima autofunzione (Eigenfunktion) normalizzata della equazione differenziale (*)

$$\Delta u + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)u = 0 \tag{2}$$

ed E_k è il relativo autovalore. Supponiamo esplicitamente tutte le E_k diverse tra di loro, escludendo così il caso dei sistemi degeneri, cui il principio delle adiabatiche non si applica. Immaginiamo ora che il sistema venga trasformato adiabaticamente, vale a dire che il potenziale si trasformi passando da V a V_1: la trasformazione sia fatta però con infinita lentezza rispetto alla frequenza ν_k con cui varia ψ. (Il caso in cui si trasformano adiabaticamente anche i vincoli del sistema si può ridurre notoriamente a questo). Vogliamo dimostrare che dopo la trasformazione il sistema possiede ancora una sola frequenza, e precisamente la k–esima (naturalmente diversa dalla precedente) cioè si trova ancora nello stato quantico k.

(*) In questa nota, gli operatori Δ e grad sono riferiti a uno spazio il cui elemento lineare è $ds^2 = 2 E_{kin} dt^2$, come usava Schrödinger nelle sue prime memorie (N. d. Red.).

Per la dimostrazione, potremo evidentemente decomporre la variazione continua di V in una successione di infinite variazioni infinitesime brusche δV. Potremo per esempio, prendere per δV la variazione che subisce il potenziale in un tempo finito T (la quale, per la supposta infinita lentezza della trasformazione, risulterà appunto infinitesima) e farla avvenire in un istante che dovremo scegliere *a caso* in questo intervallo di tempo, poiché, per la validità del principio delle adiabatiche, è necessario che non ci sia alcuna relazione fra le variazioni del potenziale e il moto proprio del sistema, per escludere casi di risonanza. Prenderemo poi T molto grande rispetto ai periodi propri del sistema.

Consideriamo ora singolarmente l'effetto di una generica di queste variazioni. Prendiamo per comodità l'origine dei tempi nel mezzo dell'intervallo T entro il quale deve avvenire la variazione, e sia τ l'istante in cui essa avviene: si dovrà poi fare una media facendo variare τ da $-\frac{T}{2}$ a $\frac{T}{2}$, e il nostro assunto si ridurrà a dimostrare che, se prima della discontinuità lo scalare di campo aveva la forma (1), anche dopo la discontinuità esso possederà ancora la sola frequenza k–esima. Contrassegnamo con un asterisco i valori che assumono le varie grandezze dopo il tempo τ, cosicché, per esempio, il potenziale sarà V per $t < \tau$ e $V^* = V + \delta V$ per $t > \tau$. Le autofunzioni e gli autovalori dell'equazione (2) subiranno essi pure al tempo τ una brusca variazione che si può calcolare dalla variazione del potenziale con le formule date da Schrödinger per la teoria delle perturbazioni. Naturalmente, essendo δV infinitesimo, basta limitarsi alla prima approssimazione. Si trova così:

$$u_k^* = u_k + \sum_1^{\infty\prime}{}_i \gamma_{ki} u_i \quad , \qquad E_k^* = E_k + \varepsilon_k$$

dove

$$\gamma_{ki} = \frac{\int \rho u_k u_i \delta V \, dx}{E_k - E_i} \quad , \qquad \varepsilon_k = \int \rho u_k^2 \delta V \, dx .$$

(Le γ e la ε sono manifestamente infinitesimi del primo ordine, e l'accento sulla sommatoria indica che in essa manca il termine per cui $i = k$). Le notazioni sono quelle di Schrödinger.

La soluzione ψ^* sarà necessariamente una combinazione lineare di soluzioni fondamentali, cioè sarà del tipo

$$\psi^* = \sum_1^{\infty}{}_k c_k u_k^* e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^* t} .$$

I coefficienti di questa combinazione risultano determinati dalla condizione che per $t = \tau$ sia $\psi^* = \psi$ (continuità dello scalare di campo !). Si verifica facilmente che tale condizione è soddisfatta (a meno di infinitesimi di ordine superiore) prendendo

$$\psi^* = u_k^* e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k^* t - \varepsilon_k \tau)} - \sum_1^{\infty\prime}{}_i \gamma_{ki} u_i^* e^{\frac{2\pi i}{h}(E_i^* t + [E_k^* - E_i^*]\tau)} .$$

Facciamo dunque la media di questa espressione rispetto a τ per $-\frac{T}{2} < \tau < \frac{T}{2}$. Gl' esponenziali che figurano nella sommatoria hanno ciascuno per media zero, essendosi supposto T assai grande rispetto ai periodi propri $\frac{h}{E_i}$ del sistema. Quanto al primo termine di ψ^* si noti che il fattore dipendente da τ, $e^{-\frac{2\pi i}{h}\varepsilon_k \tau}$, può scriversi, a meno di infinitesimi di ordine superiore, $1 - \frac{2\pi i}{h}\varepsilon_k \tau$, e la sua media tra $-\frac{T}{2}$ e $\frac{T}{2}$ è dunque 1. Risulta perciò in definitiva

$$\psi^* = u_k^* e^{\frac{2\pi i}{h} E_k^* t}$$

con che resta dimostrato il principio delle adiabatiche.

È poi manifesto che, se si fosse partiti, invece che dalla soluzione iniziale (1), dalla soluzione più generale

$$\psi = \sum_1^\infty{}_k \lambda_k u_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}, \tag{3}$$

si sarebbe giunti alla conclusione che i λ_k non vengono alterati da una trasformazione adiabatica del sistema.

Notiamo incidentalmente che, data l'omogeneità dell'equazione, resta in ψ una costante moltiplicativa arbitraria, che supporremo fissata in modo che risulti $\int \psi\bar{\psi}\rho\, dx = 1$, il che corrisponde, data la supposta normalizzazione delle u, alla condizione $\sum_1^\infty{}_k \lambda_k^2 = 1$.

3. L'espressione già data per la variazione ε_k di E_k, nel caso della soluzione semplice (1), si può evidentemente mettere sotto la forma

$$\varepsilon_k = \int \delta V\, \psi\bar{\psi}\, \rho\, dx$$

indicando con $\bar{\psi}$ il coniugato di ψ. Ciò suggerisce naturalmente l'idea di definire come energia potenziale del sistema in un dato istante la quantità

$$E_{pot} = \int V\, \psi\bar{\psi}\, \rho\, dx\,, \tag{4}$$

il che appare tanto più opportuno se si pensa che, secondo Schrödinger, nel caso di un solo elettrone $\psi\bar{\psi}$ è proporzionale alla densità elettrica in ciascun punto, per modo che il prodotto $V\psi\bar{\psi}$ rappresenta l'espressione classica per la densità di energia potenziale.

Assumeremo la (4) come definizione dell'energia potenziale anche nel caso che lo scalare di campo abbia la forma generale (3).

Cerchiamo ora di definire nel modo più opportuno il concetto di energia cinetica. Lasciamoci guidare anche qui dalla considerazione di un caso particolare, e precisamente consideriamo la soluzione ψ corrispondente al caso

classico del *punto* materiale non soggetto a forze (V = 0). Tale soluzione sarà del tipo (3), in cui saranno rappresentati soltanto i termini per i quali E_k è assai prossimo al valore $\frac{1}{2}mv^2$ dell'energia cinetica classica, con tali relazioni di fase da distruggersi per interferenza dovunque, eccetto in una regione ristretta, che corrisponde all'estensione della particella materiale. Adunque ψ soddisferà assai prossimamente all'equazione (2) in cui si faccia $V = 0$, $E = E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ cioè a

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2}{h^2} E_{kin}\,\psi = 0 .$$

Moltiplicando per $\bar{\psi}\,\rho\,dx$ e integrando a tutto lo spazio si ottiene, con facili integrazioni per parti sul primo termine,

$$-\int \operatorname{grad}\psi \cdot \operatorname{grad}\bar{\psi}\rho\,dx + \frac{8\pi^2}{h^2} E_{kin}\int \psi\bar{\psi}\,\rho\,dx = 0$$

ed, essendosi supposta ψ normalizzata in modo che l'ultimo integrale sia uguale ad 1, si ottiene

$$E_{kin} = \int \frac{h^2}{8\pi^2} \operatorname{grad}\psi \cdot \operatorname{grad}\bar{\psi}\rho\,dx . \tag{5}$$

Questa espressione, che nel caso particolare ora trattato corrisponde a quella classica, verrà da noi assunta come espressione generale della forza viva.

A giustificazione delle definizioni introdotte mostreremo ora che la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale così definite, per un sistema generico, si mantiene costante (conservazione dell'energia). Calcoliamo perciò la quantità $E_{pot} + E_{kin}$ in base alle (4) e (5), attribuendo a ψ l'espressione generale (3). Si trova subito

$$E_{pot} + E_{kin} = \sum_{1}^{\infty}{}_{rs} \lambda_r \lambda_s\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_r - E_s)t} \int \left\{ V u_r u_s + \frac{h^2}{8\pi^2} \operatorname{grad} u_r \cdot \operatorname{grad} u_s \right\} \rho\,dx .$$

L'integrale, trasformato per mezzo del teorema di Gauss, diventa

$$\int u_r \left\{ V u_s - \frac{h^2}{8\pi^2} \Delta u_s \right\} \rho\,dx$$

e tenendo presente che u_s soddisfa la (2) ove si faccia $E = E_s$, si trova

$$E_{pot} + E_{kin} = \sum_{1}^{\infty}{}_{rs} \lambda_r \lambda_s\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_r - E_s)t} E_s \int u_r u_s \rho\,dx .$$

Essendo l'ultimo integrale uguale a zero o a 1 secondo che $r \neq s$ o $r = s$, troviamo in definitiva

$$E_{pot} + E_{kin} = \sum_{1}^{\infty}{}_{s} \lambda_s^2 E_s = \text{cost} .$$

Resta così dimostrato il principio della conservazione dell'energia, e si trova anche l'espressione dell'energia totale corrispondente allo scalare di campo (3), in funzione dei coefficienti λ.

N°. 38 *b*.

Come è detto nella *Nota biografica*, Fermi oltre che la Laurea in Fisica, conseguì lo stesso anno, 1922, il Diploma di abilitazione della Scuola Normale Superiore di Pisa, con una Tesi che trattava probabilisticamente della vita degli asteroidi ed era divisa in due parti: nella prima, lemmatica, veniva istituito un teorema di calcolo delle probabilità, nella seconda si applicava il teorema al caso degli asteroidi.

All'esame di Diploma, nella discussione della Tesi, alcune osservazioni furono mosse da parte di matematici a Fermi circa la risoluzione di una certa equazione. Può darsi che proprio queste critiche siano state la causa del perché, contrariamente alla consuetudine di pubblicare negli « Annali della Scuola Normale Superiore » di Pisa le Tesi di Abilitazione, quella di Fermi, pur meritandogli i pieni voti assoluti e la lode, non venne pubblicata.

La parte lemmatica venne da Fermi pubblicata poi (1926) con lievi varianti, nel «Nuovo Cimento», *3*, 313 (1926), mentre la seconda rimase inedita.

Dopo la morte di Fermi, il manoscritto della Tesi fu da me fatto ricercare per lunghi anni senza fortuna, nell'Archivio della Scuola Normale Superiore di Pisa, e finalmente, nel 1959, fu ritrovato dal Segretario della Scuola, dott. Mario Nencetti. La Tesi è ora pubblicata nella Collana di opuscoli inediti o rari della Domus Galilaeana di Pisa.

G. POLVANI.

38 *b*.

UN TEOREMA DI CALCOLO DELLE PROBABILITÀ ED ALCUNE SUE APPLICAZIONI

Tesi di Abilitazione della Scuola Normale Superiore di Pisa.
Presentata il 20 giugno 1922.

§ 1. Il teorema di cui vogliamo occuparci è relativo alle proprietà delle somme di molti addendi incoerenti di ciascuno dei quali sia nota la distribuzione statistica. Il teorema fondamentale sopra tali somme è dovuto a Laplace [1]. Lo enunciamo insieme all'accenno di una sua dimostrazione dalla quale dovremo prender le mosse per stabilire il nuovo teorema.

Sia n un numero grandissimo e $y_1 y_2 \cdots y_n$ rappresentino n quantità incognite, di ciascuna delle quali sia però conosciuta la distribuzione statistica; si sappia cioè che la probabilità che y_i abbia valore compreso tra y_i ed $y_i + dy_i$ è $\varphi_i(y_i)\,dy_i$, essendo φ_i una funzione conosciuta, che dovrà intanto aver certamente la proprietà:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(y)\,dy = 1 . \tag{1}$$

che esprime che y_i avrà certamente un valore tra $-\infty$ e $+\infty$.

(1) Théorie analytique des probabilités, Oeuvres, VII, pag. 309.

Supporremo in più che la distribuzione statistica di y_i non sia alterata dai valori che possano eventualmente assumere le altre y, che cioè le y_i siano tra di loro completamente incoerenti. Ammettiamo poi che la media di y_i sia zero, che cioè:

$$\bar{y}_i = \int_{-\infty}^{\infty} y\, \varphi_i(y)\, dy = 0 . \tag{2}$$

Poniamo infine la media dei quadrati di y_i

$$\overline{y_i^2} = \int_{-\infty}^{\infty} y^2\, \varphi_i(y)\, dy = k_i^2 \tag{3}$$

e supponiamo che, per i qualunque, k_i^2 sia trascurabile rispetto a $\sum_1^n k_i^2$.

Con queste ipotesi è valido il teorema di Laplace, che dice che:
La probabilità che valgano insieme le diseguaglianze:

$$x \leq \sum_1^n y_i \leq x + dx \tag{4}$$

è espressa da:

$$F(x)\, dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sum_1^n k_i^2}}\, e^{-\frac{x^2}{2\sum_1^n k_i^2}}\, dx . \tag{5}$$

Per dimostrarlo indichiamo con r un numero $\leq n$ e sia $F(r, x)\, dx$ la probabilità che valgano le diseguaglianze:

$$x \leq \sum_1^r y_r \leq x + dx . \tag{6}$$

Sia ora p un valore qualunque. Cerchiamo la probabilità che valgano insieme le diseguaglianze:

$$\sum_1^{r-1} y_i < p < \sum_1^r y_i \tag{7}$$

che cioè per effetto dell'aggiunta di y_r a $\sum_1^{r-1} y_i$, questa somma oltrepassi il valore p. Tale probabilità è evidentemente:

$$\int_0^{\infty} d\xi\, F(r-1, p-\xi) \int_{\xi}^{\infty} \varphi_r(y)\, dy .$$

Analogamente la probabilità che valgano insieme le diseguaglianze:

$$\sum_1^{r-1} y_i > p > \sum_1^r y_i \tag{8}$$

è:

$$\int_0^\infty d\xi \, F(r-1, p+\xi) \int_\xi^\infty \varphi_r(y)\, dy.$$

La differenza di queste due probabilità è evidentemente eguale alla differenza tra la probabilità che sia $\sum_1^r y_i > p$, e quella che sia $\sum_1^{r-1} y_i > p$ cioè a:

$$\int_p^\infty F(r, x)\, dx - \int_p^\infty F(r-1, x)\, dx$$

abbiamo dunque:

$$\int_p^\infty F(r, x)\, dx - \int_p^\infty F(r-1, x)\, dx = \int_0^\infty d\xi \, F(r-1, p-\xi) \int_\xi^\infty \varphi_r(y)\, dy$$

$$- \int_0^\infty d\xi \, F(r-1, p+\xi) \int_{-\infty}^{-\xi} \varphi_r(y)\, dy.$$

Nel secondo membro si possono invertire le integrazioni con le formule:

$$\int_0^\infty d\xi \int_\xi^\infty dy = \int_0^\infty dy \int_0^y d\xi \quad ; \quad \int_0^\infty d\xi \int_{-\infty}^{-\xi} dy = \int_{-\infty}^0 dy \int_0^{-y} d\xi$$

con che esso diventa, cambiando ancora nel secondo termine ξ in $-\xi$

$$\int_{-\infty}^\infty \varphi_r(y)\, dy \int_0^y F(r-1, p-\xi)\, d\xi.$$

Poniamo, in via d'approssimazione:

$$F(r-1, p-\xi) = F(r-1, p) - \xi \frac{\partial F(r-1, p)}{\partial p}.$$

L'espressione precedente diventa cosi:

$$F(r-1, p) \int_{-\infty}^\infty \varphi_r(y)\, dy \int_0^y d\xi - \frac{\partial F(r-1, p)}{\partial p} \int_{-\infty}^\infty \varphi_r(y)\, dy \int_0^y \xi \, d\xi$$

$$= F(r-1, p) \int_{-\infty}^\infty y \, \varphi_r(y)\, dy - \frac{1}{2} \frac{\partial F(r-1, p)}{\partial p} \int_{-\infty}^\infty y^2 \varphi_r(y)\, dy$$

cioè, ricordando (2) e (3):

$$- \frac{k_r^2}{2} \frac{\partial F(r-1, p)}{\partial p}.$$

Otteniamo così l'eguaglianza:

$$(9) \qquad \int_p^\infty F(r, x)\, dx - \int_p^\infty F(r-1, x)\, dx = - \frac{k_r^2}{2} \frac{\partial F(r-1, p)}{\partial p}.$$

Derivandola rispetto a p troviamo:

$$(10) \qquad -F(r,p)+F(r-1,p)=-\frac{k_r^2}{2}\frac{\partial^2 F(r-1,p)}{\partial p^2}.$$

Cambiamo in questa $r-1$ in r, p in x, e poniamo, nella nostra approssimazione:

$$F(r+1,x)-F(r,x)=\frac{\partial}{\partial r}F(r,x).$$

La (10) ci dà allora per $F(r,x)$ l'equazione differenziale:

$$(11) \qquad \frac{\partial}{\partial r}F(r,x)=\frac{k_{r+1}^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}F(r,x).$$

Cambiando r nell'altra variabile:

$$(12) \qquad t=\int_0^{r+1} k_i^2\,di$$

la (11) diventa:

$$(13) \qquad \frac{\partial F}{\partial t}=\frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}.$$

Si ha poi evidentemente la condizione che, per t qualunque sia:

$$(14) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} F\,dx=1$$

e che, per $t=0$ F abbia valore diverso da zero solo quando $|x|$ è infinitesimo. È noto che queste condizioni sono più che sufficienti a determinare F. Esse si soddisfano ponendo:

$$F=\frac{1}{\sqrt{2\pi t}}e^{-\frac{x^2}{2t}}.$$

Sostituiamo a t il suo valore che, nel nostro grado di approssimazione è $\sum_1^r k_i^2$, e troviamo:

$$(15) \qquad F(r,x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sum_1^r k_i^2}}e^{-\frac{x^2}{2\sum_1^r k_i^2}}.$$

Si ha poi evidentemente $F(x)=F(n,x)$, e quindi:

$$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sum_1^n k_i^2}}e^{-\frac{x^2}{2\sum_1^n k_i^2}} \qquad \text{C.V.D.}$$

§ 2. Conserviamo le notazioni ed ipotesi fatte al principio del paragrafo precedente e supponiamo in più che tutte le $\varphi_i(y)$ siano tra di loro eguali

(Le indicheremo sopprimendo l'indice). Indichiamo poi con a un valore positivo qualunque. Vale allora il:

TEOREMA. – *La probabilità che una almeno delle quantità*:

$$y_1 \quad , \quad y_1 + y_2 \quad , \quad y_1 + y_2 + y_3 , \cdots , \sum_1^n y_n$$

superi a è espressa da:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{\sqrt{2nk^2}}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

purché a sia sufficientemente grande rispetto a k.

In particolare se n tende all'infinito tale probabilità tende ad 1, cioè alla certezza.

Per dimostrarlo indichiamo con $F(r, x)\,dx$ $(x < a)$ la probabilità che siano verificate le diseguaglianze (6) e che inoltre tutte le r quantità:

$$y_1 , y_1 + y_2 , \cdots , \sum_1^r y_i \tag{16}$$

siano inferiori ad a. Le stesse considerazioni del paragrafo precedente ci mostrano intanto che $F(r, x)$ soddisferà ancora all'equazione differenziale (11) che, nel caso attuale può scriversi:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{k^2}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} . \tag{17}$$

Saranno cambiate invece le condizioni ai limiti.

Osserviamo infatti che

$$\int_{-\infty}^{a} F(r, x)\,dx$$

esprime la probabilità che nessuna delle quantità (16) superi a, e quindi:

$$-\int_{-\infty}^{a} F(r+1, x)\,dx + \int_{-\infty}^{a} F(r, x)\,dx$$

esprime la probabilità che, per effetto dell'aggiunta di y_{r+1}, $\sum_1^r y_i$ venga a superare a. Un calcolo analogo ad uno svolto nel paragrafo precedente ci mostra che questa probabilità è:

$$\int_0^{\infty} F(r, a - \xi)\,d\xi \int_{\xi}^{\infty} \varphi(y)\,dy$$

cioè con la nostra approssimazione trascurando ξ di fronte ad a:

$$F(r, a) \int_0^{\infty} d\xi \int_{\xi}^{\infty} \varphi(y)\,dy$$

ossia invertendo le quadrature:

$$F(r, a)\int_0^\infty \varphi(y)\,dy\int_0^y d\xi = F(r, a)\int_0^\infty y\varphi(y)\,dy.$$

Ponendo ora:

$$h = \int_0^\infty y\varphi(y)\,dy \tag{18}$$

troviamo:

$$\int_{-\infty}^{a}\{(F(r+1, x) - F(r, x)\}\,dx = -h\,F(r, a).$$

Con la nostra solita approssimazione possiamo però porre:

$$F(r+1, x) - F(r, x) = \frac{\partial F(r, x)}{\partial r}$$

e l'equazione precedente diventa:

$$\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a} F(r, x)\,dx = -hF(r, a). \tag{19}$$

In definitiva la nostra funzione incognita F deve soddisfare all'equazione differenziale (17) nell'intervallo $-\infty, a$; all'equazione (19) nell'estremo a; deve poi annullarsi con le sue derivate, nell'estremo $-\infty$ e, per $r = 0$ aver valore diverso da zero soltanto per $|x|$ piccolissimo, per modo però che l'area compresa tra di essa e l'asse delle x sia $= 1$.

È facile dimostrare che, almeno quando, come nel nostro caso, h è positivo queste condizioni sono sufficienti ad individuare F.

Osserviamo perciò che, moltiplicando la (17) per dx, ed integrandola poi tra $-\infty$ ed a si trova:

$$\frac{k^2}{2}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_a = \frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a} F(r, x)\,dx$$

con ciò la (19) diventa:

$$\frac{k^2}{2h}\left(\frac{\partial F(r, x)}{\partial x}\right)_a + F(r, a) = 0. \tag{19'}$$

Per il nostro scopo basta dunque evidentemente provare che, se una funzione $\Phi(r, x)$ è $= 0$ per $r = 0$ e soddisfa alle equazioni:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial r} = \frac{k^2}{2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \quad ; \quad \frac{k^2}{2h}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{x=a} + \Phi(r, a) = 0 \tag{20}$$

e, per $x = -\infty$ è sempre nulla essa è certo identicamente nulla. Infatti si ha:

$$\int_{-\infty}^{a}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 dx = \int_{-\infty}^{a}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Phi\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)dx - \int_{-\infty}^{a}\Phi\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\,dx$$

cioè, per le (20):

$$\int_{-\infty}^{a}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 dx = \left(\Phi\,\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{-\infty}^{a} - \frac{2}{k^2}\int_{-\infty}^{a}\Phi\,\frac{\partial\Phi}{\partial r}\,dx$$

$$= \Phi(r,a)\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{x=a} - \frac{1}{k^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a}\Phi^2\,dx = -\frac{2h}{k^2}\,\Phi^2(r,a) - \frac{1}{k^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a}\Phi^2\,dx$$

ossia:

$$(21)\qquad \int_{-\infty}^{a}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 dx + \frac{2h}{k^2}\,\Phi^2(r,a) + \frac{1}{k^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a}\Phi^2(r,x)\,dx = 0\,.$$

Supponiamo ora dunque che per qualche valore di r e di x, Φ potesse essere differente da zero; allora per qualche valore $\bar r$ di r $\int_{-\infty}^{a}\Phi^2\,dx$ sarebbe certamente positivo; siccome poi per $r=0$ è $\Phi=0$, e quindi $\int_{-\infty}^{a}\Phi^2(0,x)\,dx=0$, vi sarà certamente tra zero ed $\bar r$ qualche valore di r per il quale $\frac{d}{dr}\int_{-\infty}^{a}\Phi^2(r,x)\,dx$ è positivo. Ora in (21) i primi due termini non possono esser negativi, il primo è, almeno in qualche caso positivo, ciò che è assurdo. Sarà dunque certamente sempre $\Phi(r,x)=0$. C.V.D.

Premesso questo basterà che per F noi troviamo una soluzione qualsiasi che soddisfi alle condizioni imposte perché siamo sicuri che essa è la soluzione da noi cercata.

Proviamo se le nostre condizioni possano soddisfarsi ponendo:

$$(22)\qquad F(r,x) = \frac{1}{k\sqrt{2\pi r}}\,e^{-\frac{x^2}{2rk^2}} - \frac{1}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^r \frac{u(\rho)\,e^{-\frac{(a-x)^2}{2(r-\rho)k^2}}}{\sqrt{r-\rho}}\,d\rho$$

essendo $u(\rho)$ una funzione da determinarsi.

Con questa posizione resta senz'altro verificata l'equazione differenziale (17) e le condizioni limiti per $x=-\infty$ e per $r=0$. Resta dunque da determinare $u(\rho)$ in modo da soddisfare anche la (19).

Ora da (22) si ha:

$$F(r,a) = \frac{1}{k\sqrt{2\pi r}}\,e^{-\frac{a^2}{2rk^2}} - \frac{1}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^r \frac{u(\rho)\,d\rho}{\sqrt{r-\rho}}$$

$$(23)\qquad \int_{-\infty}^{a}F(r,x)\,dx = \frac{1}{k\sqrt{2\pi r}}\int_{-\infty}^{a}e^{-\frac{x^2}{2rk^2}}\,dx - \frac{1}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^r\frac{u(\rho)\,d\rho}{\sqrt{r-\rho}}\int_{-\infty}^{a}e^{-\frac{(a-x)^2}{2(r-\rho)k^2}}\,dx =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\frac{a}{k\sqrt{2r}}}e^{-x^2}\,dx - \frac{1}{2}\int_0^r u(\rho)\,d\rho$$

e quindi:

$$\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{a} F(r,x)\,dx = -\frac{a e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}}{2k\sqrt{2\pi r^3}} - \frac{1}{2}u(r)$$

con ciò la (19) diventa:

$$\frac{e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}}{k\sqrt{2\pi r}}\left(h - \frac{a}{2r}\right) = \frac{h}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^r \frac{u(\rho)\,d\rho}{\sqrt{r-\rho}} + \frac{u(r)}{2} \tag{24}$$

cioè un'equazione integrale di seconda specie per la funzione incognita $u(\rho)$. Per quanti sforzi abbia fatto non mi è riuscito di risolverla altro che in via d'approssimazione. Ci occuperemo tra poco di questo. Vogliamo prima dimostrare senza approssimazioni che si ha:

$$\int_0^\infty u(r)\,dr = 1\,.$$

Indicando perciò con θ una quantità positiva arbitraria, moltiplichiamo ambo i membri di (24) per $\sqrt{\theta}\,e^{-\theta r}\,dr$ ed integriamo poi tra $r=0$ ed $r=\infty$. Si trova:

$$\frac{\sqrt{\theta}\,h}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-\theta r-\frac{a^2}{2rk^2}}}{\sqrt{r}}\,dr - \frac{a\sqrt{\theta}}{2k\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \frac{e^{-\theta r-\frac{a^2}{2rk^2}}}{r^{3/2}}\,dr$$

$$= \frac{h\sqrt{\theta}}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty e^{-\theta r}\,dr\int_0^r \frac{u(\rho)\,d\rho}{\sqrt{r-\rho}} + \frac{\sqrt{\theta}}{2}\int_0^\infty e^{-\theta r}u(r)\,dr$$

$$= \frac{h\sqrt{\theta}}{k\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty u(\rho)\,d\rho\int_\rho^\infty \frac{e^{-\theta r}\,dr}{\sqrt{r-\rho}} + \frac{\sqrt{\theta}}{2}\int_0^\infty e^{-\theta r}u(r)\,dr$$

$$= \frac{h}{k\sqrt{2}}\int_0^\infty e^{-\theta\rho}u(\rho)\,d\rho + \frac{\sqrt{\theta}}{2}\int_0^\infty e^{-\theta r}u(r)\,dr\,.$$

Si ha inoltre:

$$\sqrt{\theta}\int_0^\infty \frac{e^{-\theta r-\frac{a^2}{2rk^2}}}{\sqrt{r}}\,dr = 2\int_0^\infty e^{-x^2-\frac{a^2\theta}{2k^2x^2}}\,dx = \sqrt{\pi}\,e^{-\frac{a\sqrt{2\theta}}{k}}\,.$$

Passando al limite per $\theta = 0$ l'equazione precedente diventa dunque:

$$\frac{h}{k\sqrt{2}} = \frac{h}{k\sqrt{2}}\int_0^\infty u(\rho)\,d\rho\,.$$

Da cui:

$$\int_0^\infty u(\rho)\,d\rho = 1 \tag{25}$$

C.V.D.

Già a questo punto possiamo ricavare un risultato interessante. Dalla (23) si ha infatti:

$$\lim_{r=\infty} \int_{-\infty}^{a} F(r, x)\, dx = \lim_{r=\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{a}{k\sqrt{2r}}} e^{-x^2}\, dx - \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} u(r)\, dr = 0. \tag{26}$$

Se ricordiamo il significato di $F(r, x)$ questo risultato può leggersi:

La probabilità che uno almeno dei valori (16) sia maggiore di a diventa certezza quando r tende ad infinito. E notiamo che questo risultato vale indipendentemente dalle approssimazioni che andiamo a fare per risolvere la (24).

Passiamo ora alla risoluzione approssimata della (24).

Osserviamo perciò che, come dimostra una verificazione immediata

$$w(r) = \frac{a e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}}{k\sqrt{2\pi r^3}} \tag{27}$$

è soluzione dell'equazione integrale di seconda specie

$$\frac{e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}}{k\sqrt{2\pi r}} \left(h + \frac{a}{2r}\right) = \frac{h}{k\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{r} \frac{w(\rho)\, d\rho}{\sqrt{r-\rho}} + \frac{1}{2} w(r) \tag{28}$$

che in altro non differisce dalla (24) che per il segno entro la parentesi del primo membro. Ora per le ipotesi che abbiamo fatto tutte le volte che r è abbastanza grande perché $e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}$ non sia piccolissimo $a/2r$ è trascurabile di fronte ad h, e quindi potremo assumere $w(r)$ come soluzione approssimata della (24), ponendo

$$u(r) = \frac{a e^{-\frac{a^2}{2rk^2}}}{k\sqrt{2\pi r^3}}. \tag{29}$$

Si verifica immediatamente dalla (29) che è $\int_{0}^{\infty} u(r)\, dr = 1$.

Dalla (23) si ricava ora:

$$\int_{-\infty}^{a} F(r, x)\, dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{a}{k\sqrt{2r}}} e^{-x^2}\, dx - \frac{1}{2} \int_{0}^{r} \frac{a e^{-\frac{a^2}{2\rho k^2}}}{k\sqrt{2\pi\rho^3}}\, d\rho$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{a}{k\sqrt{2r}}} e^{-x^2}\, dx - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{k\sqrt{2r}}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{k\sqrt{2r}}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx.$$

E quindi:

$$(30) \qquad 1 - \int_{-\infty}^{a} F(r, x)\, dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{k\sqrt{2r}}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx.$$

Ricordando ora il significato di $F(r, x)$ si riconosce subito che

$$1 - \int_{-\infty}^{a} F(r, x)\, dx$$

rappresenta la probabilità che una almeno delle espressioni (16) sia maggiore di a. La formula (30) dimostra perciò completamente il teorema enunciato.

§ 3. Il teorema ora dimostrato è intanto suscettibile di una applicazione immediata ad un celebre problema di calcolo delle probabilità:

Pietro e Paolo fanno un gioco d'azzardo. In ogni partita ciascuno ha probabilità 1/2 di vincere; la posta è sempre di k lire. Ora Pietro è infinitamente ricco, Paolo invece possiede soltanto a lire. Se ad un certo momento Pietro riesce a vincere tutta la sostanza di Paolo, quest'ultimo è rovinato e deve smettere il gioco. Siamo dunque nel caso contemplato nel teorema precedente, e possiamo concludere che certamente, dopo un sufficiente numero di giocate Pietro manderà in rovina Paolo; inoltre, se a è assai più grande di k la probabilità che in n giocate si verifichi questo fatto è:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{k\sqrt{2n}}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx.$$

§ 4. Vogliamo ora svolgere l'applicazione del teorema precedente ad una questione astronomica.

Consideriamo una cometa ellittica la cui orbita intersechi quella di Giove. L'orbita cometaria sarà naturalmente perturbata dall'azione di Giove, e ciò particolarmente quando Giove e la cometa si passano molto vicino. Ora può accadere che in queste continue trasformazioni l'orbita della cometa finisca per trasformarsi in parabolica od iperbolica; allora essa si allontanerà negli spazii sottraendosi per sempre all'attrazione di Giove e del Sole. Mi propongo di studiare quale sia la probabilità che ciò avvenga entro un certo tempo.

La teoria dell'influenza di Giove sopra le orbite cometarie non è ch'io sappia mai stata studiata da questo punto di vista; e si è soltanto considerata [2] per cercare in essa la spiegazione della cattura di comete con orbita parabolica, quando per caso esse passino vicino a Giove.

(2) TISSERAND, *Traité de mecanique céleste*, Tomo IV, pp. 198–216; CALLANDREAU, «Ann. de l'observatoire», t. 22; A. NEWTON, «Mem. of the Nat. Acad. of Sci.», t. 6.

Faremo le seguenti ipotesi semplificative, in sostanza quelle del problema ristretto dei tre corpi:

La cometa ha massa infinitesima, di modo che non perturba né Giove né il Sole.

La massa di Giove (m) è trascurabile di fronte a quella del Sole (M). Ci intendiamo con ciò autorizzati a supporre il Sole fisso ed a considerare l'orbita della cometa perturbata considerevolmente soltanto quando essa passa nell'immediata vicinanza di Giove.

L'orbita di Giove è circolare.

L'orbita della cometa è complanare a quella di Giove.

Indichiamo con u la velocità di Giove; con V la velocità della cometa quando attraversa l'orbita di Giove relativa ad una terna d'assi che si muovano lungo questa orbita con velocità u; con θ l'angolo che la direzione di V forma con l'orbita di Giove. Se v è la velocità assoluta della cometa, quando sta attraversando l'orbita di Giove si avrà:

$$v^2 = u^2 + V^2 + 2\,uV\cos\theta. \tag{31}$$

Supponiamo che una volta, mentre la cometa traversa l'orbita di Giove essa si trovi a passare assai vicino a questo pianeta. Essa avrà allora una forte perturbazione. Sia b la minima distanza a cui passerebbero i due astri se non si attraessero. Per le ipotesi che abbiamo fatte, affinché la perturbazione sia notevole b dovrà essere assai piccolo a confronto dei raggi di curvatura delle due orbite imperturbate, di modo che, durante questo «urto» la cometa descriverà sensibilmente nel suo moto relativo attorno a Giove, un'orbita iperbolica kepleriana.

§ 5. Consideriamo dunque questo moto relativo, riferendoci a coordinate polari (r, φ) aventi per polo Giove e l'asse polare parallelo alla direzione da cui viene la cometa.

Siccome il moto è kepleriano avremo intanto

$$\frac{1}{r} = A - B\cos(\varphi - \varphi_0) \tag{32}$$

essendo A, B, φ_0 delle costanti.

Inoltre per $\varphi = 0$ deve essere r infinito, cioè

$$A - B\cos\varphi_0 = 0\,. \tag{33}$$

Deve poi essere

$$b = \lim_{r=\infty} r\sin\varphi = \lim_{\varphi=0} \frac{\sin\varphi}{A - B\cos(\varphi - \varphi_0)} = -\frac{1}{B\sin\varphi_0}\,. \tag{34}$$

La costante delle aree è poi evidentemente Vb, e quindi per le note formule del moto kepleriano si ha

$$A = \frac{m}{V^2 b^2}\,. \tag{35}$$

Da (33) e (34) possiamo ora ricavare le altre due costanti. Si trova precisamente

$$\text{(36)} \qquad \operatorname{tg}\varphi_0 = -\frac{V^2 b}{m} \quad , \quad B = \frac{1}{b}\sqrt{1+\frac{m^2}{b^2 V^4}} \,.$$

Sia ora ψ l'angolo tra la direzione in cui si avvicina la cometa e quella in cui essa si allontana. Si avrà evidentemente:

$$\psi = 2\varphi_0 - \pi$$

e quindi

$$\text{(37)} \qquad \operatorname{tg}\frac{\psi}{2} = -\operatorname{cotg}\varphi_0 = \frac{m}{V^2 b} \,.$$

Possiamo concludere che la perturbazione consiste nel lasciare inalterato V e nell'alterare θ dell'angolo ψ dato dalla (37).

Ci converrà ora calcolare la media dei quadrati di ψ. Osserviamo perciò che si ha:

$$\psi = 2 \operatorname{arc\,tg}\frac{m}{V^2 b}$$

e quindi

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi^2 db = 4\int_{-\infty}^{\infty}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{m}{V^2 b}\right)^2 db = \frac{4m}{V^2}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{x}\right)^2 dx = \frac{8m}{V^2}\int_{0}^{\infty}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{x}\right)^2 dx$$

ponendo

$$h = \int_0^{\infty}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{x}\right)^2 dx = \sim 2{,}5$$

si ha dunque

$$\text{(38)} \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\psi^2 db = \frac{8mh}{V^2}$$

ora, essendo b assai piccolo la probabilità che il suo valore sia compreso tra b e $b+db$ è evidentemente

$$\frac{db}{2\pi R \sin\theta}$$

essendo R il raggio dell'orbita di Giove.

La media dei quadrati di ψ è perciò

$$\text{(39)} \qquad \overline{\psi^2} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi^2 \frac{db}{2\pi R \sin\theta} = \frac{4mh}{\pi R V^2 \sin\theta} \,.$$

§ 6. Nel suo moto attorno al Sole la costante delle forze vive della nostra cometa è data da:

$$\frac{v^2}{2} - \frac{M}{R} = W \,.$$

Ora è ben noto che un'orbita kepleriana è ellittica, parabolica od iperbolica secondo che per essa la costante delle forze vive è negativa, nulla o positiva;

ora ricordando (31) si trova per la nostra cometa:

$$W = \frac{1}{2}\left(u^2 + V^2 + 2uV\cos\theta - 2\frac{M}{R}\right)$$

siccome però per Giove si ha la relazione:

$$\frac{u^2}{R} = \frac{M}{R^2}$$

possiamo scrivere

$$2W = V^2 + 2uV\cos\theta - \frac{M}{R}.$$

Siccome poi nelle successive perturbazioni V non viene alterato e cambia soltanto θ, perché ci sia la possibilità che la cometa possa diventare iperbolica è necessario che W, attualmente negativo, possa per opportuni valori di θ diventare positivo. Deve dunque intanto essere

$$V^2 + 2uV > \frac{M}{R}$$

osserviamo però che

$$u = \sqrt{\frac{M}{R}}$$

quindi la diseguaglianza precedente si può scrivere:

$$\left(V + \sqrt{\frac{M}{R}}\right)^2 > \frac{2M}{R}$$

dalla quale (*) e si riduce in ultima analisi a

$$V > (\sqrt{2} - 1)\sqrt{\frac{M}{R}} = (\sqrt{2} - 1)\,u. \tag{40}$$

Noi supporremo dunque senz'altro verificata questa diseguaglianza. Inoltre per qualche valore di θ, W deve esser certamente negativo, altrimenti l'orbita cometaria non potrebbe essere ellittica; sarà dunque:

$$V^2 - 2uV < \frac{M}{R}$$

dalla quale come sopra

$$V < (\sqrt{2} + 1)\sqrt{\frac{M}{R}} = (\sqrt{2} + 1)\,u. \tag{41}$$

Supponiamo dunque che V soddisfi (40) e (41) ed indichiamo con θ_0 quel particolare valore di θ per il quale l'orbita della cometa è iperbolica, ossia si ha $W = 0$, cioè

$$V^2 + 2uV\cos\theta_0 = \frac{M}{R}$$

e quindi

$$\cos\theta_0 = \frac{\frac{M}{R} - V^2}{2uV} = \frac{u^2 - V^2}{2uV}. \tag{42}$$

(*) A questo punto, nel manoscritto di Fermi vi è un rigo in bianco, che avrebbe dovuto contenere ovviamente lo sviluppo del quadrato dell'ultima formula (N. d. R.).

Quando θ è più grande di θ_0 si ha $W < 0$, e quindi la cometa descrive orbita ellittica; quando invece θ è minore di θ_0 l'orbita è iperbolica.

Ora noi supporremo che l'orbita inizialmente sia ellittica e molto allungata, di modo che θ sia assai prossimo a θ_0, e precisamente un po' maggiore. Chiamiamo θ^* questo valore iniziale.

Ogni volta che la cometa oltrepassa l'orbita di Giove θ si altera di ψ; la media dei quadrati di ψ dipende invero, come mostra la (39) da θ, siccome però abbiamo supposto che θ si mantenga sempre molto prossimo a θ_0 potremo porre:

$$\overline{\psi^2} = \frac{4mh}{\pi R V^2 \sin\theta_0} \tag{43}$$

se dopo un po' di volte θ finisse per diventare $< \theta_0$ la cometa diventerebbe iperbolica e si allontanerebbe per sempre. Siamo dunque nelle condizioni di poter applicare il teorema del § 2. Dovremo perciò porre $a = \theta^* - \theta_0$; $k^2 = \frac{4mh}{\pi R V^2 \sin\theta_0}$. Ed il teorema allora dimostrato ci dice che:

La probabilità che la cometa sia trasformata in iperbolica dopo aver attraversato n volte l'orbita di Giove è:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\theta^* - \theta_0}{\sqrt{\frac{8mhn}{\pi R V^2 \sin\theta_0}}}}^{\infty} e^{-x^2} dx \tag{44}$$

e tende dunque ad 1 quando n tende ad infinito.

A tutto rigore si potrebbe obbiettare che i calcoli precedenti cadrebbero in difetto se il valore di V fosse tale che, quando l'orbita è parabolica, la cometa impiegasse lo stesso tempo di Giove ad andare da A in B, essendo A il punto in cui la cometa entra nell'orbita di Giove, e B il punto in cui essa ne esce.

Nella figura 1, S è il Sole, A J B l'orbita di Giove, A K B l'orbita della cometa. È facile però riconoscere che questo caso non può certo verificarsi se la cometa descrive la sua traiettoria di moto diretto. Infatti se v è la velocità assoluta in A della cometa sopra la sua orbita parabolica si ha

$$v^2 = u^2 + V^2 + 2\,u\,V\cos\theta_0$$

e quindi da (42)

$$v^2 = 2\,u^2$$

cioè:

$$v > u\,. \tag{45}$$

Ora la velocità della cometa non è costante, però in tutto il tratto AKB essa è sempre maggiore che negli estremi A e B, perciò la diseguaglianza (45) vale a più forte ragione per tutto il tratto A K B. D'altra parte, se il moto è diretto si ha l'arco A K B è più corto dell'arco A J B, e siccome esso è descritto anche con maggior velocità è certo che la cometa giungerà in B prima di Giove.

Se invece il moto della cometa fosse retrogrado, ed essa descrivesse per esempio l'orbita A K' B' nel senso indicato dalla freccia si avrebbe

$$\text{arco A K' B'} > \text{arco A J B'}$$

e quindi, benché valga ancora la (45) è evidente che, per un particolare valore del parametro dell'orbita della cometa può accadere che i due astri impieghino il medesimo tempo ad arrivare da A a B' ; ciò naturalmente potrà avvenire soltanto per un valore particolare di V.

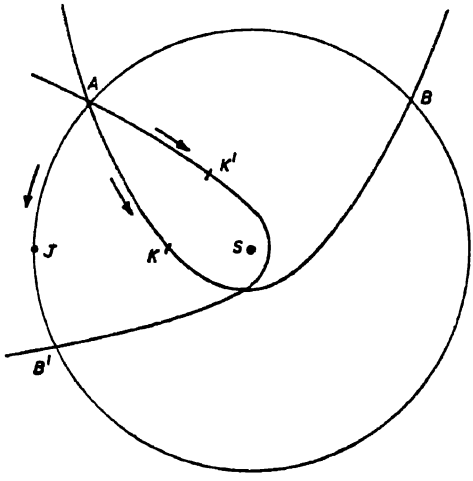


Fig. 1.

Ora se ciò avvenisse potrebbe accadere che la cometa, dapprima ellittica incontrasse Giove al suo passaggio da A e venisse trasformata in parabolica; allora però essa incontrerebbe di nuovo Giove al suo passaggio da B e potrebbe eventualmente avere una nuova perturbazione che la trasformasse ancora in ellittica.

Per questa considerazione noi intendiamo escluso dai nostri calcoli questo valore particolare di V.

§ 7. Vogliamo da ultimo considerare la possibilità che, prima di essere trasformata in iperbolica la cometa possa urtare Giove e quindi essere distrutta. Quale è la probabilità che ciò si verifichi?

Cerchiamo per questo dapprima la probabilità che la cometa, traversando una volta l'orbita di Giove si scontri con questo. Indichiamo per questo con ρ la somma dei raggi di Giove e della cometa. Perché avvenga lo scontro è evidentemente necessario che la distanza perielica di Giove dalla cometa, calcolata secondo le formule del moto kepleriano sia inferiore a ρ.

Sia δ questa distanza perielica; dalle formule del § 5 si rileva

$$\frac{1}{\delta} = A + B$$

e quindi da (35) e (36)

$$\frac{1}{\delta} = \frac{m}{V^2 b^2} + \frac{1}{b}\sqrt{1 + \frac{m^2}{V^4 b^2}}.$$

Se vogliamo che avvenga lo scontro dovrà essere $\delta < \rho$ e quindi

$$\frac{m}{V^2 b^2} + \frac{1}{b}\sqrt{1 + \frac{m^2}{V^4 b^2}} > \frac{1}{\rho}$$

moltiplicando questa diseguaglianza per la quantità, certamente positiva

$$\rho\left(\frac{1}{b}\sqrt{1 + \frac{m^2}{V^4 b^2}} - \frac{m}{V^2 b^2}\right)$$

troviamo

$$\frac{\rho}{b^2} > \frac{1}{b}\sqrt{1 + \frac{m^2}{V^2 b^2}} - \frac{m}{V^2 b^2}$$

e sommando le due ultime diseguaglianze:

$$\left(\frac{2m}{V^2} + \rho\right)\frac{1}{b^2} > \frac{1}{\rho}$$

da cui infine

$$|b| < \sqrt{\rho^2 + \frac{2m\rho}{V^2}} \tag{45}$$

ricordiamo ora che la probabilità che il valore di b sia compreso tra b e $b + db$ è $\frac{db}{2\pi R \sin\theta_0}$, e quindi la probabilità p che avvenga lo scontro in un solo attraversamento dell'orbita di Giove è espressa da:

$$p = \frac{1}{\pi R \sin\theta_0}\sqrt{\rho^2 + \frac{2m\rho}{V^2}}\,. \tag{46}$$

Noi supporremo p piccolissimo, ciò che equivale evidentemente a supporre trascurabile il raggio di Giove di fronte a quello della sua orbita.

Cerchiamo ora la probabilità che lo scontro avvenga l'n^{esima} volta che la cometa attraversa l'orbita di Giove. Perciò è evidentemente necessario che lo scontro non sia avvenuto prima; e la probabilità di questo è evidentemente $(1 - p)^{n-1}$, ossia nella nostra approssimazione

$$e^{-pn}.$$

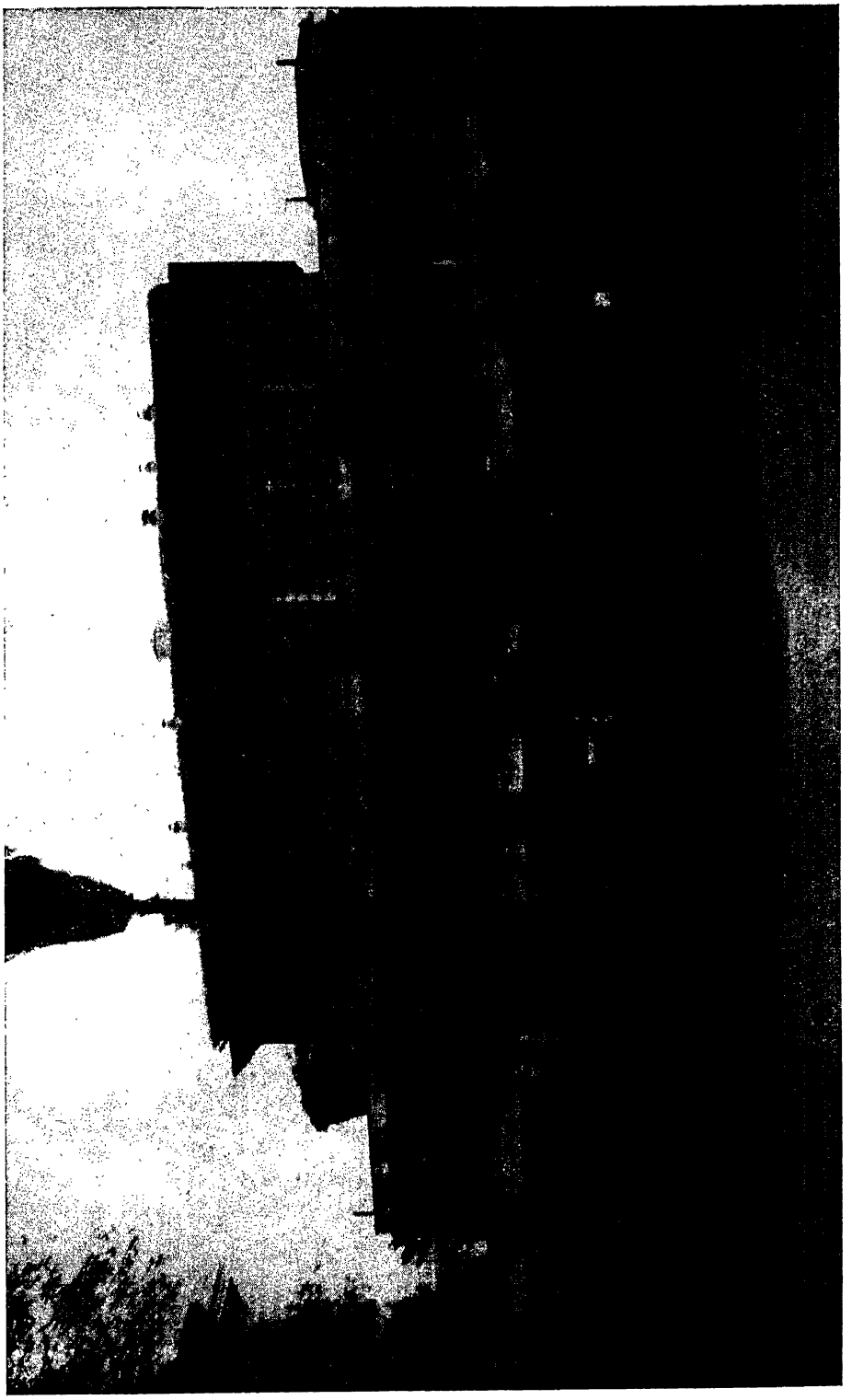
Che la cometa non sia ancora stata trasformata in iperbolica; e, avendo supposto p estremamente piccolo, ricordando (44) e ponendo per brevità:

$$\frac{\theta^* - \theta_0}{\sqrt{\frac{8mh}{\pi R V^2 \sin\theta_0}}} = H$$

possiamo ritenere la probabilità che questo si verifichi, data da:

$$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{H}{\sqrt{n}}}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\frac{H}{\sqrt{n}}} e^{-x^2}\,dx\,.$$

Ed infine che lo scontro avvenga effettivamente, per il che si ha la probabilita p.



The Physics Institute of the University of Rome, located in Via Panisperna 89 a.

In definitiva la probabilità che lo scontro avvenga la n^{esima} volta è

$$\frac{2\,e^{-pn}\,p}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{H}{\sqrt{n}}} e^{-x^2}\,dx$$

e quindi la probabilità che lo scontro avvenga non importa quale volta sarà la somma dell'espressione precedente da $n = 1$ fino ad $n = \infty$, ossia sostituendo la somma con un integrale

$$\frac{2\,p}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-pn}\,dn\int_0^{\frac{H}{\sqrt{n}}} e^{-x^2}\,dx\,.$$

Conviene in questa espressione invertire le integrazioni con la formula:

$$\int_0^{\infty} dn\int_0^{\frac{H}{\sqrt{n}}} dx = \int_0^{\infty} dx\int_0^{\frac{H}{x^2}} dn$$

si trova così per la probabilità cercata, l'espressione:

$$\frac{2\,p}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-x^2}\,dx\int_0^{\frac{H}{x^2}} e^{-pn}\,dn = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-x^2}\left(1 - e^{-\frac{pH}{x^2}}\right)dx$$

$$= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-x^2-\frac{pH}{x^2}}\,dx = 1 - e^{-2\sqrt{pH}}\,.$$

La probabilità che lo scontro non avvenga mai è dunque:

$$e^{-2\sqrt{pH}}\,.$$

N° 39.

One of Fermi's early applications of wave mechanics. He shows that Schroedinger's expression for the average current density leads to the correct value for the orbital magnetic moment of an electron in a central potential field.

This appears to be the first work done by Fermi after being appointed Professor of Theoretical Physics at the University of Rome.

F. RASETTI

39.

QUANTUM MECHANICS AND THE MAGNETIC MOMENT OF ATOMS

« Nature » (London), *118*, 876 (1926).

In a recent paper E. Schrödinger (« Ann. d. Phys. », *81*, 109, 1926), put forward a hypothesis connecting the field scalar ψ of his undulatory mechanics with the electric density of current. His formulæ in the case of a system with only one electron (expressing j in electromagnetic units) reduce to:

$$\rho = e\psi\bar{\psi}, \tag{1}$$

$$j = \frac{eh}{4\pi imc}(\psi \operatorname{grad}\bar{\psi} - \bar{\psi}\operatorname{grad}\psi), \tag{2}$$

where ρ and j are respectively the electric density and density of current. The field scalar must be normalised in such a way that

$$\int \psi\bar{\psi}\, dr = 1, \tag{3}$$

dr being the element of volume.

Evidence in favour of the expression for ρ is given by the fact that the calculation of the intensity of emission of the atom, based on it, is in accordance both with experiment and with the results of Heisenberg's quantum mechanics. Expression (2) for j is assumed by Schrödinger as the simplest way of satisfying the equation of continuity of electricity.

It is desirable, therefore, to find some further evidence for this expression. I propose to show that it leads to the right expression for the magnetic moment of a hydrogen-like atom. We will consider only the part of the magnetic moment which, in the old quantum theory, was supposed to be due to the orbital motion of the electron, not taking into account the magnetic moment of the spinning electron, which can be considered separately.

The wave equation for a hydrogen-like atom in a magnetic field (without considering the spinning electron) was integrated by Fock (« Zeit. f. Phys. », *28*, 242, 1926). His expression for ψ can be written in the form

$$\psi = f(\theta, r)\, e^{im_1\varphi}\, e^{\frac{2\pi i E t}{h}} \tag{4}$$

where r, θ, φ are polar co-ordinates; $f(\theta, r)$ is a *real* function of r and θ; n_z is an integer corresponding to the magnetic quantum number of the old theory.

Is is easily seen from (2) and (4) that j is a vector perpendicular at each point to the plane passing through the point and the polar axis, the magnitude of which is

$$(5) \qquad j = \frac{he}{4\pi imc} \frac{1}{R} \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \varphi} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) = - \frac{he}{2\pi mc R} n_z f^2,$$

R being the distance of the point from the axis. The lines of current are circles situated in planes perpendicular to the axis and with their centres on the axis.

Let us now consider the current passing through an element $d\sigma$ of a meridian plane; its intensity is given by $jd\sigma$ and its circuit is a circle with radius R. The magnetic moment of this current is therefore $\pi R^2 \, jd\sigma$ (in the direction of the field).

The magnetic moment of the atom becomes, putting for j the expression (5),

$$(6) \qquad \mu = \pi \int R^2 j d\sigma = - \frac{he n_z}{2mc} \int R f^2 \, d\sigma \, .$$

The last integral can be evaluated by substituting (4) in (3), and observing that $d\tau = 2\pi R d\sigma$; we find then $2\pi \int R f^2 d\sigma = 1$. Putting this value into (6) we find at last

$$(7) \qquad \mu = - \frac{he}{4\pi mc} n_z \, .$$

That is, the component of the magnetic moment in the direction of the field is the product of a Bohr magneton $\left(- \frac{he}{4\pi mc} \right)$ and the magnetic quantum number n_z, as it was expected.

It is noteworthy that the magnetic moment (7) arises in a certain way through the action of the field. In the absence of a magnetic field, the two states with n_z equal in absolute value but of opposite signs, have the same energy; every linear combination of these two states is therefore a quantum state. Now it is easily seen from (4) that we can combine the two states in such a way that ψ becomes the product of $e^{2\pi i \frac{E}{h} t}$ and a real function of r, θ, φ containing $\cos n_z \varphi$ or $\sin n_z \varphi$, as a factor). In this case the density of current j would vanish everywhere, and the magnetic moment would reduce to zero.

Physics Institute of the University,
Rome, November 14.

N° 40 *a* and 40 *b*.

This paper describes a verification of the Boltzmann distribution of thallium atoms between the ground state and the first excited state.

In view of Rasetti's previous experience with the technique of anomalous dispersion in gases, Fermi suggested that the method be used to verify the Boltzmann distribution for atomic levels, since the previous observations based on absorption did not readily lend themselves to quantitative measurements.

Although the results did not attain great accuracy (the Boltzmann exponent agreeing with the theoretical value only to within 20 percent), the experiment can be regarded as the first quantitative verification of the Boltzmann formula for the thermal equilibrium of atoms among different energy levels.

This is the first experimental work perfoimed by Fermi in the Institute of Rome.

F. RASETTI.

40 *b*.

UNA MISURA DEL RAPPORTO h/k PER MEZZO DELLA DISPERSIONE ANOMALA DEL TALLIO

E. FERMI e F. RASETTI

« Rend. Lincei », *5*, 566–570 (1927) (*).

È noto che nella teoria dei quanti la legge statistica di Boltzmann può mettersi sotto la forma

$$(1) \qquad n_i/n_l = p_i/p_l \cdot e^{-\frac{w_i - w_l}{kT}} = p_i/p_l \cdot e^{-\frac{h}{k}\frac{\Delta\nu}{T}}$$

dove n_i ed n_l indicano le densità degli atomi in due stati i ed l, aventi pesi statistici p_i e p_l ed energie w_i e w_l, in modo che $\Delta\nu = (w_i - w_l)/h$ rappresenta la differenza dei termini spettroscopici corrispondenti. In questo lavoro ci siamo proposti una verifica della legge espressa dalla (1); ciò ci ha naturalmente portati ad una misura del rapporto delle due costanti universali h e k.

Come giustificazione sperimentale indiretta della (1) si possono considerare l'andamento dei calori specifici dei corpi solidi e dell'idrogeno a basse temperature; la distribuzione di intensità negli spettri di bande; il calcolo spettroscopico del paramagnetismo di alcuni ioni.

Si hanno inoltre alcune osservazioni spettroscopiche qualitative sull'equilibrio termico tra i diversi stati quantici di un atomo, basate sul fatto che vapori ad alta temperatura assorbono delle righe che a bassa temperatura appaiono soltanto in emissione. Ciò si osserva assai frequentemente nell'arco.

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 3 aprile 1927.

Osservazioni più precise furono fatte da W. Grotrian [1] sul vapore di tallio contenuto in tubi scaldati ad alta temperatura. Il termine fondamentale del tallio è doppio; i due livelli che lo costituiscono 6^2P_1 e 6^2P_2 hanno tra di loro una differenza di 7792 numeri d'onda, per modo che nel vapore a temperatura relativamente bassa la quasi totalità degli atomi si troverà nello stato 6^2P_1, e si osserveranno quindi in assorbimento soltanto le righe che partono da questo stato; in particolare la riga $6^2P_1 - 7^2S_1$, λ 3776. Ad alta temperatura invece una certa percentuale degli atomi verrà a trovarsi nello stato 6^2P_2 e quindi appariranno in assorbimento le righe che partono da questo stato; in particolare la riga verde $6^2P_2 - 7^2S_1$, λ 5350. Grotrian osservò effettivamente queste circostanze.

Essendo nostro scopo una verifica quantitativa della (1) abbiamo ritenuto più opportuno, invece dell'assorbimento, misurare la dispersione anomala in vicinanza delle predette righe del tallio, essendo il rapporto dei coefficienti di dispersione anomala delle due righe proporzionale al rapporto delle densità n_1 ed n_2 degli atomi negli stati 6^2P_1 e 6^2P_2. Abbiamo scelto come materiale per le nostre esperienze il tallio, perché esso riunisce in sè le seguenti circostanze.

1° Possedere, accanto al livello normale, un altro livello con differenza di energia dal precedente tale che, in un intervallo di temperature comodamente realizzabile, varî considerevolmente il rapporto del numero degli atomi nei due stati.

2° Avere per il detto intervallo di temperature una tensione di vapore sufficientemente grande.

3° Avere righe che partono dai due stati in una regione spettrale comodamente accessibile.

Per la misura della dispersione anomala ci siamo serviti dell'ordinario metodo interferenziale di Puccianti. I due raggi di un interferometro di Jamin venivano fatti passare entro due tubi di quarzo chiusi alle estremità da due lastre di vetro. Un avvolgimento di nichel–cromo attorno ad uno dei tubi permetteva di scaldarlo fino a 1250°. In questo tubo si metteva un pezzetto di tallio; lasciando nel tubo dell'aria alla pressione di qualche cm. di Hg, la velocità di distillazione del tallio verso le parti fredde del tubo veniva ridotta talmente che il pezzetto di tallio impiegava circa un'ora a distillare completamente.

Per valutare la temperatura veniva misurata l'energia elettrica dissipata nella spirale di riscaldamento; la temperatura come funzione di questa energia, nello stato stazionario, era stata determinata precedentemente per mezzo di una coppia termoelettrica platino–platino rodio, tarata dalla Physikalisch Technische Reichsanstalt di Berlino.

Le frangie di interferenza venivano proiettate sulla fenditura di uno spettrografo a prismi di Hilger di circa tre metri di distanza focale, avente per la riga verde una dispersione di 5,73 Å per mm. Una parte della luce, prima della fenditura, veniva deviata per riflessione sopra una lastra di vetro,

(1) W. GROTRIAN, «ZS. f. Phys.», *12*, 218 (1922).

in modo che un'altra immagine delle frangie si formava sulla fenditura di uno spettrografo a quarzo di Hilger, che dava per la riga λ 3776 una dispersione di 10,5 Å per mm. Davanti a ciascuna fenditura si trovava una lente cilindrica per concentrare maggiormente la luce.

Per fotografare la linea verde abbiamo usate delle lastre Hauff Flavin. Servendoci come sorgente della luce di un arco elettrico, potevamo fare delle fotografie contemporanee delle frangie in vicinanza delle due righe con pose di due o tre minuti primi.

Per mezzo di questo dispositivo abbiamo fatte sei serie di coppie di fotografie della dispersione anomala del vapore di tallio e abbiamo per ciascuna fotografia misurata la dispersione anomala. Per fare le misure nel modo più semplice, abbiamo disposto l'interferometro in modo che le frangie a grande distanza dalle righe di assorbimento fossero orizzontali. Per il caso della forte dispersione anomala della riga ultravioletta si misuravano le distanze dalla riga delle intersezioni di una decina di frangie successive con una retta orizzontale. Si riconosce facilmente che le inverse di queste successive distanze formano una progressione aritmetica la cui ragione è l'inversa del coefficiente di dispersione anomala d_1 il quale, secondo la teoria classica della dispersione, è legato al numero N_1 degli oscillatori elettronici contenuti nell'unità di volume e alla lunghezza l dello strato di vapore attraversato, dalla relazione

$$(2) \qquad N_1 l = \frac{4\pi m c^2}{e^2}\frac{d_1}{\lambda_1} = 4{,}54 \cdot 10^{21}\,\frac{d_1\,\mathrm{Ang}}{\lambda_1^2\,\mathrm{Ang}}\,.$$

Il corrispondente coefficiente d_2 della dispersione anomala in vicinanza della riga verde si misurava semplicemente osservando la distanza dalla riga di assorbimento alla quale si ha il passaggio di una frangia.

La tabella seguente dà i risultati delle misure.

Tass	d_1 Ang	d_2 Ang	d_1/d_2
1281	254	0.26*	978*
1343	552	0.72	768
1383	656	1.03	637
1433	960	2.09	459
1463	1680	3.85	436
1496	2100	5.01*	419*

I numeri indicati con un asterisco, relativi alle fotografie fatte alle temperature estreme, sono incerti, avendosi in un caso una dispersione anomala troppo piccola, nell'altro le frangie confuse da correnti convettive nell'interno dei tubi, inevitabili ad alte temperature.

Siccome il rapporto n_1/n_2 delle densità degli atomi nei due stati $6^2\,P_1$ e $6^2\,P_2$ è proporzionale al rapporto dei coefficienti di dispersione anomala d_1/d_2, dovremo avere, in virtù della (1),

$$d_1/d_2 = A e^{h\,\Delta\nu/kT}$$

dove A è una costante. Cioè, prendendo i logaritmi decimali

$$\log d_1/d_2 = \log A + 0{,}4343 \frac{h\Delta\nu}{k} \cdot \frac{1}{T} .$$

Si vede dunque che log d_1/d_2 deve essere una funzione lineare di 1/T. Nel diagramma della fig. 1 sono state riportate in ascisse le inverse delle temperature assolute e in ordinate log d_1/d_2.

Se si tien conto che le misure di temperatura possono contenere un errore fino a 10°, si riconosce che i punti trovati sperimentalmente possono considerarsi, entro i limiti dell'errore sperimentale, appartenenti a una retta. La retta I del grafico è stata ottenuta dai punti sperimentali col metodo dei minimi quadrati, attribuendo, per le ragioni spiegate sopra, un peso 1/3 alle

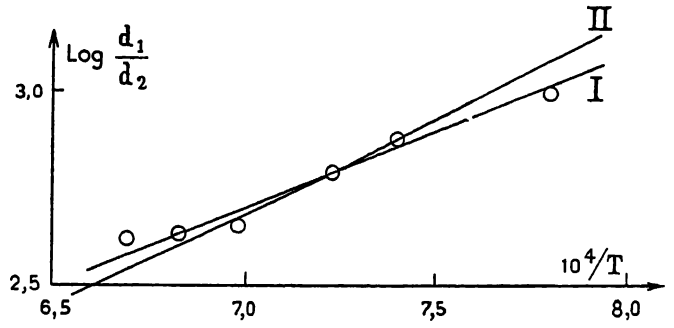


Fig. 1.

misure fatte alle temperature estreme. Il suo coefficiente angolare dovrebbe essere eguale a 0,4343 $h\,\Delta\nu/k$. Si trova così dalle nostre misure

$$h\,\Delta\nu/k = 9{,}1 \cdot 10^3$$

e siccome $\Delta\nu = 7792\,c$ risulta

$$h/k = 3{,}9 \cdot 10^{-11} ;$$

il suo valore effettivo è invece

$$h/k = 4{,}8 \cdot 10^{-11} .$$

Come si vede le nostre misure di h/k hanno dato un errore inferiore al 20 %; errore che, dato il genere di misure, può considerarsi soddisfacente.

La retta II del grafico ha una inclinazione corrispondente al valore effettivo del rapporto h/k; la sua equazione corrisponde a porre

$$d_1/d_2 = 0{,}22\, e^{11200/T}$$

dove si può valutare che l'errore del coefficiente 0,22 sia di ± 0,04.

Per mezzo della (2) e dell'equazione corrispondente che lega N_2 e d_2 risulta allora

$$N_1/N_2 = (0{,}44 \pm 0{,}08)\, e^{11200/T} .$$

Se si considera che il rapporto p_1/p_2 dei pesi statistici degli stati 6^2P_1 e 6^2P_2 è 1/2, si vede che i numeri degli elettroni di dispersione per atomo sono gli stessi in ambedue gli stati entro i limiti della nostra approssimazione.

Le nostre misure permettono anche di assegnare un limite inferiore al valore effettivo di questo numero, ammettendo che l'intero tratto di tubo compreso nella stufa fosse pieno di vapore saturo alla temperatura indicata. Si trova in questo modo

$$N_1/n_1 = N_2/n_2 > 1/10$$

il valore reale potrebbe essere benissimo il doppio di questo ed eventualmente anche di più.

Prendiamo questa occasione per rettificare alcuni dati di Mac Lennan [2] sopra il valore dell'indice di rifrazione del vapore di tallio, che risultano enormemente più grandi del vero. Infatti, secondo i risultati di Mac Lennan, il vapore di tallio, già alla temperatura di 540°, dovrebbe avere una rifrattività dell'ordine di grandezza di quella dell'aria a pressione atmosferica; ciò che, tenuto conto che il vapore di tallio a quella temperatura ha una pressione dell'ordine di 1/1000 di mm, corrisponderebbe ad una refrattività atomica circa 100.000 volte più grande di quella che si trova per gli altri vapori metallici. Dalle nostre misure risulta invece una rifrattività dell'ordine di grandezza normale. Inoltre Mac Lennan dà una curva di dispersione con caratteristiche particolari, delle quali non abbiamo trovato alcuna traccia nella forma delle nostre frangie di interferenza.

(2) MACLENNAN, « Proc. Roy. Soc. », *100*, 191 (1922).

N° 41.

In 1927, on the occasion of the first centenary of Alessandro Volta's death, « L'Energia Elettrica » (the journal of the « Associazione Elettrotecnica Italiana ») published a special issue dedicated to the most important scientific developments originated by the invention of the voltaic cell. O. M. Corbino, who edited the issue, asked Fermi for an article on the electro– and magneto–optical effects and their interpretations.

E. PERSICO.

41.

GLI EFFETTI ELETTRO E MAGNETOOTTICI E LE LORO INTERPRETAZIONI

Fascicolo speciale de « L'Energia Elettrica » nel 1° centenario della morte di A. Volta, Uniel, Roma (1927) 109–120.

INTRODUZIONE.

È accaduto molto spesso, nella storia delle scienze naturali, che i progressi di esse più importanti dal lato speculativo, fossero legati al fondersi insieme di due capitoli ritenuti dapprima sostanzialmente distinti. Così la teoria cinetica della materia, rappresentandoci il calore come una estrinsecazione dei moti meccanici delle molecole, permise di arrivare ad una comprensione profonda delle leggi della termodinamica, interpretata come meccanica di un numero di corpi tanto grande da obbedire a leggi statistiche. Così la scoperta della pila, mostrando per la prima volta una intima connessione tra i fenomeni elettrici e quelli chimici, fu il punto di partenza per lo studio della elettrochimica, tanto fecondo sia per la chimica pura che per la fisica della materia.

Un altro campo di confine tra due rami della fisica è quello della magneto–ottica e della elettroottica, cioè lo studio degli effetti sopra la emissione e sopra la propagazione della luce che si osservano quando la sostanza luminosa od il corpo attraversato dalla luce si trovano in un campo elettrico o magnetico. Che la presenza di un campo elettrico o magnetico debba alterare i fenomeni luminosi appare oggi, con la guida delle attuali idee sopra la natura della luce e la struttura della materia, senz'altro comprensibile. È infatti ormai bene accertato che le ultime particelle costituenti la materia sono corpuscoli elettrizzati alcuni positivamente (nuclei e protoni) ed altri negativamente (elettroni). Sono questi corpuscoli che, con i loro movimenti, dànno origine alla emissione delle onde elettromagnetiche costituenti la luce e determinano il modo di propagarsi della luce stessa attraverso ai corpi. Ora la presenza di un campo esterno, elettrico o magnetico, esercitando delle

forze sopra tali corpuscoli, viene ad alterarne i movimenti e conseguentemente essa altererà anche i fenomeni luminosi. È interessante osservare però che il primo fenomeno magnetoottico fu scoperto da Faraday nel 1845, cioè trenta anni prima che si affermasse la teoria elettromagnetica della luce e che incominciassero a formarsi idee concrete sopra la struttura elettrica della materia. Così che questi fenomeni costituirono forse uno dei primi impulsi a ricercare una intima connessione tra luce ed elettricità da una parte e tra elettricità e materia dall'altra, e ci dànno anche oggi uno dei più validi mezzi per lo studio della struttura dell'atomo e della molecola. Prima di passare ad uno studio sistematico dei fenomeni elettro e magnetoottici vogliamo dare uno sguardo d'insieme al loro sviluppo.

Le prime idee concrete sopra una possibile influenza del magnetismo sopra la propagazione della luce pare risalgano a Sir J. F. W. Herschel, il quale fece anche qualche esperienza per mettere in evidenza effetti di questo tipo, senza tuttavia riuscirvi. M. Faraday studiò a lungo la stessa questione e, dopo numerosi tentativi riuscì, nel 1845, a scoprire l'effetto che da lui ha preso il nome. Se si manda della luce polarizzata rettilineamente attraverso ad un corpo isotropo trasparente che sia situato in un campo magnetico, in modo che le linee di forza siano parallele alla direzione di propagazione della luce si osserva che il piano di polarizzazione della luce che ha attraversato il corpo è rotato attorno alla direzione di propagazione della luce, rispetto al piano di polarizzazione della luce incidente.

Un fenomeno che presenta una certa analogia con l'effetto Faraday fu scoperto, circa 30 anni dopo da Kerr il quale mostrò che lo stato di polarizzazione della luce viene alterato dalla riflessione sopra una superficie speculare di ferro intensamente magnetizzato (Effetto magnetoottico di Kerr). Nel frattempo incominciava a svilupparsi lo studio della spettroscopia, e sorse il problema di ricercare una eventuale influenza di un campo magnetico sopra le frequenze delle righe spettrali di un gas luminoso contenuto in esso. Nel 1896 Zeeman fece vedere che le righe spettrali emesse da un vapore luminoso in un campo magnetico si scindevano in un numero variabile di componenti la cui distanza andava crescendo col crescere del campo magnetico. Quasi contemporaneamente riuscì a Lorentz di svolgere una teoria che permise di interpretare le caratteristiche principali del fenomeno, ed ebbe particolare importanza in quanto condusse alla dimostrazione che le particelle elettrizzate ai cui movimenti è dovuta l'emissione della luce, sono quegli stessi elettroni che costituiscono i raggi catodici. Dopo la scoperta di Zeeman lo studio sperimentale e teorico degli effetti di Zeeman è stato proseguito fino ad oggi con grande alacrità e costituisce attualmente, a prescindere dalla sua importanza in sé, uno dei più potenti metodi di indagine spettroscopica.

Due anni dopo Macaluso e Corbino scoprivano un fenomeno che può considerarsi come l'anello di congiunzione tra gli effetti Faraday e Zeeman, e consiste in una rotazione magnetica straordinariamente intensa che si osserva nei vapori in vicinanza delle loro righe d'assorbimento.

Un ultimo tipo di fenomeno magnetoottico, la birifrangenza magnetica, fu infine scoperto da Cotton che fece vedere che un corpo isotropo, posto in un campo magnetico, diventa birifrangente, e si comporta come un cri-

stallo uniassico con l'asse parallelo alla direzione del campo. Parallelamente a questi effetti magnetoottici abbiamo gli effetti elettroottici. Conviene però osservare che, date le differenti proprietà di simmetria dei campi elettrico e magnetico (simmetria polare per il campo elettrico e assiale per quello magnetico) non potremo attenderci un analogo elettrico del potere rotatorio magnetico. I fenomeni elettroottici si riducono perciò sostanzialmente a due tipi: Effetto elettroottico di Kerr, che è l'analogo elettrico della birifrangenza magnetica ed effetto Stark che è l'analogo dell'effetto Zeeman e consiste in una separazione in componenti delle righe spettrali emesse da una sostanza che si trovi immersa in un intenso campo elettrico.

Fondamenti teorici della magnetoottica.

L'effetto di un campo magnetico sopra i fenomeni luminosi deve ricondursi in ultima analisi all'azione delle forze che il campo magnetico esercita sopra le particelle elettrizzate contenute nella materia. Un campo magnetico $\mathbf{H}$ esercita sopra un corpuscolo elettrizzato di carica e che si muove con velocità $\mathbf{V}$ una forza espressa, con notazione vettoriale, da

$$\frac{e}{c}\mathbf{V}\times\mathbf{H}. \tag{1}$$

Esiste un semplice teorema, dovuto a Larmor, il quale permette di valutare in modo assai espressivo l'influenza esercitata da una forza del tipo (1) sopra il moto di un sistema di punti aventi tutti la stessa carica e e la stessa massa m e soggetti, oltre che alle mutue azioni Coulombiane, soltanto ad una forza centrale (A questo tipo appartengono in realtà buona parte dei sistemi atomici). Consideriamo un tale sistema in assenza di campo magnetico e riferiamone il movimento, invece che ad assi fissi, ad una terna di assi coll'origine nel centro delle forze centrali, rotante con velocità angolare ω attorno ad un asse passante per il centro medesimo. Il moto del sistema di punti rispetto agli assi rotanti potrà descriversi, come è noto, come un movimento rispetto ad assi fissi, purché si considerino agenti sopra ogni punto oltre alle forze effettivamente ad esso applicate anche le forze centrifughe $m\omega^2 r$ (essendo r la distanza del punto dell'asse di rotazione), e le forze centrifughe composte (forze di Coriolis) che hanno per espressione

$$2\,m\mathbf{V}\times\boldsymbol{\omega}. \tag{2}$$

Se supponiamo la velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$ abbastanza piccola perché se ne possano trascurare i quadrati, riconosciamo che si possono trascurare le forze centrifughe pure e considerare agenti sui punti del sistema, oltre alle forze effettive, soltanto le forze centrifughe composte (2). Confrontiamo ora il moto del sistema di punti senza campo magnetico col moto nel campo magnetico, e riferiamo il primo movimento ad assi rotanti con velocità angolare ω, il secondo ad assi fissi. Nel primo caso dovremo considerare agenti sopra i punti del sistema le forze centrifughe composte (2), nel secondo le forze elettromagnetiche (1).

Si riconosce però immediatamente che, ove si ponga

$$\omega = \frac{e}{2mc} H \tag{3}$$

le forze (1) e (2) vengono a coincidere, e vengono dunque a coincidere anche i due movimenti considerati. Abbiamo così il teorema di Larmor:

La perturbazione prodotta da un campo magnetico esterno sopra il moto di punti materiali, aventi tutti la stessa carica elettrica e e la stessa massa m e soggetti, oltre che alle mutue repulsioni, soltanto ad una forza centrale, consiste semplicemente in una rotazione uniforme di tutto il sistema attorno alla direzione del campo magnetico con la velocità angolare (3) (Rotazione di Larmor).

La frequenza corrispondente alla velocità angolare (3), cioè

$$\nu_L = \frac{eH}{4\pi mc} \tag{4}$$

si dice frequenza di Larmor.

Osserviamo ancora che un sistema contenente delle cariche elettriche in movimento verrà ad essere, per effetto di questo movimento, circondato da un campo magnetico, in modo che si comporterà come un piccolo magnete. Il suo momento μ, per il caso di sistemi ai quali è applicabile il teorema di Larmor, è legato da una relazione assai semplice alla quantità di moto areale p del sistema; si trova precisamente

$$\mu = \frac{ep}{2mc} . \tag{5}$$

Il meccanismo dell'emissione.

La emissione della luce da parte di un corpo incandescente, o reso, con qualsiasi metodo, luminoso, dipende dal movimento dei corpuscoli elettrizzati contenuti nel corpo. Le idee sopra il meccanismo preciso della emissione sono tuttavia state soggette a successivi cambiamenti; in quanto che al primo sorgere della teoria elettronica della materia si pensava che nei corpi fossero contenuti dei corpuscoli elettrici trattenuti da forze elastiche in posizioni di equilibrio. Allontanando uno di questi corpuscoli dalla posizione di equilibrio esso descrive attorno ad essa delle oscillazioni isocrone ed irradia perciò nello spazio energia elettromagnetica con la frequenza di tali oscillazioni. In seguito questa teoria fu abbandonata e sostituita dalla teoria dell'atomo di Bohr; secondo questa un atomo è costituito da un nucleo elettricamente positivo nel quale è concentrata praticamente tutta la massa atomica e che quindi sta fermo (purché naturalmente l'atomo non abbia un movimento d'insieme), e da un certo numero di elettroni negativi (tutti eguali tra loro) che girano attorno ad esso; in modo che l'atomo viene ad essere paragonabile ad un minuscolo sistema planetario, in cui il nucleo ha la funzione del sole e gli elettroni quella dei pianeti. Secondo Bohr gli elettroni descrivono delle orbite meccanicamente possibili; però, tra tutti i moti meccanicamente possibili essi possono descrivere soltanto una successione discreta

di moti (detti stati stazionari o quantici) ed il processo dell'emissione è legato, in modo incomprensibile dal punto di vista della elettrodinamica classica, al passaggio dell'atomo da uno stato stazionario ad un altro. La differenza delle energie dei due stati stazionari viene emessa normalmente dall'atomo sotto forma di radiazione, la cui frequenza si calcola dividendo tale differenza di energia per la costante universale h (costante di Planck).

Nonostante la grande differenza tra il meccanismo di Bohr per la irradiazione ed il meccanismo classico, molte caratteristiche sono comuni ai due; vale anzi in generale il così detto principio di corrispondenza di Bohr il quale afferma che, in prima approssimazione, l'irradiazione di un atomo dedotta dai principi quantistici coincide con la radiazione che il sistema emetterebbe secondo la elettrodinamica classica. Questo principio giustifica in parte il fatto che molte conclusioni dedotte considerando la luce come emessa da un oscillatore classico restano valide in modo assai generale. Questo avviene in particolare nel caso dell'effetto Zeeman in cui larga parte dei risultati della prima teoria fattane da Lorentz considerando la luce come emessa da un oscillatore armonico si ritrovano nella teoria fatta sulla base dell'atomo di Bohr.

Effetto Zeeman.

Per questa ragione, nella descrizione dell'effetto Zeeman ci riferiremo dapprima al modello semplicistico della teoria di Lorentz, indicando quali risultati della teoria rispondano all'esperienza e quali no. Consideriamo perciò il movimento di un corpuscolo elettrizzato di carica e e massa m, che sia attratto da una forza proporzionale alla distanza verso un punto fisso O (origine delle coordinate) e sia inoltre soggetto all'azione di un campo magnetico H che supponiamo nella direzione dell'asse delle z. Indichiamo con ν_0 la frequenza propria dell'oscillatore in assenza del campo H. L'effetto del campo, per il teorema di Larmor, consiste in una rotazione uniforme di tutto il sistema attorno all'asse delle z, avente la frequenza (4). Ora il moto dell'oscillatore imperturbato, può sempre decomporsi in tre moti oscillatorii, uno lineare parallelo all'asse z, e gli altri due circolari paralleli al piano xy, uno in senso positivo e l'altro in senso negativo. Per effetto della rotazione di Larmor il primo di questi moti resta evidentemente inalterato, mentre le frequenze dei due moti rotatori vengono modificate, poiché la frequenza di Larmor si somma alla frequenza propria per il moto circolare che avviene in senso positivo, mentre si sottrae per il moto che avviene in senso negativo. Cosicché, per effetto del campo, il moto dell'oscillatore si decompone in tre moti.

a) Un moto lineare con frequenza ν_0, parallelo all'asse z;

b) un moto circolare con frequenza $\nu_0 + \nu_L$ parallelo al piano xy ed in senso positivo.

c) un moto circolare con frequenza $\nu_0 - \nu_L$ parallelo al piano xy ed in senso negativo;

Esaminiamo ora l'effetto ottico di questa decomposizione del movimento dell'oscillatore. Le cose vanno diversamente secondo la direzione dalla quale

si osserva la luce emessa dall'oscillatore. I due casi più tipici si hanno per l'osservazione longitudinale, cioè parallela al campo magnetico e quindi all'asse delle z, e per l'osservazione trasversale cioè perpendicolare al campo magnetico.

Un osservatore situato sopra un punto molto lontano sopra l'asse z, non vedrà il movimento parallelo alla direzione di osservazione e percepirà soltanto i due movimenti circolari *b*) e *c*). La luce emessa longitudinalmente apparirà dunque, per effetto del campo magnetico, separata in due componenti polarizzate circolarmente nei versi opposti ed aventi le frequenze $\nu_0 + \nu_L$ e $\nu_0 - \nu_L$.

Invece un osservatore trasversale, situato per esempio sull'asse x, vedrà il moto *a*) in tutta grandezza mentre le proiezioni dei due moti oscillatori *b*) e *c*) gli si presenteranno come due moti oscillatori lineari, paralleli all'asse delle y. Cosicché la luce emessa in direzione trasversale apparirà separata in tre componenti polarizzate rettilineamente, una parallelamente al campo [1], avente la frequenza ν_0 della riga imperturbata, e le altre due polarizzate perpendicolarmente al campo con le frequenze $\nu_0 + \nu_L$ e $\nu_0 - \nu_L$. Osservando la luce in direzione obliqua la componente *a*) appare sempre polarizzata rettilinearmente e le componenti *b*) e *c*) appaiono invece polarizzate ellitticamente. Prima di passare ad un confronto di questa teoria con l'esperienza converrà che diamo una idea dell'ordine di grandezza del fenomeno. Ponendo nella (4) per e, m, c, i loro valori numerici per l'elettrone e ponendo $H = 50.000$ Gauss, cioè uno dei massimi campi magnetici raggiungibili, si trova $\nu_L = 7 \cdot 10^{10}$; per luci di 5000 A si trova dunque uno spostamento delle componenti estreme dalla riga imperturbata di circa 0,58 A.

Si vede dunque che, anche disponendo di campi magnetici assai intensi, l'effetto previsto è sempre molto piccolo e richiede per la sua osservazione mezzi spettrali di potere risolutivo alquanto elevato e righe spettrali che non siano naturalmente espanse.

Le prime esperienze di Zeeman furono fatte esaminando per mezzo di un reticolo la luce emessa da una fiamma di sodio situata tra le espansioni polari di un potente elettromagnete. L'osservazione longitudinale si faceva attraverso ad un foro praticato nelle espansioni polari, e quella trasversale direttamente attraverso l'interferro. Il potere risolutivo, nella disposizione originale di Zeeman, non era sufficiente per veder la riga spezzata in componenti. Zeeman poté soltanto osservare che la riga si allargava per effetto del campo, e che nel caso dell'osservazione longitudinale i suoi bordi erano polarizzati circolarmente nei due versi opposti, mentre, osservando trasversalmente il centro della riga appariva polarizzato parallelamente ed i bordi perpendicolarmente al campo magnetico. Già da questi primi risultati tuttavia Zeeman poté concludere che l'ordine di grandezza dell'allargamento e le caratteristiche generali qualitative del fenomeno erano in accordo con le previsioni della teoria di Lorentz, purché si ammettesse che i corpuscoli elettrici

(1) Contrariamente all'uso più comune e conformemente ad una opportunissima usanza che va affermandosi in molti lavori recenti, chiamiamo piano di polarizzazione della luce quello in cui vibra il vettore elettrico, e non quello del vettore magnetico.

oscillanti avessero carica negativa e massa qualche migliaio di volte più piccola delle masse degli atomi.

Effetti Zeeman normali ed anomali.

In seguito i mezzi sperimentali per lo studio dell'effetto Zeeman furono rapidamente perfezionati in modo da poter osservare una per una le componenti in cui si scinde una riga spettrale per effetto di un campo magnetico. Si constatò allora che alcune righe presentavano un effetto Zeeman perfettamente conforme alla teoria di Lorentz. (Effetto Zeeman normale) altre invece presentavano una decomposizione in componenti assai più complicata che prese il nome generico di effetto Zeeman anomalo. In generale le righe semplici

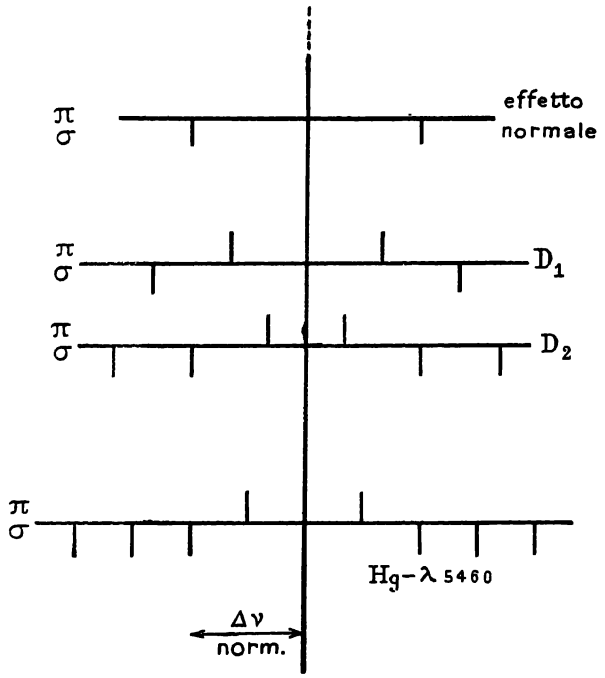


Fig. 1.

presentano l'effetto Zeeman normale mentre quelle che appartengono ad una molteplicità (doppietto, tripletto, ecc.) presentano l'effetto anomalo. Così per esempio le righe della serie di Balmer dell'idrogeno hanno l'effetto normale, mentre le righe D_1 e D_2 del sodio, che formano un doppietto, hanno un effetto anomalo; precisamente, osservando trasversalmente, la D_1 si spezza in 4 componenti, due parallele e due perpendicolari al campo, mentre la D_2 si spezza in 9 componenti due parallele e 4 perpendicolari al campo. Altre righe possono spezzarsi in un numero di componenti anche molto maggiore. Esempi di effetti Zeeman di vari tipi sono date dalla fig. 1.

Il modo di decomporsi di una riga spettrale nel campo magnetico, presenta un legame assai stretto con la serie spettrale a cui appartiene la riga. Questa circostanza, assai utile per la spettroscopia pratica, fu riconosciuta fin dai primi tempi della scoperta di Zeeman. Preston stabilì infatti la regola che righe appartenenti alla stessa serie spettrale presentano lo stesso tipo di effetto Zeeman; parimenti hanno lo stesso tipo Zeeman righe omologhe di elementi chimici differenti appartenenti alla stessa verticale del sistema periodico di Mendelejeff (Regola di Preston).

Si deve a Voigt una prima teoria degli effetti Zeeman anomali, basata sul calcolo della perturbazione magnetica di un sistema di due oscillatori. Tale teoria ha dato per gli spettri di dubletti, dei risultati concordanti con l'esperienza per il caso delle righe D del sodio; ciononostante sappiamo ormai che tale concordanza deve ritenersi di natura piuttosto casuale e che alla teoria di Voigt non si può attribuire altro che un valore fenomenologico.

Teoria quantistica dell'effetto Zeeman.

Per renderci conto delle idee che si hanno attualmente sopra l'interpretazione dell'effetto Zeeman normale ed anomalo, bisogna che ne cerchiamo la spiegazione nell'ambito delle teorie quantistiche e del modello atomico di Bohr–Rutherford.

La prima teoria quantistica dell'effetto Zeeman normale, dovuta a Debye, può brevemente descriversi come segue.

Consideriamo un atomo di Bohr in un campo magnetico H. Risulta dalle condizioni di Sommerfeld, che la quantità di moto areale degli elettroni attorno ad un asse parallelo al campo e passante per il nucleo, deve essere un multiplo intero di $h/2\pi$; essendo cioè s un numero intero (numero quantico magnetico), essa deve essere $sh/2\pi$.

D'altra parte abbiamo visto che tra quantità di moto areale e momento magnetico esiste la relazione di proporzionalità (5). Possiamo dunque concludere che la componente del momento magnetico dell'atomo parallela ad H è

$$\mu = s\,\frac{eh}{4\pi mc} \tag{6}$$

essa risulta cioè eguale ad un multiplo intero della costante universale

$$\frac{eh}{4\pi mc} = 0{,}91 \cdot 10^{-20} \tag{7}$$

che si dice magnetone di Bohr. L'energia magnetica dell'atomo nel campo H sarà espressa da

$$W_{mag} = \mu H = sH\,\frac{eh}{4\pi mc}. \tag{8}$$

Consideriamo ora un salto quantico dell'atomo che conduca all'emissione di una riga, la cui frequenza si calcola dividendo per h la differenza tra le energie dei due stati quantici iniziale e finale; se con s ed s^1 indichiamo i numeri

quantici magnetici degli stati iniziale e finale, troveremo, nella differenza delle energie, un termine magnetico espresso da

$$\Delta W_{mag} = (s - s^1)\, H \frac{eh}{4\pi mc}$$

e quindi alla frequenza ν_0 della riga in assenza di campo magnetico dovrà aggiungersi, per effetto del campo, il termine $\Delta W_{mag}/h$, essa diventerà cioè

$$\nu_0 + (s - s^1)\frac{eH}{4\pi mc}. \tag{9}$$

Siccome poi, dal principio di selezione, si deduce che $(s - s^1)$ può prendere solo i valori 0, + 1, — 1 concludiamo che la nostra riga si spezzerà in tre componenti, aventi una la frequenza della riga imperturbata e le altre due la frequenza stessa cresciuta o diminuita della frequenza di Larmor (4). Questo risultato coincide con quello della teoria di Lorentz; anche lo stato di polarizzazione delle tre componenti, che può dedursi dal principio di corrispondenza, coincide con quello dato dalla teoria di Lorentz.

Il problema della interpretazione teorica dell'effetto Zeeman anomalo si presentò invece di risoluzione alquanto più difficile. Osserviamo infatti che, se si fa astrazione dalla struttura dell'elettrone, e lo si considera come un punto materiale, si può senz'altro applicare all'atomo di Bohr il teorema di Larmor e si è quindi condotti forzatamente all'effetto Zeeman normale. In un primo tempo furono fatte perciò, specialmente per opera di Landé ed Heisenberg, alcune ipotesi provvisorie che permisero, nonostante la loro ingiustificabilità, di raggiungere risultati importanti. Tali ipotesi consistono sostanzialmente nel distinguere l'atomo in due parti; l'elettrone luminoso, cioè l'elettrone più esterno dell'atomo al quale è dovuta la emissione della luce ed il nocciolo costituito da tutto il resto dell'atomo; e nell'ammettere che l'elettrone luminoso si comporti magneticamente in modo normale, mentre il nocciolo abbia una anomalia magnetica, inesplicabile nell'ambito della meccanica, consistente nel fatto che esso, per effetto di un campo magnetico, dovrebbe tendere a precedere con una velocità angolare doppia di quella voluta dal teorema di Larmor. Ammessa questa ipotesi si capisce come l'azione di un campo magnetico sopra tutto l'atomo consista, in prima approssimazione, nel farlo precedere con una frequenza intermedia tra quella normale di Larmor con cui tenderebbe a precedere l'elettrone luminoso e quella doppia della normale con cui tenderebbe a precedere il nocciolo. Così che l'atomo viene ad assumere una velocità di precessione diversa da quella normale, ciò che dà origine all'effetto Zeeman anomalo. Riuscì a Landé, in base a queste idee, di costruire una completa teoria degli effetti anomali; tale teoria permette di calcolare in modo completo l'effetto Zeeman di una riga, una volta che si sappia la posizione della riga nelle serie spettrali dell'atomo, e ciò anche nel caso delle molteplicità spettrali complicatissime che si trovano ad esempio negli spettri del ferro e del cromo. Nella teoria di Landé trova anche la sua espressione completa una regola, dedotta empiricamente da Runge, la quale afferma che la differenza tra le frequenze di una componente Zeeman e della riga imperturbata è sempre in rapporto razionale con la frequenza di Larmor.

Effetto Paschen–Back.

Inoltre può interpretarsi, per mezzo della teoria di Landé, un fenomeno, scoperto da Paschen e Back, consistente nel fatto che, mentre per campi magnetici deboli lo spostamento di ogni componente Zeeman dalla posizione della riga imperturbata è proporzionale al campo H, tale proporzionalità non si ha più con campi forti, e le varie componenti vanno spostandosi invece in modo tale che l'effetto Zeeman, per campi fortissimi finisce in ogni caso per diventare normale.

Per vedere come tale effetto possa spiegarsi con la teoria di Landé, osserviamo che, quando il campo magnetico diventa fortissimo, la differenza tra le azioni magnetiche sull'elettrone luminoso e sul nucleo diventa tale che ciascuno di questi due elementi si mette a precedere attorno al campo con la sua propria velocità di precessione (normale per l'elettrone e doppia della normale per il nocciolo). Siccome però l'emissione della luce è determinata dal moto dell'elettrone luminoso si capisce come l'effetto Zeeman debba venir determinato dal moto di precessione di questo e diventi quindi normale per campi magnetici assai intensi.

L'elettrone rotante.

Ciò che resta assai insoddisfacente nella teoria di Landé è la inesplicabilità della anomalia magnetica del nocciolo. Infatti, essendo anche il nocciolo costituito da elettroni soggetti alla forza centrale del nucleo, anche ad esso dovrebbe potersi applicare il teorema di Larmor, ed esso dovrebbe dunque comportarsi come magneticamente normale. La chiave per la risoluzione di questa contraddizione è da ricercarsi in una ipotesi recentemente proposta da Uhlenbeck e Goudsmit. Secondo questi autori si ammette che l'elettrone, oltre alla carica elettrica, abbia anche un momento magnetico della grandezza di un magnetone di Bohr (7). E che esso abbia inoltre, attorno al suo centro, un momento di quantità di moto di grandezza $h/4\pi$ con la direzione del momento magnetico. Siccome tutto questo potrebbe interpretarsi formalmente pensando l'elettrone come un corpuscolo carico di elettricità rotante attorno a sé stesso tale ipotesi è stata denominata ipotesi dell'elettrone rotante. Se pensiamo ora di porre un elettrone in un campo magnetico H, il campo eserciterà sul momento magnetico dell'elettrone una coppia meccanica. E siccome l'elettrone, avendo una quantità di moto areale, si comporta come un piccolo giroscopio, tale coppia avrà per effetto di imprimere all'asse dell'elettrone un moto di precessione attorno alla direzione del campo magnetico.

Fatti i calcoli, la velocità di precessione risulta doppia di quella (3) del teorema di Larmor per modo che la teoria degli effetti Zeeman può svolgersi ora in perfetta analogia alla teoria di Landé, eliminando però la inesplicabile anomalia magnetica del nocciolo ed attribuendo invece la anomalia dell'effetto Zeeman alla struttura interna dell'elettrone.

L'ipotesi dell'elettrone rotante, oltre che degli effetti Zeeman anomali, permette anche di trovare spiegazioni del tutto naturali di numerosi altri punti della fisica atomica e della spettroscopia, che apparivano incomprensibili prima di essa; perciò, benché ne manchino fino ad oggi conferme dirette, si ritiene generalmente che essa, almeno nelle sue linee generali, corrisponda alla realtà.

Esperienza di Stern e Gerlach.

Come si è visto la teoria dei quanti permette di spiegare in modo assai completo tutti i tipi di effetto Zeeman dai più semplici ai più complicati. Una conferma assai impressionante della realtà della spiegazione quantistica ci è fornita dalla esperienza di Stern e Gerlach, che ora vogliamo descrivere. Osserviamo perciò che, secondo la teoria quantistica, un atomo dotato di un momento magnetico, quando è posto in un campo magnetico si orienta rispetto a questo in modo che la componente del momento parallela al campo può prendere soltanto certi valori discreti i quali, nel caso degli effetti Zeeman normali, differiscono tra di loro di un magnetone di Bohr (cfr. formula (6)), in altri casi di quantità in rapporto razionale semplice col magnetone di Bohr.

Stern e Gerlach sono riusciti a verificare assai direttamente questa conseguenza della teoria quantistica, al modo seguente.

Consideriamo un atomo posto in un campo magnetico H ed indichiamo con μ la componente del momento magnetico dall'atomo parallela al campo. Se il campo H è uniforme, le forze magnetiche agenti sopra l'atomo avranno risultante nullo e non tenderanno quindi a modificarne il moto d'insieme. Ciò non è più vero quando il campo è inomogeneo; si vede infatti facilmente che in questo caso sopra l'atomo viene ad agire una forza che ha per espressione

$$\mu \frac{\delta H}{\delta z} \tag{10}$$

avendo indicata con la z la direzione del campo nel punto occupato dall'atomo.

L'esperienza di Stern e Gerlach consiste nel far passare un sottile fascetto di atomi attraverso ad un campo magnetico fortemente inomogeneo.

Il fascio di atomi si ottiene facendo evaporare lentamente una sostanza in un ambiente in cui sia stato fatto un vuoto tanto spinto che gli atomi evaporati possano attraversare tutto il recipiente senza subire urti; opportune limitazioni permettono di ottenere un fascio assai sottile. Il campo inomogeneo è fornito da un elettromagnete una delle cui espansioni polari presenta un solco, e l'altra uno spigolo che si affaccia contro il solco. Con questa disposizione il campo magnetico prende un valore assai grande in vicinanza dello spigolo, e va decrescendo rapidamente lontano da esso. Osserviamo ora che, secondo la teoria dei quanti, il momento magnetico μ della (10) può prendere solo certi valori discreti, e quindi anche le forze agenti sui diversi atomi del fascetto avranno valori differenti e discreti. Ciò ha per effetto di deviare in modo diverso i vari atomi del fascio, così che questo si dividerà in tanti fasci parziali corrispondenti ciascuno ad un valore di μ. Stern e Gerlach poterono

osservare effettivamente una tale divisione del fascetto e poterono così non solo confermare qualitativamente la teoria quantistica dell'effetto Zeeman, ma anche trovare i valori di μ in ottimo accordo quantitativo con le previsioni teoriche per gli elementi per i quali fu possibile eseguire l'esperienza.

L'EFFETTO MAGNETICO SOPRA LA RISONANZA OTTICA.

L'effetto Zeeman, anche quando si abbiano a disposizione dei campi magnetici di intensità grandissima, è sempre assai piccolo e richiede per la sua osservazione mezzi spettroscopici di elevato potere risolutivo. In campi magnetici di pochi Gauss poi esso diventa talmente piccolo che nessuno dei mezzi di altą risoluzione ora noti sarebbe capace di metterlo in evidenza. Tuttavia è riuscito a R. W. Wood di osservare in modo indiretto effetti Zeeman dovuti a campi anche inferiori ad un Gauss, come per esempio il campo magnetico terrestre; e ciò osservando gli effetti esercitati da un debole campo magnetico sopra la risonanza ottica del mercurio. Le esperienze di Wood possono interpretarsi comodamente col modello classico secondo cui la luce viene emessa da un oscillatore armonico isotropo; noi ci atterremo perciò nella loro descrizione ad una tale rappresentazione.

Se si illumina un bulbo di quarzo contenente del vapore di mercurio con la luce di lunghezza d'onda 2536 A emessa da una lampada a mercurio si constata che tale luce viene diffusa in modo assai intenso dal vapore di mercurio (fenomeno della risonanza ottica). L'interpretazione classica di questo fenomeno è la seguente: L'atomo di mercurio contiene degli oscillatori aventi la frequenza della riga 2536; quando l'atomo si illumina con luce di questa stessa frequenza tali oscillatori si mettono in risonanza e diventano perciò a loro volta centri di emissione di luce della stessa frequenza, la quale costituisce appunto la luce diffusa.

Se supponiamo che la luce incidente sia polarizzata e che il suo vettore elettrico vibri parallelamente all'asse delle z avremo che anche gli oscillatori atomici saranno sollecitati a vibrare in questa stessa direzione e quindi la luce di risonanza emessa da essi avrà anche essa il piano di polarizzazione parallelo all'asse delle z. Ora Wood constatò che effettivamente in qualche caso i risultati erano conformi a questa previsione teorica mentre in altri casi, senza che apparentemente nulla di essenziale fosse cambiato nei suoi dispositivi, le cose andavano in modo diverso. Dopo alcune vane ricerche Wood riuscì finalmente a riconoscere che la causa di questi risultati contraddittori era da ricercarsi nella diversa orientazione dei suoi apparecchi rispetto al campo magnetico terrestre o ai debolissimi campi magnetici dovuti a pezzi in ferro del suo apparecchio; per renderci conto di questo esaminiamo come deve presentarsi il fenomeno della risonanza quando l'atomo risonante si trova in un campo magnetico. Come abbiamo visto a proposito della teoria di Lorentz dell'effetto Zeeman, il campo magnetico ha per effetto di scindere il moto dell'oscillatore in tre moti armonici di frequenze leggermente differenti, uno lineare parallelo al campo e due circolari in senso positivo e negativo attorno al campo. Se ora il vettore elettrico della luce eccitante vibra

parallelamente al campo, di queste tre vibrazioni resterà eccitata soltanto quella lineare e tutto andrà quindi come in assenza di campo; se invece il vettore elettrico della luce vibra perpendicolarmente al campo, resteranno eccitate le due componenti circolari, per modo che da una linea di osservazione perpendicolare al campo la luce apparirà polarizzata rettilineamente, mentre, osservando nella direzione del campo si vedranno le due componenti polarizzate circolarmente, quando i mezzi di risoluzione usati siano sufficienti a separarle, se invece la differenza delle due componenti è più piccola del potere risolutivo, ciò che in pratica accade sempre con campi magnetici piuttosto deboli, le due componenti circolari si sovrapporranno in modo che la luce apparirà completamente depolarizzata.

L'esperienza conferma in modo completo questi risultati teorici sopra l'azione depolarizzante di un campo magnetico, dandoci così un mezzo di riconoscere la presenza di un effetto Zeeman anche quando la sua larghezza sia assai minore della larghezza delle righe spettrali.

Polarizzazione rotatoria magnetica.

Come abbiamo visto nella introduzione, il piano di polarizzazione di un raggio di luce che si propaga in un mezzo trasparente isotropo parallelamente alle linee di forza di un campo magnetico in cui il mezzo si trova immerso, subisce una rotazione attorno alla direzione di propagazione via via che la luce avanza nel mezzo (Effetto Faraday).

L'angolo α di cui rota il piano di polarizzazione può esprimersi per corpi non ferromagnetici con la formula

$$\alpha = C l H$$

dove l è la lunghezza del cammino percorso dalla luce nel campo magnetico, H l'intensità del campo e C una costante (detta costante di Verdet). Tale costante dipende, oltre che dalle varie sostanze, anche dalla lunghezza d'onda; si suole dare ad essa il segno + o —, secondo che la rotazione avviene nel verso della corrente che genera il campo magnetico o in quello opposto. Esprimendo la rotazione in minuti di arco, la costante di Verdet ha per l'acqua e per la luce D del sodio il valore 0,013; per il solfuro di carbonio 0,04.

Possiamo giungere ad una spiegazione teorica di questo fenomeno in base agli stessi principi che ci hanno spiegato l'effetto Zeeman, e cioè in base al teorema di Larmor. Astraendo da ogni considerazione quantitativa, possiamo infatti interpretare il fenomeno al modo seguente. Ricordiamo anzitutto che l'esistenza di un potere rotatorio, sia esso naturale o magnetico, equivale ad una differenza nella velocità di propagazione della luce polarizzata circolarmente in sensi opposti attorno all'asse che presenta il potere rotatorio. Se infatti abbiamo un raggio di luce polarizzata rettilineamente che si propaga parallelamente all'asse, questo può sempre decomporsi in due raggi di eguale ampiezza, polarizzati circolarmente nei due versi opposti. Se ora questi due raggi avessero lo stesso indice di rifrazione essi si troverebbero,

in ogni punto dell'asse, con la stessa differenza di fase, per modo che, interferendo tra di loro, ricostituirebbero di nuovo una vibrazione rettilinea, sempre parallela alla direzione iniziale; invece, se i due raggi polarizzati circolarmente hanno indice di rifrazione diverso, la loro differenza di fase va mutando via via che ci si avanza lungo l'asse, cosicché i due raggi ricostruiscono sempre per interferenza una vibrazione rettilinea, la cui direzione varia però da punto a punto dell'asse; ed in ciò consiste appunto il potere rotatorio.

Per renderci conto del potere rotatorio magnetico, basterà dunque che mostriamo che il campo produce una differenza tra gli indici di rifrazione dei due raggi polarizzati circolarmente. Osserviamo per questo che la dispersione di un corpo dipende dal fatto che l'ampiezza dello spostamento dei suoi elettroni sotto l'azione del campo elettrico della luce, varia con la frequenza di questo; tale variazione è particolarmente rapida quando la frequenza della luce è vicina ad una riga o banda di assorbimento del corpo, poiché in questo caso si produce un fenomeno di risonanza (dispersione anomala). Ora ricordiamo che la perturbazione prodotta da un campo magnetico sul moto di un sistema di elettroni, consiste nell'imprimere a questo un moto rotatorio attorno alla direzione del campo che, almeno nei casi più semplici, può calcolarsi per mezzo del teorema di Larmor. Se quindi riferiamo il moto degli elettroni ad un sistema di assi che roti con la frequenza di Larmor, rispetto ad essi il moto elettronico avverrà come se gli assi fossero fissi e non ci fosse il campo magnetico. Se i nostri elettroni si trovano sotto l'azione di luce di frequenza ν polarizzata circolarmente, la frequenza con cui gira il vettore elettrico rispetto al sistema degli assi rotanti sarà $\nu - \nu_L$ oppure $\nu + \nu_L$, secondo che il senso della polarizzazione rotatoria coincide o è opposto a quello della rotazione di Larmor. Secondo che si verifica l'uno o l'altro di questi casi, la frequenza da cui vengono sollecitati gli elettroni è $\nu \mp \nu_L$, e quindi essi vengono a reagire sopra la luce in modo differente dando luogo alla differenza d'indice di rifrazione della luce polarizzata circolarmente nei due sensi, cioè al potere rotatorio magnetico.

Nel caso delle sostanze paramagnetiche può aversi anche un potere rotatorio magnetico derivante dall'orientamento magnetico delle molecole.

Questa teoria ci permette anche di interpretare un fenomeno scoperto da Macaluso e Corbino nel 1898, consistente in un potere rotatorio magnetico anormalmente intenso e rapidamente variabile con la frequenza che si osserva in vicinanza delle righe di assorbimento di un vapore. Si poté arrivare, in queste condizioni, ad osservare rotazioni magnetiche fino a 700° (Le prime osservazioni di Macaluso e Corbino furono fatte osservando con un reticolo, la luce passata attraverso ad una fiamma di sodio interposta tra due nicol). Questo fenomeno ci appare infatti come una conseguenza della dispersione anomala che si ha in vicinanza di una riga d'assorbimento; essa ha appunto per conseguenza una considerevole differenza di indice di rifrazione per le due frequenze $\nu - \nu_L$ e $\nu + \nu_L$ cioè un forte potere rotatorio.

La luce nei corpi ferromagnetici.

Un altro caso in cui si osservano poteri rotatori magnetici assai forti, benché dovuti a cause assai differenti, è quello in cui si fa passare la luce attraverso ad una laminetta di ferro o di altri corpi ferromagnetici magnetizzata e tanto sottile da essere trasparente. Nel ferro magnetizzato a saturazione si possono osservare in questo modo delle rotazioni del piano di polarizzazione che arrivano fino a 200.000 gradi per cm.

Un altro fenomeno che presenta un intimo legame con quello qui descritto è il fenomeno magneto–ottico di Kerr, che consiste in una alterazione dello stato di polarizzazione della luce per effetto di una riflessione sopra una superficie speculare di ferro intensamente magnetizzato.

Si capisce come questo fenomeno possa presentare una varietà di aspetti assai notevole secondo l'angolo di incidenza, la polarizzazione della luce e la orientazione della forza magnetica; in genere l'effetto consiste nel trasformare in luce ellittica la luce polarizzata rettilineamente. Il caso più semplice si ha studiando la riflessione normale di luce polarizzata rettilineamente sopra uno specchio di ferro magnetizzato perpendicolarmente alla sua superficie. In questo caso la luce riflessa, come hanno mostrato alcune ricerche del Righi, è polarizzata ellitticamente, ed inoltre l'asse maggiore dell'ellisse è rotato rispetto al piano di polarizzazione della luce incidente. Questo fatto è dovuto al diverso indice di rifrazione, ed al diverso assorbimento che ha nel ferro magnetizzato la luce polarizzata circolarmente nei due sensi opposti.

Birifrangenza elettrica e magnetica.

Quando un corpo isotropo viene inserito in un campo elettrico o magnetico esso diventa birifrangente, e si comporta otticamente come un cristallo uniassico, il cui asse ottico abbia la direzione nel campo.

La birifrangenza elettrica fu scoperta da Kerr nel 1875 e si chiama perciò spesso effetto Kerr. Le prime esperienze furono fatte col vetro: una lastra di vetro veniva interposta fra due nicol incrociati, e le venivano applicati due elettrodi in modo da poter produrre in essa un campo elettrico, le cui linee di forza formavano un angolo di 45° coi piani di polarizzazione di entrambi i nicol. In assenza di campo elettrico i due nicol producono l'estinzione della luce; il campo elettrico invece, rendendo birifrangente il vetro permette il passaggio di un po' di luce attraverso al sistema.

In un primo tempo si pensò che il fenomeno della birifrangenza elettrica non fosse sostanzialmente distinto da quello della birifrangenza dovuta ad una compressione, poiché la birifrangenza elettrica veniva interpretata come dovuta alla deformazione del vetro prodotta per elettrostrizione dal campo elettrico. In seguito però si riconobbe che tale interpretazione era errata, poiché fu osservata la birifrangenza elettrica anche nei liquidi e nei gas per i quali naturalmente non può parlarsi di una elettrostrizione anisotropa.

La birifrangenza elettrica può misurarsi per mezzo della differenza tra gli indici di rifrazione n_s ed n_o dei raggi straordinario e ordinario.

Tale differenza è proporzionale al quadrato del campo elettrico, per modo che si può porre

$$n_s - n_o = B\lambda E^2$$

dove E è il campo (in unità elettrostatiche), λ la lunghezza d'onda; B si dice costante dell'effetto Kerr, B dipende dai vari corpi ed anche dalla lunghezza d'onda. Per il solfuro di carbonio si ha $B = 3{,}7 \cdot 10^7$.

Anche la birifrangenza magnetica, scoperta da Cotton, soddisfa alle stesse leggi. La sua costante, per il nitrobenzene ha il valore $2{,}53 \cdot 10^{-12}$.

Secondo Langevin sia la birifrangenza elettrica che quella magnetica sono dovute, nella maggior parte dei casi, alla azione orientatrice del campo elettrico o di quello magnetico sopra le molecole del corpo. La orientazione magnetica delle molecole di sostanze paramagnetiche è determinata dal fatto che tali molecole hanno un momento magnetico il quale tende ad orientarsi parallelamente al campo; d'altra parte l'agitazione termica tende invece a dare alle molecole una distribuzione di orientazione uniforme, per modo che, ad ogni temperatura, viene a stabilirsi un equilibrio statistico tra queste due azioni che ha per conseguenza un addensamento degli assi magnetici nella direzione del campo.

L'azione orientatrice del campo elettrico può essere dovuta a due cause diverse: infatti le molecole di alcune sostanze (per esempio dell'acqua) hanno un momento elettrico, e per queste il meccanismo dell'orientamento elettrico è in tutto analogo a quello dell'orientamento magnetico delle molecole paramagnetiche; ma anche quando le molecole non abbiano un momento elettrico permanente, si può tuttavia in certi casi avere un orientamento elettrico.

Ammettiamo infatti che le molecole del corpo che si considera siano elettricamente anisotrope ed abbiano quindi tre assi principali di polarizzabilità elettrica differente. Se poniamo una tale molecola in un campo elettrico la sua energia verrà allora a dipendere dalla orientazione, e sarà precisamente minima o massima secondo che il campo elettrico è parallelo all'asse di massima o minima polarizzabilità della molecola.

Il campo elettrico tenderebbe perciò a disporre tutte le molecole coll'asse di massima polarizzabilità parallelo a sé; per effetto della agitazione termica si viene anche in questo caso a stabilire un equilibrio statistico, che ha per risultato un addensamento degli assi di massima polarizzabilità nella direzione del campo. Come conseguenza dell'orientamento, qualunque sia la sua causa, la costante dielettrica del corpo viene a dipendere dalla direzione; a questa anisotropia della costante dielettrica corrisponde naturalmente anche una anisotropia dell'indice di rifrazione, cioè una birifrangenza.

La teoria dell'orientamento si presta anche alla interpretazione della birifrangenza elettrica osservata da Block nelle nebbie, e della birifrangenza magnetica delle sospensioni di ferro colloidale, osservata da Maiorana.

Effetto Stark.

Dopo la scoperta di Zeeman che le righe spettrali vengono scisse in componenti da un campo magnetico, si presentava naturale la ricerca di una eventuale scissione delle righe per effetto di un campo elettrico. Ciononostante fu soltanto nel 1913 che riuscì a Stark di mettere in evidenza per la prima volta un tale fenomeno. Ciò è dovuto sostanzialmente alla difficoltà di produrre un intenso campo elettrico in seno ad un gas o vapore che emetta la luce, poiché un gas emittente è quasi sempre anche un conduttore elettrico. Tale difficoltà fu superata a breve distanza di tempo e con metodo differente da Stark e da Lo Surdo.

L'apparecchio di Stark è sostanzialmente un tubo a raggi canale, pieno di idrogeno; immediatamente dietro al catodo bucato si trova un elettrodo secondario. Tra il catodo e questo elettrodo viene stabilita una forte differenza di potenziale la quale, data la brevissima distanza tra i due elettrodi, non provoca la scarica disruptiva. I raggi canale, uscendo dai fori del catodo, vengono a trovarsi nel forte campo elettrico dovuto alla differenza di potenziale tra catodo ed elettrodo secondario, per modo che su di essi può osservarsi la scissione elettrica delle righe spettrali.

L'apparecchio di Lo Surdo consiste invece semplicemente in un tubo ad idrogeno del tipo dei tubi di Plücker, nel quale però la parte prossima al catodo è costituita da un sottile capillare. Ciò ha per effetto di produrre, vicino al catodo, una forte caduta di tensione, ed è appunto in questa che si osserva il fenomeno.

Le ricerche eseguite con questi metodi hanno dimostrato che le righe della serie di Balmer dell'idrogeno si scindono nel campo elettrico in numerose componenti, polarizzate alcune parallelamente altre perpendicolarmente al campo.

L'ordine di grandezza dell'effetto Stark nell'idrogeno è notevolmente più grande di quello dell'effetto Zeeman, infatti con campi elettrici intensi si può ottenere comodamente una scissione delle righe in cui la distanza tra le componenti esterne supera i 20 A.

Al pari dell'effetto Zeeman, anche l'effetto Stark ha avuta una notevole influenza sopra lo sviluppo delle nostre conoscenze sulla struttura dell'atomo; e ciò specialmente perché è stato possibile, per mezzo della teoria di Bohr, rendere conto in modo completo, sia qualitativo, che quantitativo dell'effetto Stark dell'idrogeno.

Il principio generale di tale interpretazione, dovuta a Epstein e Schwarzschild, è il seguente: Un atomo di idrogeno in un campo elettrico esterno è un sistema meccanico costituito da un elettrone mobile sotto l'azione della attrazione Coulombiana verso il nucleo (che può al solito con grande approssimazione considerarsi come fisso) e della forza costante derivante dall'azione del campo elettrico esterno. Il moto di questo sistema può facilmente integrarsi (riferendosi a coordinate paraboliche aventi l'asse nella direzione del campo esterno) e si possono poi applicare ad esso le condizioni

di Sommerfeld per la determinazione degli stati stazionari. Si trova così che un livello energetico che, in assenza di campo, appariva come semplice, viene, sotto l'azione del campo elettrico a spezzarsi in parecchi livelli ravvicinati tra di loro, la cui distanza dal livello originario cresce, in prima approssimazione, in modo proporzionale al campo. Siccome poi le frequenze delle righe spettrali sono proporzionali (per il fattore $1/h$) alle differenze delle energie degli stati stazionari, si avrà che anche le righe verranno a spezzarsi in tante componenti. Il principio di corrispondenza permette poi di valutare l'intensità di tutte queste componenti.

Per renderci conto in modo più intuitivo dell'effetto del campo elettrico sopra lo spettro dell'idrogeno conviene che esaminiamo la perturbazione del moto Kepleriano dell'elettrone, dovuta al campo elettrico esterno. Se non ci fosse il campo esterno l'ellisse Kepleriana conserverebbe posizione invariabile nello spazio (a prescindere dalla lentissima precessione dovuta alla perturbazione relativistica). Il campo elettrico ha per effetto di imprimere all'ellisse un moto relativamente lento periodico; precisamente se consideriamo il secondo fuoco dell'ellisse (cioè quello non occupato dal nucleo) esso si muove descrivendo, in un piano perpendicolare al campo esterno una ellisse armonica con frequenza proporzionale al campo elettrico. Se decomponiamo armonicamente il moto elettronico troviamo allora che le frequenze delle componenti armoniche sono le frequenze di combinazione tra la frequenza fondamentale del moto Kepleriano e la frequenza della perturbazione secolare; ed è appunto a questa combinazione delle due frequenze che corrisponde lo spezzamento delle righe in componenti. (Conviene però osservare che, se non ci fosse la determinazione quantistica delle orbite nel campo esterno, l'effetto Stark dovrebbe presentarsi come un allargamento delle righe, invece che come una scissione in componenti). La fig. 2 dà lo schema delle compo-

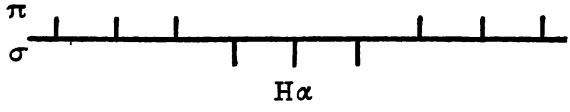


Fig. 2.

nenti in cui si spezza la riga H_α dell'idrogeno. Le righe successive della serie di Balmer si separano in un numero di componenti che va crescendo col numero d'ordine della riga.

Effetto Stark sopra gli spettri degli elementi.

L'azione del campo elettrico sopra lo spettro dell'atomo di idrogeno è notevolmente diversa da quella sopra gli spettri degli altri atomi. Nel caso degli altri atomi l'effetto Stark può consistere sia, come per l'idrogeno, in una decomposizione delle righe in componenti, sia in uno spostamento delle righe dalla posizione che esse occupano in assenza del campo sia infine nell'apparire di nuove righe.. In tutti questi casi però la distanza delle componenti

dalla riga imperturbata (o, nel caso di righe che appaiono sotto l'azione del campo, dalla loro posizione limite per campo nullo) è proporzionale al quadrato dell'intensità del campo e non direttamente proporzionale a questa, come avveniva per l'idrogeno.

La spiegazione di questo comportamento singolare dell'idrogeno rispetto agli altri elementi è da ricercarsi nella circostanza seguente. Se consideriamo l'orbita Kepleriana descritta dall'elettrone dell'idrogeno vediamo subito che essa, tutte le volte che la sua eccentricità è differente da zero, possiede un momento elettrico diverso da zero anche in media. Invece il moto degli elettroni di valenza degli altri atomi può in prima approssimazione descriversi come un moto periodico piano con sovrapposta una precessione di frequenza comparabile con la frequenza del moto periodico, per modo che la media del momento elettrico dell'atomo viene ad essere zero. Osserviamo ora che l'aumento dell'energia di un atomo in un campo elettrico esterno è il prodotto scalare dell'intensità del campo per il momento elettrico dell'atomo. In media tale energia sarà dunque nulla per tutti gli atomi fuorché per l'idrogeno. Ora è appunto a tale energia che è dovuto, in prima approssimazione, l'effetto Stark, e ciò ci spiega dunque il differente comportamento dell'idrogeno e degli altri elementi. A tutto rigore si può osservare che, per effetto della perturbazione relativistica, anche l'orbita dell'idrogeno è animata da un movimento di precessione, siccome però tale movimento è lentissimo si può facilmente riconoscere che il suo effetto diventa trascurabile già per campi elettrici assai piccoli.

Le considerazioni precedenti ci conducono anche a prevedere che l'effetto del campo elettrico debba essere tanto più forte, quanto minore è la velocità di precessione dell'orbita elettronica; ora la frequenza di tale precessione corrisponde alla differenza tra la frequenza del termine spettrale che si considera e la frequenza del termine balmeriano che ad esso corrisponde. Dobbiamo dunque attenderci che l'effetto del campo elettrico sarà tanto maggiore quanto più piccola è la differenza tra i termini dello spettro che si considera e i termini corrispondenti dello spettro dell'idrogeno.

Tale induzione teorica si trova pienamente confermata dall'esperienza. Si vede infatti che l'elio, i cui termini sono assai vicini a quelli dell'idrogeno, presenta un effetto Stark di entità non molto minore di quella dell'idrogeno mentre per esempio le righe del sodio presentano un effetto Stark tanto piccolo che la sua osservazione è riuscita solo recentemente a Ladenburg, con l'uso di mezzi delicatissimi.

Abbiamo detto che, in alcuni casi il campo elettrico può produrre l'apparizione di nuove righe spettrali. Tale fatto fu osservato per la prima volta nello spettro dell'elio dalla Sig.na Brunetti. Per rendercene conto teoricamente; osserviamo come, secondo la teoria di Bohr, le frequenze delle righe di un atomo si calcolino come differenze di termini spettrali; non però a tutte le differenze di termini corrisponde una riga che l'atomo può effettivamente emettere; perché la riga sia emessa effettivamente occorre che nello sviluppo in serie di Fourier del moto dell'elettrone luminoso sia rappresentata, con ampiezza diversa da zero, la componente armonica corrispondente ad essa.

Ora il campo elettrico, perturbando lievemente il moto dell'elettrone luminoso, ne altera lo sviluppo in serie di Fourier, per modo che talune componenti, che nel modo imperturbato avevano ampiezza nulla, vengono a comparire nel moto perturbato. Al comparire di queste componenti armoniche corrisponde appunto il comparire delle nuove righe.

Dobbiamo da ultimo accennare ad una caratteristica manifestazione dell'effetto Stark che consiste nel fatto che le righe emesse da un vapore vengono, allargate o spostate quando si cresce la pressione dell'ambiente in cui si trova il vapore emittente. Secondo Stark tale effetto deve interpretarsi col fatto che gli atomi del corpo emittente, trovandosi nelle vicinanze di altri atomi, vengono ad essere immersi nel campo elettrico generato da questi; e tale campo produce l'effetto Stark sopra le righe emesse. Naturalmente data la variabilità di questi campi elettrici molecolari l'effetto si manifesta come un allargamento delle righe invece che come separazione in componenti. Dobbiamo naturalmente attenderci che la presenza di ioni, che sono circondati da un campo elettrico assai intenso, produca un allargamento alle righe particolarmente notevole; ciò è confermato dal fatto che i maggiori allargamenti si osservano nelle scariche condensate. In particolari condizioni si possono così ottenere allargamenti delle righe della serie di Balmer così grandi che esse arrivano a sovrapporsi tra di loro, dando luogo ad una specie di spettro continuo.

Le righe in cui effetto Stark è più debole che nell'idrogeno presentano anche un effetto di pressione più piccolo.

N° 42.

In this short paper Fermi tries to introduce in the frame of wave mechanics the radiation reaction on an emitting atom. The procedure he employs is clever but, admittedly, rather arbitrary. Such endeavours as this where very soon outdated by Dirac's radiation theory, which appeared almost at the very time of the writing of this paper (« Proc. Roy. Soc. », *114*, 243 (1927)) and to which Fermi later brought some noteworthy contributions (see papers N° 50, 66, 67).

E. PERSICO.

42.

SUL MECCANISMO DELL'EMISSIONE NELLA MECCANICA ONDULATORIA

« Rend. Lincei », *5*, 795–800 (1927) (*).

Lo scopo di questo lavoro è lo studio del meccanismo dell'emissione della luce nella meccanica ondulatoria; tale studio ci porterà in particolare alla determinazione della larghezza naturale delle righe di emissione e della loro forma.

È noto come, nella teoria di Schroedinger (1) tutte le volte che in un atomo si trovano ad essere eccitati contemporaneamente due stati quantici i ed l il momento elettrico dell'atomo contiene una componente variabile col tempo con la frequenza $(E_i - E_l)/h$; secondo la teoria elettro-magnetica classica, questa variazione del momento elettrico ha per conseguenza una irradiazione di luce avente la stessa frequenza. Noi faremo vedere in questo lavoro come la reazione della radiazione emessa abbia per effetto di alterare le intensità di eccitazione dei due stati quantici, in senso tale che, trascorso un certo tempo, resta eccitato soltanto lo stato di energia più piccola; ed allora si arresta anche il processo dell'emissione. Cosicché il meccanismo di un salto quantico può descriversi al modo seguente. Supponiamo che, inizialmente, sia eccitato, nell'atomo che si considera, soltanto uno stato quantico di energia E_i. In queste condizioni il momento elettrico dell'atomo è costante e quindi l'atomo non può irradiare energia. Supponiamo ora che una piccola perturbazione esterna produca una piccola eccitazione di un altro stato di energia E_l minore di E_i. Comincerà allora subito una debole irradiazione con la frequenza $(E_i - E_l)/h$; e la reazione di questa irradiazione avrà per effetto di aumentare l'intensità di eccitazione dello stato l ai danni di quella dello stato i. Il processo proseguirà finché l'atomo non è passato completamente dallo stato i nello stato l.

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 1° maggio 1927.

(1) E. SCHROEDINGER, « Ann. d. Phys. », *79*, 361, 489, 734 (1926); *80*, 437 (1926); *81*, 109 (1926).

Indichiamo con ψ lo scalare di campo della teoria di Schroedinger, e con $\overline{\psi}$ il suo complesso coniugato. Secondo Schroedinger la densità elettrica sarà allora espressa da

$$e\psi\overline{\psi} \tag{1}$$

essendo e la carica elettronica, ed avendo normalizzato ψ in modo che sia

$$\int_\tau \psi\overline{\psi}\, d\tau = 1 . \tag{2}$$

Il momento elettrico del sistema resterà allora espresso da

$$p = e\int_\tau r\,\psi\overline{\psi}\, d\tau \tag{3}$$

dove con r si è indicato il raggio vettore dell'elemento di volume $d\tau$.

Se il potenziale V_0 del sistema è indipendente dal tempo l'equazione di Schroedinger

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V_0\,\psi - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \tag{4}$$

ammetterà come soluzione generale una combinazione lineare a coefficienti costanti di soluzioni fondamentali del tipo

$$u_k \exp(2\pi i \nu_k t) \quad ; \quad \nu_k = E_k/h \tag{5}$$

dove le u_k non dipendono da t e sono soluzioni dell'equazione

$$\Delta u_k + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - V_0)\, u_k = 0 \tag{6}$$

soddisfacenti alle condizioni di normalizzazione

$$\int u_k^2\, d\tau = 1 .$$

Le E_k sono gli autovalori della (6). In questo caso particolare ψ prenderà dunque la forma

$$\varphi = \Sigma \lambda_k u_k \exp(2\pi i \nu_k t) \quad ; \quad \Sigma \lambda_k \overline{\lambda}_k = 1 \tag{7}$$

essendo le λ dei parametri costanti. Il momento elettrico (3) prenderà con ciò l'espressione

$$p = e\,\Sigma \overline{\lambda}_k \lambda_s\, r_{ks} \exp 2\pi i (\nu_k - \nu_s) t \tag{8}$$

dove con r_{ks} si sono indicati i vettori

$$r_{ks} = \int r u_k u_s\, d\tau . \tag{9}$$

Di qui si riconosce in particolare che se tutte le λ, ad eccezione di una, si annullano, il momento elettrico diventa costante e quindi non si ha

irradiazione. Nel caso generale esso risulta invece somma di funzioni sinusoidali del tempo aventi le frequenze $\nu_k - \nu_r$; e questa variazione di p dà luogo alla emissione di luce avente le stesse frequenze, la cui intensità è espressa, conformemente alla elettrodinamica classica, da

$$2\,\ddot{p}^2/3\,c^3. \tag{10}$$

Nelle considerazioni fin qui svolte abbiamo trascurata la reazione della radiazione emessa; per tener conto anche di questa, noi vogliamo ammettere che essa, conformemente alla elettrodinamica classica, sia rappresentata da una forza

$$\frac{2}{3}\frac{e}{c^3}\dddot{p}. \tag{11}$$

Per poter introdurre nella equazione di Schroedinger la considerazione di questa forza dobbiamo naturalmente rappresentarla come derivante da un potenziale, il quale risulta evidentemente

$$V = -\frac{2}{3}\frac{e}{c^3}\,r\cdot\dddot{p} = \frac{16\,\pi^3\,i}{3}\frac{e^2}{c^3}\sum_{ks}(r\cdot r_{ks})(\nu_k-\nu_s)^3\exp 2\pi i(\nu_k-\nu_s)\,t. \tag{12}$$

Per tener conto della reazione di radiazione dovremo dunque nella (4) aggiungere V al potenziale V_0. Questa aggiunta ha per effetto che, pur potendosi sempre scrivere ψ sotto la forma (7), le λ cessano di essere delle costanti e vengono a variare lentamente col tempo. Per determinare come avviene una tale variazione[2], sostituiamo nella (4) al posto di ψ l'espressione (7), e al posto di V_0, $V_0 + V$. Ricordando le (6) troviamo

$$\Sigma\,\dot{\lambda}_k u_k \exp 2\pi i\nu_k t = \frac{2\pi i}{h}V\sum_s \lambda_s u_s \exp 2\pi i\nu_s t. \tag{13}$$

Moltiplicando i due membri di questa equazione per $u_k\,d\tau$ ed integrando a tutto lo spazio, si trova, tenendo presente che le u_k sono un sistema di funzioni ortogonali

$$\dot{\lambda}_k = \frac{2\pi i}{h}\sum_s \lambda_s \exp[2\pi i(\nu_s-\nu_k)\,t]\int V u_k u_s\,d\tau. \tag{14}$$

Ponendo al posto di V la sua espressione (12) ricaviamo

$$\dot{\lambda}_k = -\frac{32\,\pi^4}{3}\frac{e^2}{c^3 h}\sum_{\alpha\beta s}\lambda_\alpha\bar{\lambda}_\beta\lambda_s(\nu_\alpha-\nu_\beta)^3\,r_{\alpha\beta}\cdot r_{sk}\exp 2\pi i(\nu_\alpha-\nu_\beta+\nu_s-\nu_k)\,t. \tag{15}$$

Una perturbazione secolare dei valori delle λ è evidentemente data soltanto dai termini del secondo membro, per i quali $\alpha \neq \beta$ e per i quali il fattore esponenziale si riduce a una costante, cioè ai termini per cui $\nu_\alpha - \nu_\beta + \nu_s - \nu_k = 0$. Se, come vogliamo ammettere, non esistono relazioni

(2) Certamente questo procedimento per l'applicazione alla meccanica quantistica della nozione classica di reazione di radiazione è alquanto arbitrario; esso resta tuttavia in buona parte giustificato dai risultati a cui conduce.

razionali tra le ν_i, questa ultima equazione equivale a porre $\alpha = k$, $\beta = s$, e la (15) si scrive dunque, tenendo conto delle sole variazioni secolari

$$\dot{\lambda}_k = -\frac{32\pi^4}{3}\frac{e^2}{c^3 h}\sum_s \lambda_k \lambda_s \bar{\lambda}_s (\nu_k - \nu_s)^3 r_{ks}^2 . \tag{16}$$

Il caso per noi più interessante è quello che corrisponde all'emissione di una sola riga spettrale, cioè quello in cui tutte le λ, ad eccezione di due sole, per esempio λ_1 e λ_2, si annullano. In questo caso, indicando con A la costante reale

$$A = \frac{32\pi^4}{3}\frac{e^2}{c^3 h}(\nu_2 - \nu_1)^3 r_{12}^2 \tag{17}$$

le (17) e le equazioni che si deducono da esse cambiando i in $-i$ ci danno

$$\dot{\lambda}_1 = A\lambda_1 \lambda_2 \bar{\lambda}_2 \quad ; \quad \dot{\lambda}_2 = -A\lambda_2 \lambda_1 \bar{\lambda}_1 \tag{18}$$

$$\dot{\bar{\lambda}}_1 = A\bar{\lambda}_1 \lambda_2 \bar{\lambda}_2 \quad ; \quad \dot{\bar{\lambda}}_2 = -A\bar{\lambda}_2 \lambda_1 \bar{\lambda}_1 . \tag{19}$$

Da esse si deduce subito l'integrale primo $\lambda_1 \bar{\lambda}_1 + \lambda_2 \bar{\lambda}_2 = \text{cost}$; in virtù della seconda delle (7) la costante deve prendere il valore 1, in modo che si ha

$$\lambda_1 \bar{\lambda}_1 + \lambda_2 \bar{\lambda}_2 = 1 . \tag{20}$$

Dalle (18) (19) si deduce poi facilmente che gli argomenti dei complessi λ_1, λ_2 non variano col tempo e che, per i loro moduli, vale l'equazione

$$\frac{d}{dt}|\lambda_1|^2 = 2A|\lambda_1|^2(1 - |\lambda_2|^2)$$

da cui si deduce

$$2At = \int \frac{d|\lambda_1|^2}{|\lambda_1|^2(1-|\lambda_1|^2)} = \log \frac{|\lambda_1|^2}{1-|\lambda_1|^2} + \text{cost}. \tag{21}$$

Scegliendo l'origine dei tempi in modo che la costante di integrazione risulti zero, e ricordando la (21) si trova allora

$$|\lambda_1|^2 = \frac{e^{2At}}{e^{2At}+1} \quad ; \quad |\lambda_2|^2 = \frac{1}{e^{2At}+1} \tag{22}$$

da cui si deduce subito

$$|\lambda_1 \lambda_2| = 1/2 \cosh At . \tag{23}$$

Se nelle (22) si pone $t = -\infty$, si trova $\lambda_2 = 1$, $\lambda_1 = 0$; ponendo invece $t = +\infty$ si ha $\lambda_2 = 0$, $\lambda_1 = 1$. Si vede cioè che, come avevamo annunziato, l'effetto della reazione di radiazione è tale da far passare l'atomo dallo stato quantico 2 allo stato 1; queste considerazioni precisano dunque il meccanismo del salto quantico.

Per maggiore semplicità vogliamo ora ammettere che, all'istante iniziale, le λ siano reali; allora, per quanto si è detto, esse resteranno reali durante

tutto il processo; l'espressione (8) per la componente del momento elettrico corrispondente alla emissione diventerà allora

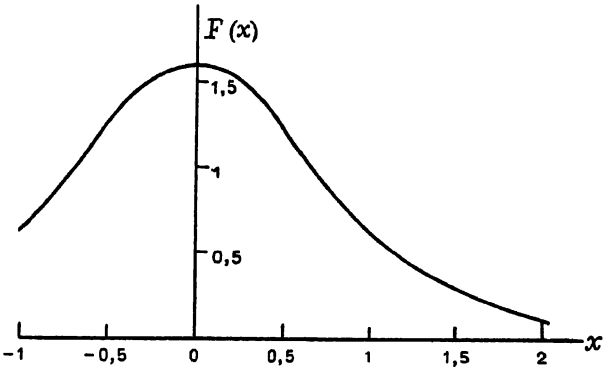
$$p_{12} = e r_{12} \frac{\cos 2\pi (\nu_2 - \nu_1) t}{\cosh A t}. \tag{24}$$

Siamo ora in grado di calcolare la larghezza e la forma delle righe di emissione. Per far questo basta infatti che sviluppiamo l'espressione precedente del momento elettrico, per mezzo di un integrale di Fourier, nelle sue componenti armoniche. Si trova subito

$$\left.\begin{aligned} p_{12} &= 2 e r_{12} \int_0^\infty d\nu \cos 2\pi\nu t \int_0^\infty \frac{\cos 2\pi (\nu_2 - \nu_1 - \nu) t + \cos 2\pi (\nu_2 - \nu_1 + \nu) t}{\cosh A t}\, dt \\ &= \frac{2 e r_{12}}{A} \int_0^\infty d\nu \cos 2\pi\nu t \left\{ F\left[\frac{2\pi (\nu_2 - \nu_1 - \nu)}{A}\right] + F\left[\frac{2\pi (\nu_2 - \nu_1 + \nu)}{A}\right] \right\} \end{aligned}\right. \tag{25}$$

dove, con $F(\omega)$ si è indicata la funzione

$$F(\omega) = \int_0^\infty \frac{\cos \omega x}{\cosh x}\, dx. \tag{26}$$



La $F(\omega)$ è rappresentata nel grafico annesso; abbiamo poi calcolato numericamente i seguenti valori:

$$F(0) = 1.57 = \pi/2 \quad ; \quad F(0.2) = 1.50 \quad ; \quad F(0.5) = 1.18 \quad ; \quad F(1) = 0.62 \quad ;$$
$$F(2) = 0.12 \quad ; \quad F(3) = 0.02 \quad ; \quad F(0.56) = \pi/2\sqrt{2}.$$

Notiamo in particolare che la $F(\omega)$ prende valori assai piccoli per valori assoluti dell'argomento un po' grandi. In conseguenza di ciò la (25) può scriversi con grande approssimazione

$$p_{12} = \frac{2 e r_{12}}{A} \int_0^\infty F\left(\frac{2\pi\Delta\nu}{A}\right) \cos 2\pi\nu t\, d\nu \tag{27}$$

dove con $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 - \nu$ si è indicata la distanza tra la frequenza che si considera ed il centro della riga di emissione. La intensità della riga di emissione a distanza $\Delta\nu$ dal suo centro risulta dunque proporzionale

$$F^2\left(\frac{2\pi\Delta\nu}{A}\right).$$

Questo risultato ci definisce la forma della riga. Se definiamo la larghezza della riga come il doppio di quella distanza dal suo centro per cui la intensità si riduce a metà si trova che tale larghezza è espressa da

$$\delta\nu = \frac{0.56}{\pi} A = 0.18\, A. \tag{28}$$

Naturalmente nelle effettive righe spettrali, oltre al loro allargamento naturale dovuto alla causa considerata in questo lavoro, deve tenersi conto dell'allargamento dovuto all'effetto Doppler e alla pressione. Tali effetti producono anzi in generale allargamenti delle righe assai maggiori della loro larghezza naturale, così che una misura diretta di questa per le righe di emissione si presenta praticamente, impossibile, ed il suo valore può soltanto dedursi indirettamente da una misura della costante A.

Dalla teoria della dispersione di Schroedinger si può dedurre

$$r_{12}^2 = \frac{h}{8\pi^2 m} \frac{D}{\nu_2 - \nu_1}$$

dove D è il numero degli elettroni di dispersione per ogni atomo, il quale può, come è noto, dedursi da una misura di dispersione anomala [3] e risulta in genere dell'ordine di grandezza dell'unità. Sostituendo questo valore in (17) si trova il valore di A che, sostituito a sua volta in (28) ci dà per la larghezza della riga il valore

$$\delta\nu = 0.18 \cdot \frac{4\pi^2}{3} \frac{e}{c^3 m} D\,(\nu_2 - \nu_1)^2 \quad ; \quad \delta\lambda = 6.7 \cdot 10^{-5}\, D \text{ Ång.}$$

Per esempio per la riga D_2 del Na si ha $D = 2/3$; si trova dunque $\delta\lambda = 4.5 \cdot 10^{-5}$ Å.

(3) Il valore di D può anche dedursi, per le righe D del sodio, dal lavoro di MINKOWSKI « Zs. f. Phys. », 36, 839 (1926), sulla larghezza delle righe di assorbimento.

N° 43–48.

After Fermi had developed the statistics of a gas of particles obeying the Pauli exclusion principle, he thought of applying this method to the completely degenerate state of the electrons in an atom, pointing out that the number of electrons being but moderately large, the results cannot be expected to attain high accuracy. Already the discussion at the Como conference quoted at N° 30, 31 foreshadows this type of thought, which matured in the fall of 1927. A differential equation for the average potential as a function of distance can then be readily established. The solution satisfying the appropriate boundary conditions cannot be expressed in closed form and Fermi solved it numerically with a small and primitive hand calculator. This numerical work took him probably a week. E. Majorana who was a lightning-fast calculator and a very skeptical man decided to check the numerical work. He did this by transforming the equation into a Riccati equation and solving the latter numerically. The result agreed exactly with the one obtained by Fermi. In the present paper Fermi gives a graph expressing the result of numerical calculations. He also shows that the total ionization potential of the atom can be found without integrating the differential equation, and results proportional to $Z^{7/3}$.

Fermi was unaware that essentially identical conclusions had previously been reached by Thomas [1]. Thomas' paper was presented at the Cambridge Philosophical Society on November 6, 1926 while Fermi's note was presented at the meeting of December 4, 1927 of the Accademia dei Lincei. Thus Thomas' work antedates Fermi's by approximately a year. Fermi became acquainted with Thomas' paper only late in 1928, when it was pointed out to him by one (now unidentified) of the foreign theoreticians visiting Rome. This fact explains why no reference to Thomas' work is found even in the subsequent papers.

This statistical model, now generally designated as the Thomas–Fermi model, proved of great usefulness in evaluating various properties of atoms, in particular calculating approximate one-electron eigenfunctions, whenever great accuracy can be sacrificed in favor of simplicity and ease of calculation. Among other important applications, one may mention its use in the theory of the stopping power of matter for fast charged particles as developed by Bloch, Bethe and others.

Fermi made the first applications of this method and some more were made at the time by his associates. They are described in the following papers.

In N° 44 the author calculates the average number of electrons with given value of the angular momentum as a function of atomic number. The theoretical curves are compared with the experimental data. The theory predicts fairly accurately the values of Z at which orbits with angular momentum 0, 1, 2 and 3 begin to be occupied and hence the beginning of the 4 *f* rare earth series. Much later when Fermi was at Columbia University the same method was used by M. G. Mayer [2] to predict the beginning of the 5 *f* series.

In paper N° 45 the statistical potential is used to calculate the Rydberg correction for the S levels of all elements which can be deduced from an approximate solution of the Schroedinger equation for an S electron of zero energy. The experimental values fluctuate closely about the theoretical curve.

Paper N° 46 is a short note summarizing the results described at length in N° 44. Papers N° 47 and 48 are slightly variant German versions of papers N° 43, 44 and 45.

F. RASETTI.

(1) L. H. THOMAS, « Proc. Cambridge Phil. Soc. », *23*, 542 (1927).
(2) M. G. MAYER, « Phys. Rev. », *60*, 184 (1941).

43.

UN METODO STATISTICO PER LA DETERMINAZIONE DI ALCUNE PROPRIETÀ DELL'ATOMO

« Rend. Lincei », *6*, 602–607 (1927) (*).

Lo scopo del presente lavoro è quello di mostrare alcuni dei risultati sopra la distribuzione degli elettroni in un atomo pesante che si possono ottenere trattando tali elettroni, dato il loro considerevole numero, con un metodo statistico; ossia, in altre parole, considerandoli come un gas di elettroni che circonda il nucleo.

Naturalmente questo gas di elettroni viene a trovarsi in condizioni di degenerazione completa, per modo che ad esso non può applicarsi la statistica classica; si deve invece usare la forma di statistica proposta dall'autore [3] e basata sopra l'applicazione del principio di esclusione di Pauli alla teoria dei gas. Ciò ha per effetto che l'energia cinetica degli elettroni nelle condizioni in cui essi vengono a trovarsi nell'interno dell'atomo risulta effettivamente molto maggiore di quanto essa dovrebbe essere secondo il principio dell'equipartizione dell'energia e praticamente indipendente dalla temperatura, almeno finché questa non oltrepassa certi limiti.

In questa Nota noi mostreremo anzitutto come si possa calcolare statisticamente la distribuzione degli elettroni attorno al nucleo; e in base ad essa calcoleremo poi l'energia necessaria a ionizzare completamente l'atomo, cioè a strappargli tutti gli elettroni. Il calcolo della distribuzione degli elettroni attorno al nucleo permette inoltre di determinare l'andamento del potenziale alle varie distanze dal nucleo e quindi di conoscere il campo elettrico in cui vengono a trovarsi gli elettroni dell'atomo. Spero di poter in un prossimo lavoro mostrare l'applicazione di ciò al calcolo approssimato delle energie di legame dei singoli elettroni e ad alcune questioni relative alla struttura del sistema periodico degli elementi.

Per determinare la distribuzione degli elettroni dobbiamo anzitutto cercare la relazione tra la loro densità e il potenziale elettrico in ogni punto. Se V è il potenziale, l'energia di un elettrone sarà $-eV$ e quindi, secondo la statistica classica, la densità degli elettroni dovrebbe risultare proporzionale a $e^{eV/kT}$. Invece, secondo la nuova statistica, la relazione tra la densità e la temperatura è la seguente:

$$(1) \qquad n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} F\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right)$$

(*) Presentata nella seduta del 4 dicembre 1927 dal Socio O. M. Corbino.

(3) E. FERMI, « Zs. f. Phys. », *36*, 902 (1926).

dove α è costante per tutto il gas; la funzione F nel nostro caso (degenerazione completa) ha l'espressione asintotica

$$F(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2}. \tag{2}$$

Si trova dunque per il caso nostro

$$n = \frac{2^{7/2} \pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} v^{3/2} \tag{3}$$

dove

$$v = V + \frac{kT}{e} \log \alpha \tag{4}$$

rappresenta, a meno di una costante additiva, il potenziale. Osserviamo ora che siccome nel caso nostro si tratta di un gas di elettroni, bisogna tener conto del fatto [4], che il peso statistico degli elettroni è 2 (corrispondentemente alle due possibilità di orientazione dell'elettrone rotante); e quindi per la densità degli elettroni si deve, in realtà, prendere un valore eguale al doppio del valore (3); si ha cioè:

$$n = \frac{2^{9/2} \pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} v^{3/2}. \tag{5}$$

Se valesse nel nostro caso la statistica classica, si avrebbe l'energia cinetica media degli elettroni $= \frac{3}{2} kT$. Invece secondo la nuova statistica essa risulta data da

$$L = \frac{3}{2} kT G\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right) / F\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right)$$

dove G rappresenta una funzione che, nel caso della degenerazione completa, prende l'espressione asintotica

$$G(A) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log A)^{5/2}.$$

Si trova dunque per il nostro caso

$$L = \frac{3}{5} ev. \tag{6}$$

Osserviamo ora che la densità elettrica in un punto risulta evidentemente data da $-ne$ e quindi il potenziale v soddisfa all'equazione

$$\Delta v = 4\pi ne = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} v^{3/2}. \tag{7}$$

Nel caso nostro esso sarà poi evidentemente funzione soltanto della distanza r dal nucleo; la (7) può scriversi perciò

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv}{dr} = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} v^{3/2}. \tag{8}$$

(4) W. PAULI, «Zs. f. Phys.», *41*, 81 (1927).

Se con Z indichiamo il numero atomico del nostro atomo si avrà poi evidentemente

$$\lim_{r=0} rv = Ze \tag{9}$$

$$\int n d\tau = 4\pi \int_0^\infty r^2 n dr = Z \qquad (d\tau = \text{elemento di volume}).$$

Quest'ultima equazione, tenendo presente (5), può scriversi:

$$\frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} \int_0^\infty v^{3/2} r^2 dr = Ze. \tag{10}$$

Il potenziale v si otterrà dunque cercando una funzione che soddisfi all'equazione (8) con le due condizioni (9) e (10).

Per semplificare la ricerca di v cambiamo le variabili r, v ,in altre due x, ψ ad esse proporzionali ponendo

$$r = \mu x \quad , \quad v = \gamma\psi \tag{11}$$

dove si ha

$$\mu = \frac{3^{2/3} h^2}{2^{13/3} \pi^{4/3} m e^2 Z^{1/3}} \quad , \quad \gamma = \frac{2^{13/3} \pi^{4/3} m Z^{4/3} e^3}{3^{2/3} h^2} . \tag{12}$$

Le equazioni (8), (9) e (10) diventano allora

$$\begin{cases} \psi'' + \frac{2}{x}\psi' = \psi^{3/2} \\ \lim_{x=0} x\psi = 1 \\ \int_0^\infty \psi^{3/2} x^2 dx = 1 . \end{cases} \tag{13}$$

Queste equazioni si semplificano ulteriormente ponendo

$$\varphi = x\psi. \tag{14}$$

Esse diventano infatti

$$\begin{cases} \varphi'' = \varphi^{3/2}/\sqrt{x} \\ \varphi(0) = 1 \\ \int_0^\infty \varphi^{3/2} \sqrt{x}\, dx = 1 . \end{cases} \tag{15}$$

È facile vedere che l'ultima condizione resta senz'altro verificata se φ si annulla per $x = \infty$. Resta dunque da cercare una soluzione della prima delle (15) con le condizioni ai limiti $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$.

Non essendomi riuscito di trovare l'integrale generale della prima delle (15), l'ho risolta numericamente. Il grafico della figura 1 rappresenta $\varphi(x)$; per x prossimo a zero si ha

$$\varphi(x) = 1 - 1.58\,x + \frac{4}{3}\,x^{3/2} + \cdots \tag{16}$$

Resta così risolto il problema della determinazione del potenziale elettrico dell'atomo a una data distanza dal nucleo. Esso risulta dato da

$$v = \gamma\frac{\varphi(x)}{x} = \frac{\gamma\mu}{r}\varphi(x) = \frac{Ze}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{17}$$

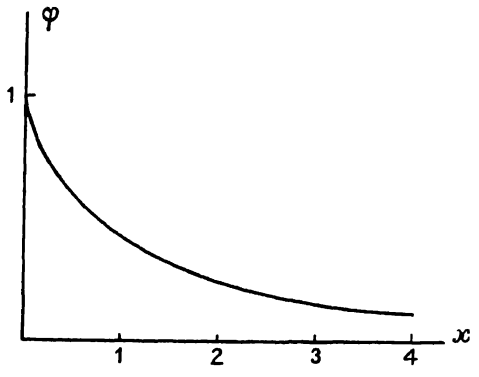


Fig. 1.

Si può dunque dire che il potenziale in ogni punto è uguale a quello prodotto da una carica efficace

$$Ze\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right).$$

Passiamo ora a calcolare l'energia totale dell'atomo; questa dovrebbe calcolarsi come somma dell'energia cinetica di tutti gli elettroni e dell'energia potenziale del nucleo e degli elettroni. È più semplice però tener presente che in un atomo l'energia totale è eguale, salvo il segno, all'energia cinetica (ciò che del resto nel nostro caso può verificarsi con un facile calcolo). Si ha dunque

$$W = -\int L\,n d\tau$$

e tenendo presenti (5) (6) (11) (12) (14) si trova

$$W = -\frac{3}{5}\int_0^\infty r^2\,nv\,dr = -\frac{2^{13/3}\,3^{1/3}\,\pi^{4/3}\,me^4\,Z^{7/3}}{5\,h^2}\int_0^\infty \frac{\varphi^{5/2}}{\sqrt{x}}\,dx.$$

L'ultimo integrale può valutarsi tenendo presente che φ soddisfa alle (15) e a (16); si trova

$$\int_0^\infty \frac{\varphi^{5/2}}{\sqrt{x}}\,dx = -\frac{5}{7}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{5}{7}\,1.58$$

e quindi si ha

$$W = -1.58 \frac{2^{13/3} 3^{1/3} \pi^{4/3} me^4 Z^{7/3}}{7 h^2} = -1.58 \frac{2^{1/3} 3^{1/3}}{7 \pi^{2/3}} Rh Z^{7/3}$$

cioè

$$W = -1.54 Rh Z^{7/3} \tag{18}$$

dove con R si è indicato il numero di Rydberg, per modo che $-Rh$ è l'energia dello stato fondamentale dell'idrogeno.

La (18) ci dà l'energia necessaria per strappare da un atomo tutti i suoi elettroni. Naturalmente, dati i criteri statistici da cui essa è stata dedotta, essa comincia ad esser valida soltanto per valori considerevoli di Z; troviamo infatti che per l'idrogeno la (18) dà $W = -1.54 Rh$, mentre si ha in realtà $W = -Rh$; la divergenza è dunque del 54 %. Per l'elio l'energia per produrre la ionizzazione completa è eguale evidentemente alla somma delle energie di ionizzazione dell'He e dell'He^+; si ha cioè

$$-W = (1.8 + 4) Rh = 5.8 Rh$$

dalla teoria risulta invece $1.54 \cdot 2^{7/3} Rh = 7.8 Rh$; la divergenza si riduce dunque per questo caso al 35 %. Per gli elementi immediatamente successivi all'elio (Li , Be , B , C), la quasi totalità dell'energia atomica è dovuta ai due soli elettroni K (nel carbonio circa l'86 %) e quindi il metodo statistico deve certamente dare ancora delle considerevoli divergenze. Per il C si trova infatti ancora una divergenza prossima al 34 %.

È da attendersi invece che per elementi di peso atomico considerevole le differenze tra la teoria statistica e i dati empirici vengano molto a ridursi; disgraziatamente mancano dati per un confronto preciso e si può basarsi soltanto sopra una grossolana valutazione dei numeri di schermo per le varie orbite; tale valutazione mostra tuttavia un accordo assai migliore.

N° 44.

For the introduction to this paper see N° 43.

44.

SULLA DEDUZIONE STATISTICA DI ALCUNE PROPRIETÀ DELL'ATOMO. APPLICAZIONE ALLA TEORIA DEL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

« Rend. Lincei », 7, 342-346 (1928) (*).

In una Nota pubblicata recentemente in questi « Rendiconti » ebbi occasione di mostrare come si potessero ottenere dei risultati di media sopra la distribuzione degli elettroni attorno al nucleo di un atomo pesante considerando che gli elettroni formino attorno al nucleo una specie di atmosfera gassosa per il cui calcolo possono applicarsi delle considerazioni statistiche; data la densità considerevole di questo gas di elettroni, esso si trova alle temperature ordinarie in condizioni di degenerazione completa. Lo scopo di questa seconda Nota è di mostrare l'applicazione del metodo statistico alla teoria del sistema periodico degli elementi.

La teoria elettronica del sistema periodico si basa, come è noto, sopra la classificazione in gruppi degli elettroni atomici dovuta a Bohr (1) e Stoner (2) e sul principio di esclusione di Pauli. Un elettrone viene classificato mediante i suoi due numeri quantici totale e azimutale n e k; n può prendere tutti i valori interi da 1 a ∞, k, secondo la classificazione originaria di Bohr prende i valori interi da 1 ad n, secondo la nuova meccanica i valori da 0 ad $n - 1$. È noto d'altra parte che i risultati della nuova meccanica possono, in prima approssimazione, ottenersi per mezzo della teoria quantica ordinaria purché al numero k si attribuiscano invece che i valori interi $0, 1, 2, \cdots, n - 1$, i valori precedenti aumentati di $1/2$.

Siccome nel presente lavoro noi ci serviremo dei metodi della vecchia teoria dei quanti, noi prenderemo dunque per k i valori $1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \cdots$, corrispondenti agli elettroni $s, p, d, f, \cdots$. Dal principio di esclusione, segue poi che in un atomo può aversi al massimo un elettrone per ogni stato

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta dell'8 gennaio 1928.

(1) N. BOHR, « Zs. f. Phys. », *9*, 1 (1922).

(2) E. C. STONER, « Phil. Mag. », *48*, 719 (1924).

quantico completamente definito. Ora si trova che fissati n e k esistono $4k$ stati quantici completamente definiti che hanno n e k come quanti totale e azimutale e quindi in un atomo si possono avere al massimo $4k$ elettroni n_k.

Nello stato fondamentale dell'atomo i suoi Z elettroni (Z = numero atomico) occuperanno gli Z posti liberi di minore energia. Ora, se il movimento di ogni elettrone avvenisse sotto l'azione di una unica carica elettrica concentrata nel nucleo, come nel caso dell'idrogeno, l'energia dipenderebbe soltanto, a meno delle piccole correzioni dovute alla relatività e all'elettrone rotante, dal numero quantico totale n. In realtà il moto di ogni elettrone ha luogo invece sotto l'azione della carica nucleare Ze ridotta dall'azione di schermo degli elettroni circostanti al nucleo. Per modo che l'elettrone può considerarsi soggetto all'azione di una carica efficace Z_{eff} che varia con la distanza r dell'elettrone dal nucleo e precisamente decresce da Ze ad e quando r cresce da o ad ∞. Ciò ha per effetto che, a parità di n, gli elettroni che hanno k più piccolo (le cui orbite hanno maggiore eccentricità e penetrano quindi nell'interno dell'atomo fino a minore distanza dal nucleo) vengono a trovarsi soggetti a una carica efficace più grande e quindi hanno energie di legame maggiori.

Avviene anzi spesso che gli elettroni aventi k grande sono legati meno fortemente di elettroni aventi n più grande ma k più piccolo. Questo fatto ha conseguenze importanti sopra la struttura del sistema periodico; esso infatti permette di rendere conto qualitativamente del fatto che nella successione degli elementi alcuni gruppi elettronici corrispondenti a valori elevati di k vengono occupati dopo altri gruppi aventi n più grande e k più piccolo. Così, per esempio, i 14 posti $4f$ ($n = 4$, $k = 7/2$) vengono occupati successivamente negli elementi con numeri atomici da 58 a 71 costituenti il gruppo delle terre rare; e in questi elementi si hanno già occupati i posti s aventi $n = 6$. Allo stesso modo i posti $3d$ ($n = 3$, $k = 5/2$) cominciano ad essere occupati nello Scandio (Z = 21) quando già sono occupati i posti $4s$. A queste circostanze sono legate, come è noto, le varie particolarità che si riscontrano nel sistema periodico.

Per la previsione precisa di queste particolarità sarebbe necessario conoscere il modo di variare della carica efficace alle varie distanze dal nucleo; ora, la teoria statistica svolta nella Nota precedente, ci ha permesso di risolvere, almeno in via di approssimazione, questo problema. Vogliamo ora vedere come si possano applicare quei risultati al calcolo della formazione dei diversi gruppi elettronici nell'atomo. La via più diretta per la risoluzione di questo problema sarebbe quella di calcolare l'energia delle varie orbite elettroniche nel campo di forza dovuto all'azione del nucleo e degli altri elettroni dell'atomo. Siccome però questo studio conduce a difficoltà considerevoli, ho preferito procedere per un'altra via, che, pur conducendo a risultati meno completi, permette tuttavia di raggiungere più rapidamente lo scopo. Nella Nota precedente è stata calcolata la distribuzione statistica degli elettroni alle varie distanze dal nucleo; è facile anche calcolare, in base alla teoria della degenerazione dei gas, la distribuzione delle velocità degli elettroni stessi e quindi si può dedurre quanti elettroni hanno una determinata quantità di moto areale, ossia un dato quanto azimutale k.

Dai risultati della Nota precedente, usando le stesse notazioni, risulta che la densità n degli elettroni a distanza r dal nucleo è

$$(1) \qquad n = \frac{2^{9/2}\,\pi m^{3/2}\,e^{3/2}}{3h^3}\,V^{3/2} = \frac{2^{9/2}\,\pi m^{3/2} Z^{3/2} e^3}{3h^3}\,\frac{1}{r^{3/2}}\,\varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right).$$

D'altra parte si deduce facilmente dalla teoria della degenerazione [3], tenendo presente che gli elettroni hanno peso statistico 2, che la densità degli elettroni di velocità compresa tra v e $v + dv$ è, nel caso della degenerazione completa

$$(2) \qquad n(v)\,dv = \begin{cases} \dfrac{8\pi m^3}{h^3}\,v^2\,dv & \text{per} \quad v < \left(\dfrac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \dfrac{hn^{1/3}}{m} \\ 0 & \text{per} \quad v > \left(\dfrac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \dfrac{hn^{1/3}}{m} \end{cases}$$

di qui risulta che il numero di elettroni aventi quantità di moto areale compresa entro i limiti p e $p + dp$ e contenuti nell'elemento di volume $d\tau$ è

$$(3) \qquad d\mathrm{N} = 8\pi\,d\tau\,\frac{m^3}{h^3}\,\frac{p\,dp}{m^2 r^2}\sqrt{\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\frac{h^3 n^{2/3}}{m^2} - \frac{p^2}{m^2 r^2}}\,.$$

Tenendo poi presente che si ha $p = \dfrac{h}{2\pi}\,k$, e ponendo per n la sua espressione (1) e per $d\tau$ l'espressione $4\pi r^2\,dr$, si ha:

$$d\mathrm{N} = 4\,k\,dk\,dr\sqrt{\frac{8mZe^2}{h^2}\,\frac{1}{r}\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) - \frac{k^2}{\pi^2 r^2}}\,.$$

Per ottenere il numero N_k degli elettroni aventi quanto azimutale nell'intervallo dk basta integrare l'espressione precedente rispetto ad r per tutti i valori per cui il radicale è reale. Ponendo $\xi = \mu r$ si trova subito, tenendo anche presente l'espressione di μ (Cfr. Nota I)

$$(4) \qquad \mathrm{N}_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\,k\,dk\,\Phi\left(\frac{2^{4/3}\,k^2}{3^{2/3}\,\pi^{2/3}\,Z^{2/3}}\right)$$

dove si è posto

$$(5) \qquad \Phi(x) = \int \frac{d\xi}{\xi}\sqrt{\xi\varphi(\xi) - x}$$

essendo l'integrale esteso a tutti i valori positivi di ξ per cui il radicale è reale. La $\Phi(x)$ può calcolarsi numericamente in base ai valori di φ già calcolati nella Nota I; si trova che i suoi valori sono dati da

$$\Phi(0{,}49) = 0 \quad ; \quad \Phi(0{,}4) = 0.36 \quad ; \quad \Phi(0{,}3) = 0{,}87 \quad ; \quad \Phi(0{,}2) = 1{,}48 \quad ;$$
$$\Phi(0{,}1) = 2{,}20 \quad ; \quad \Phi(0) = 3{,}2$$

si ha poi $\Phi(x) = 0$ per $x > 0{,}49$.

(3) E. Fermi, «Zs. f. Phys.», *36*, 902 (1926).

Resta così risolto il problema della determinazione del numero degli elettroni che hanno un dato quanto azimutale k, in funzione del numero atomico Z dell'atomo; basta infatti perciò porre in (4) $dk = 1$ e si trova

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\, k\Phi\left(\frac{2^{4/3}\, k^2}{3^{2/3}\, \pi^{2/3}\, Z^{2/3}}\right). \tag{6}$$

La figura rappresenta i risultati della teoria e il loro confronto con l'esperienza; in essa si hanno quattro coppie di grafici; ciascuna coppia è costi-

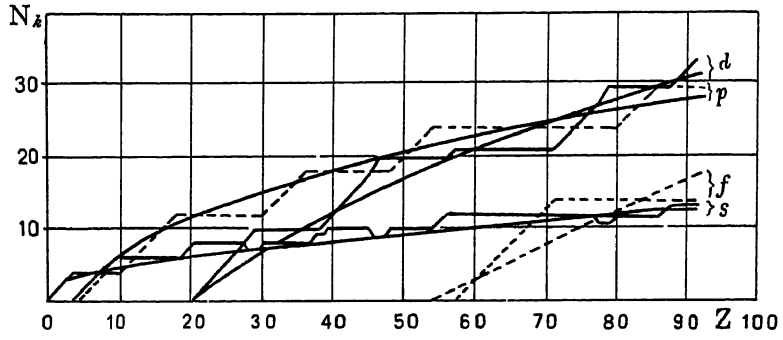


Fig. 1.

tuita da una curva continua e da una spezzata ed è relativa ad un valore del quanto azimutale (le quattro coppie corrispondono a

$$k = \frac{1}{2} \quad , \quad \frac{3}{2} \quad , \quad \frac{5}{2} \quad , \quad \frac{7}{2},$$

cioè agli elettroni s, p, d, f). La curva continua rappresenta il numero degli elettroni dell'atomo che hanno il quanto azimutale indicato in funzione di Z (che è riportato in ascisse) quale risulta dalla teoria; invece le spezzate rappresentano lo stesso numero quale è in realtà. Si vede che l'accordo, almeno nelle linee generali è soddisfacente; naturalmente, per la stessa natura statistica della teoria svolta non si potrebbe attendere da essa di render conto particolarmente dei vari zig–zag delle curve empiriche, ma soltanto del loro andamento complessivo il quale viene in realtà rappresentato assai fedelmente dalla teoria. Notiamo in particolare che dalla teoria risulta per quale numero atomico debbono cominciare a comparire nell'atomo gli elettroni s, p, d, f. Tali numeri atomici sono quelli per cui le quattro curve teoriche del grafico hanno ascissa eguale ad 1, e cioè rispettivamente 1, 5, 21, 55. Ora gli elettroni s appaiono in realtà già nell'idrogeno (A = 1); gli elettroni p incominciano nel *Boro* (Z = 5); quelli d nello *Scandio* (Z = 21) e segnano l'inizio della anomalia del primo grande periodo; infine gli elettroni f cominciano ad apparire nel *Cerio* (Z = 58) e segnano l'inizio del gruppo anomalo delle terre rare. Si vede dunque che la teoria permette di prevedere con notevole esattezza i numeri atomici per i quali incominciano le varie anomalie del sistema periodico degli elementi.

N° 45.

For the introduction to this paper see N° 43.

45.

SULLA DEDUZIONE STATISTICA DI ALCUNE PROPRIETÀ DELL'ATOMO. CALCOLO DELLA CORREZIONE DI RYDBERG PER I TERMINI *S*

« Rend. Lincei », 7, 726–730 (1928) (*).

In due Note precedenti [1] ho mostrato che si può considerare l'insieme degli elettroni che circondano il nucleo di un atomo pesante come una specie di atmosfera di gas di elettroni in condizioni di completa degenerazione. Applicando allo studio di questa un metodo statistico si arriva a determinare la distribuzione degli elettroni attorno al nucleo e l'andamento del potenziale elettrico nell'interno dell'atomo come funzione della distanza dal nucleo.

Quest'ultimo risultato permette di determinare l'energia di qualsiasi orbita elettronica quando ne siano noti i numeri quantici totale e azimutale. Basta per questo procedere al modo seguente: Consideriamo un atomo di numero atomico Z e, tra i suoi Z elettroni, fissiamo la nostra attenzione sopra quello di cui vogliamo calcolare l'energia. Gli altri Z — 1 elettroni verranno invece considerati tutti insieme come una atmosfera da trattarsi col metodo statistico.

Dai risultati della Nota I si ricava, conservando le stesse notazioni, che il potenziale elettrico a distanza r dal nucleo è, per l'atomo di numero atomico Z — 1,

$$\frac{(Z-1)e}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right).$$

Per passare dall'atomo di numero Z — 1 a quello di numero Z bisogna aggiungere una carica elettrica elementare al nucleo e un elettrone. Si riconosce allora che, in prima approssimazione, l'energia potenziale dell'elettrone aggiunto sarà:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}\left\{1 + (Z-1)\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)\right\} \tag{1}$$

dove per μ va messo naturalmente il valore che si ottiene dalla formula (12) della Nota I ponendo Z — 1 al posto di Z.

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 6 maggio 1928.

(1) E. FERMI, « Rend. Lincei », *6*, 602 (1927); *7*, 342 (1928).

Determinata così l'energia potenziale dell'elettrone come funzione della sua distanza dal nucleo, si ha la possibilità di determinare i livelli energetici dei suoi stati quantici. Si può perciò ricorrere al metodo classico di Sommerfeld o, con maggiore esattezza, alla meccanica ondulatoria di Schroedinger.

In questo lavoro mi sono proposto di calcolare il valore dei termini s degli spettri di tutti gli elementi o, ciò che è lo stesso, la correzione di Rydberg delle serie s. In un altro lavoro Rasetti [2] ha calcolato i termini M_3 dello spettro dei raggi X.

L'equazione di Schroedinger per i termini s (quanto azimutale $k = 0$) si riduce a

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(r)]\psi = 0. \tag{2}$$

Questa equazione si trasforma subito nell'altra

$$z'' + z\left[-\eta + \frac{1}{x}\{1 + (Z-1)\varphi(\gamma x)\}\right] = 0. \tag{3}$$

Dove si è posto

$$\begin{cases} r = \dfrac{h^2}{8\pi^2 me^2}x \qquad \gamma = \dfrac{h^2}{8\pi^2 me^2\mu} = \left\{\dfrac{16(Z-1)}{9\pi^2}\right\}^{1/3} \\ -\eta = \dfrac{h^2}{8\pi^2 me^4}E \qquad z = x\psi. \end{cases} \tag{4}$$

Una autofunzione è determinata da una soluzione della (3) finita e continua nell'intervallo da o a ∞ della x. L'autovalore corrispondente η determina il livello energetico corrispondente e il numero degli zeri dell'autofunzione dà il numero quantico n dello stato. Per determinare la correzione di Rydberg basterà perciò riferirsi alla soluzione limite per $\eta = 0$ (cioè per $n = \infty$) e confrontare questa soluzione con la soluzione dell'equazione corrispondente per il caso dell'idrogeno.

Se nella (3) si pone $\eta = 0$ si trova l'equazione

$$z'' + \frac{z}{x}\{1 + (Z-1)\varphi(\gamma x)\} = 0 \tag{5}$$

e l'equazione corrispondente per l'idrogeno è ($Z = 1$)

$$z'' + \frac{z}{x} = 0. \tag{6}$$

Siccome per x piuttosto grande l'energia potenziale dell'elettrone dell'idrogeno viene a coincidere con quella (1) del nostro elettrone, poiché φ tende a zero, le due autofunzioni, da un certo punto in poi, verranno ad avere andamento parallelo. Se supponiamo allora che per esempio l'n^{esimo} zero della soluzione di (5) coincida un l'n'^{esimo} zero della soluzione di (6), si potrà concludere che la correzione di Rydberg è

$$\alpha = n - n'. \tag{7}$$

(2) F. RASETTI, « Rend. Lincei », *7*, 915 (1928); « Zs. f. Phys. », *40*, 546 (1928).

Se, come avviene naturalmente nella maggior parte dei casi, gli zeri n^{esimo} ed n'^{esimo} non coincidono esattamente, è facile con un ovvio processo di interpolazione, determinare tuttavia la correzione di Rydberg.

La soluzione di (6) che si annulla per $x = 0$ è, come subito si riconosce,

$$z = \sqrt{x}\, J_1(2\sqrt{x}) \tag{8}$$

dove con J_1 si è indicata la funzione di Bessel di ordine uno, che è tabulata e di cui sono noti gli zeri. Il problema si riduce dunque a determinare una soluzione di (5) che si annulli per $x = 0$ o anzi, poiché ciò basta per il nostro scopo, a determinare i valori di x per cui questa soluzione si annulla. Per far questo conviene usare due metodi differenti per la ricerca della prima radice e delle successive; e ciò perché per $x = 0$ il secondo termine di (5) ha una singolarità.

Osserviamo ora che per $\gamma x < 0.3$ si può porre, commettendo un errore assai piccolo, $\varphi(\gamma x) = 1 - \gamma x$; con ciò (5) si riduce a

$$z'' + \frac{z}{x}\{Z - (Z-1)\gamma x\}. \tag{9}$$

La soluzione di questa equazione è

$$z = e^{-\sqrt{\gamma(Z-1)}\,x}\left[x + \frac{2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z}{1!\,2!}\,x^2 + \frac{(2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)(2\cdot 2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)}{2!\,3!}\,x^3 + \cdots\right]. \tag{10}$$

Per mezzo di questa espressione, che converge assai rapidamente, si può agevolmente determinare il primo valore $x_1 > 0$ per cui si ha $z(x_1) = 0$.

Per determinare le successive radici dell'equazione $z(x) = 0$ ricorriamo invece alla seguente trasformazione.

$$z = e^{i\int y\,dx} \tag{11}$$

usata da Wentzel [3], che trasforma la (5) nell'equazione di Riccati

$$iy' = y^2 - f^2(x) \tag{12}$$

ove si è posto

$$f^2(x) = \frac{1}{x}\{1 + (Z-1)\,\varphi(\gamma x)\}. \tag{13}$$

È facile risolvere la (12) per approssimazioni successive col metodo indicato da Wentzel; si trova così che l'n^{esima} radice x_n dell'equazione $z(x) = 0$ è data dalla seguente equazione

$$(n+1)\,\pi - \frac{1}{4}\,\frac{f'(x_1)}{f^2(x_1)} = \int_{x_1}^{x_n} f(x)\,dx - \frac{1}{4}\,\frac{f'(x_n)}{f^2(x_n)} - \frac{1}{8}\int_{x_1}^{x_n} \frac{f'^2}{f^3}\,dx + \cdots \tag{14}$$

Siccome la funzione f è definita per mezzo della φ di cui non è nota l'espressione analitica, le quadrature che figurano in (14) debbono essere effettuate numericamente.

(3) G. WENTZEL, « Zs. f. Phys. », *38*, 518 (1926).

A titolo di esempio accenniamo allo svolgimento del calcolo per il caso $Z = 55$ (Cesio). Dalla (10) risulta che, per questo valore di Z la prima radice di $z(x) = 0$ è $x_1 = 0.070$; dalla (14) si trova poi che la settima radice è $x_7 = 23.4$. Si ha dunque che $2\sqrt{x_7} = 9.68$ è prossima alla terza radice 10.17 dell'equazione $J_1(\xi) = 0$. Quindi la correzione di Rydberg è prossima a $7 - 3 = 4$. Con un procedimento di interpolazione si trova che essa è precisamente 4.16.

Il confronto tra la teoria e l'esperienza (*) è rappresentato nel grafico della figura. In ascisse sono riportati i numeri atomici e in ordinate le correzioni di Rydberg. La curva è ottenuta teoricamente e i punti rappresentano i valori empirici. Si vede che questi ultimi dipendono da Z in modo piuttosto irregolare, come era da attendersi dato che si tratta di spettri,

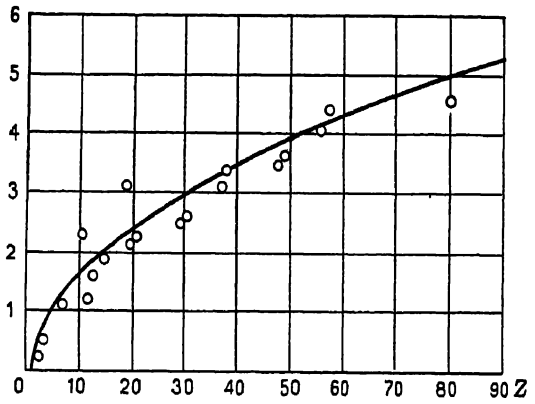


Fig. 1.

ottici. La teoria, data la sua stessa natura, non può render conto delle irregolarità che si hanno nel passaggio da un elemento all'altro; si vede tuttavia che essa rappresenta in modo soddisfacente l'andamento generale della correzione di Rydberg come funzione di Z.

L'accordo generale appare anche migliore se si osserva che i dati sperimentali si hanno quasi esclusivamente per elementi con carattere spiccatamente elettropositivo e si ha ragione di ritenere che gli elementi elettronegativi diano dei punti situati al di sopra della curva teorica, come ad esempio i punti corrispondenti ai due gas nobili Neon e Argon.

(*) I due punti sperimentali che si riferiscono ai gas nobili Ne (Z = 10) ed A (Z = 18) sono errati. I valori corretti, rispettivamente 1,36 e 2,20, giacciono leggermente al di sotto della curva teorica anziché molto al di sopra di essa (N. d. R.).

N° 49.

Fermi was invited to attend a restricted conference held in Leipzig under the chairmanship of P. Debye in 1928. This was considered an honor and presented an opportunity to report to a selected international audience the work performed in Rome. Fermi chose to present a review of the statistical model of the atom and its applications to various atomic problems by him and his collaborators. After a brief sketch of the theory, a numerical table of the function $\varphi(x)$ is given. Next, the appearance of electrons with given values of the orbital angular momentum in the periodic system is discussed.

There follows an account of calculations of X-ray levels, where Rasetti's results for the M-levels are reported. The results for the Rydberg correction af the S-levels, discussed in detail in N° 45, 48 are summarized. A brief account is given of calculations by Gentile and Majorana on the doublet separations for optical and X-ray levels, and on the relative intensities of the S-P lines in the alkali spectra. The behaviour of the $4f$ eigenfunctions is studied in the range of Z between 55 and 60; the charge distribution rapidly contracts with increasing Z, thus explaining the properties of the rare earths. The electron affinity of the halogens is the last problem discussed. This work had been the main activity of the Rome Institute in 1928.

F. RASETTI.

49.

ÜBER DIE ANWENDUNG DER STATISTISCHEN METHODE AUF DIE PROBLEME DES ATOMBAUES

Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie. Leipziger Vortraege, 95–111 (1928). Hirzel, Leipzig, 1928.

In einigen neulich erschienenen Noten habe ich eine Methode zur Berechnung von verschiedenen Eigenschaften der Atome dargestellt: die Atomelektronen werden als ein Elektronengas statistisch behandelt, das eine Art Atmosphäre um den Kern bildet. Ich möchte in dieser Mitteilung über die Ergebnisse berichten, welche bisher von mir und meinen Mitarbeitern erzielt worden sind, und über die möglichen Entwicklungen der dabei angewendeten Methode.

Wir werden also auf die genaue Lösung des Problems des Atombaues eines Atoms mit vielen Elektronen verzichten, indem wir die individuelle Behandlung aller Variablen durch eine Statistik der Gesamtheit der Elektronen ersetzen. Die Elektronen werden also als ein entartetes Gas betrachtet (die Dichte der Atomelektronen ist so gross, dass die Entartungsbedingung bei gewöhnlichen Temperaturen immer erfüllt ist), welches in der Nähe des Kernes von der Anziehung nach dem Kerne und der Abstossung der Elektronen voneinander in Gleichgewicht gehalten wird.

Als erstes Problem werden wir die Dichteverteilung dieses Gases um den Kern und den Verlauf des elektrischen Potentials im Inneren des Atoms

als Funktion der Entfernung r vom Kerne bestimmen. Die Kenntnis dieses Potentials erlaubt die Berechnung beliebiger Termwerte, und zwar hat es sich gezeigt, dass nicht nur die Röntgenterme, sondern auch die optischen von der Theorie recht befriedigend dargestellt werden. In diesem Bericht werden wir auf die folgenden Punkte eingehen:

§ 1. Theorie der Bildung der Elektronengruppen im periodischen System. § 2. Berechnung der Röntgenterme. § 3. Berechnung optischer Termwerte. § 4. Berechnung der Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts. § 5. Intensitätsverhältnisse der Serienlinien. § 6. Theorie der Gruppe der seltenen Erden. § 7. Theorie der Elektronenaffinität der Halogene. § 8. Mögliche Entwicklungen der statistischen Methode.

Seien also n und V die Dichte der Elektronen und das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kerne. Zwischen diesen beiden Funktionen bestehen zwei Beziehungen; die erste liefert der Poissonsche Satz: $\Delta V = -4\pi\rho = 4\pi ne$. Da V nur von r abhängt, kann diese Gleichung in der Form geschrieben werden:

$$\Delta V = \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dV}{dr} = 4\pi ne \tag{1}$$

wobei e die Elementarladung darstellt.

Eine zweite Beziehung zwischen n und V liefert der statistische Zusammenhang zwischen Dichte und potentieller Energie; und zwar nach der klassischen Statistik würde die Boltzmannsche Beziehung

$$n = n_0 e^{\frac{eV}{kT}}$$

zwischen diesen beiden Grössen bestehen. Da aber das Elektronengas, wie gesagt, vollständig entartet ist, besteht zwischen n und V die folgende Beziehung

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2} \tag{2}$$

m bedeutet die Masse des Elektrons.

Man beachte, dass die Temperatur in dieser Gleichung nicht mehr vorkommt; eine Folge der Elektronengasentartung ist also die Temperaturunabhängigkeit der Elektronenverteilung. Aus (1) und (2) können wir n eliminieren, und wir finden:

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2}. \tag{3}$$

Diese Gleichung bestimmt das Potential als Funktion von r. Man hat für V die zwei folgenden Grenzbedingungen

$$\begin{cases} \lim\limits_{r=0} rV = Ze \\ \int n\, d\tau = Z \end{cases} \qquad (d\tau = \text{Volumenelement}). \tag{4}$$

Hierin ist das Integral über den ganzen Raum zu erstrecken. Z bedeutet die Ordnungszahl des Atoms. Die erste Gleichung besagt, dass das Potential

in der Nähe des Kernes, wo die Elektronenabschirmung verschwindet, in die Form Ze/r übergeht. Die zweite Gleichung drückt aus, dass die Gesamtanzahl der Elektronen Z ist; mit Hilfe von (2) kann diese zweite Gleichung als Bedingung für V geschrieben werden.

Durch die Ansätze

$$x = r/\mu \quad , \quad \varphi = x\,V/\gamma \tag{5}$$

worin

$$\mu = \frac{3^{2/3}\,\hbar^2}{3^{13/3}\,\pi^{4/3}\,me^2\,Z^{1/3}} \quad , \quad \gamma = \frac{2^{13/3}\,\pi^{4/3}\,me^3\,Z^{4/3}}{3^{2/3}\,\hbar^2} \text{ ist,} \tag{6}$$

gehen (3) und (4) in die folgenden Gleichungen über

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}} \tag{7}$$

$$\varphi(0) = 1 \quad , \quad \int_0^\infty \varphi^{3/2}\sqrt{x}\,dx = 1. \tag{8}$$

Man bestätigt ohne Mühe, dass die letzte Bedingung damit äquivalent ist, dass φ für $x = \infty$ verschwinden muss. Man hat also $\varphi(x)$ aus der Gleichung (7) mit den Grenzbedingungen $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$ zu bestimmen. Die folgende Tabelle gibt die numerisch bestimmten Werte von $\varphi(x)$ an.

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0,00	1,000	0,8	0,485	8	0,037	38	0,0013
0,01	0,985	0,9	0,453	9	0,029	40	0,0011
0,02	0,972	1,0	0,425	10	0,024	45	0,00079
0,03	0,959	1,2	0,375	12	0,017	50	0,00061
0,04	0,947	1,4	0,333	14	0,012	55	0,00049
0,05	0,935	1,6	0,297	16	0,0093	60	0,00039
0,10	0,882	1,8	0,268	18	0,0072	65	0,00031
0,15	0,836	2,0	0,244	20	0,0056	70	0,00026
0,20	0,793	2,5	0,194	22	0,0045	75	0,00022
0,25	0,758	3,0	0,157	24	0,0037	80	0,00018
0,30	0,721	3,5	0,130	26	0,0031	85	0,00015
0,35	0,691	4,0	0,108	28	0,0026	90	0,00012
0,40	0,660	4,5	0,093	30	0,0022	95	0,00011
0,5	0,607	5,0	0,079	32	0,0019	100	0,00010
0,6	0,562	6	0,059	34	0,0017		
0,7	0,521	7	0,046	36	0,0015		

Durch die Kenntnis der Funktion $\varphi(x)$ wird das Potential im Inneren des Atoms bestimmt. Man bekommt nämlich aus (5) und (6)

$$V = \frac{Ze}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{9}$$

Aus (2) und (9) findet man auch die Dichte n der Elektronen

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} Z^{3/2} e^3}{3h^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{10}$$

Wir wollen jetzt auf die Anwendungen der dargestellten Methode kurz eingehen.

§ 1. THEORIE DER BILDUNG DER ELEKTRONENGRUPPEN IM PERIODISCHEN SYSTEM. – In einem Atom mit der Atomzahl Z, welches sich im Normalzustand befindet, kann man bekanntlich nach Bohr und Stoner angeben, wie viel Elektronen einer gegebenen Quantenbahn angehören. Wenn man zum Atom ein neues Elektron hinzufügt, um das nächstfolgende Element zu bilden, so nimmt dieses zwischen den im Sinne des Paulischen Verbots noch frei bleibenden Quantenbahnen diejenige an, welche die kleinste Energie hat. Nun sind bei den leichteren Atomen die Bahnen kleinster Energie auch diejenigen mit kleinster Hauptquantenzahl n, so dass die Elektronengruppen mit wachsender Hauptquantenzahl in den ersten Reihen des periodischen Systems ganz regelmässig nacheinander besetzt werden. Bei den schweren Atomen kommt es dagegen sehr oft vor, dass eine Bahn mit grosser Hauptquantenzahl stärker gebunden ist als eine mit kleinerem n. Das hat bekanntlich die Unregelmässigkeiten des periodischen Systems zur Folge; es kommt nämlich vor, dass ein Elektronenring mit einer gegebenen Hauptquantenzahl anfängt besetzt zu werden, wenn die unteren Elektronenringe noch nicht vollständig gebildet sind. Um diese Verhältnisse theoretisch vorhersagen zu können, ist es nötig, die Energie einer beliebigen Bahn berechnen zu können. Diese Energie wird aber von der Abschirmung durch die anderen Elektronen geliefert; die statistiche Theorie gibt nun die angenäherte Verteilung der Elektronen und erlaubt also eine angenäherte Auswertung ihrer Abschirmung. Man kann z. B. sehr leicht die Anzahl der Elektronen mit einer gegebenen azimutalen Quantenzahl k berechnen, welche in einem Atom mit der Atomzahl Z im Normalzustand vorhanden sind.

Aus Formel (10) kann man die Dichte des Elektronengases in einer beliebigen Entfernung vom Kerne entnehmen. Aus der Entartungstheorie folgt, dass, wenn man die Dichte des Gases in einem Punkte kennt, in diesem Punkte auch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bestimmt ist. Hieraus kann man ohne Mühe berechnen, wie viel Elektronen in einem Volumenelement vorhanden sind, deren Impulsmomente zwischen p und $p + dp$ liegen. Wenn wir die Impulsmomente mit der Einheit $h/2\pi$ messen, also $p = \frac{h}{2\pi}k$ setzen, finden wir, durch Integration über das ganze Atomvolumen, dass die Gesamtanzahl der Elektronen, deren Impulsmoment zwischen

zwei gegebenen Grenzen k und $k + dk$ liegt

$$dN_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\, k\, dk\, \Phi\left(\frac{2^{4/3}\, k^2}{2^{2/3}\, \pi^{2/3}\, Z^{2/3}}\right) \tag{11}$$

ist, wo die Funktion Φ durch die folgende Formel definiert ist:

$$\Phi(A) = \int \sqrt{x\varphi(x) - A}\, \frac{dx}{x} \tag{12}$$

und das Integral über alle reellen Werte der Wurzel zu erstrecken ist. Die folgende Tabelle gibt die Werte von $\Phi(A)$ an. Für $A > 0{,}49$ ist immer $\Phi(A) = 0$, da in diesem Falle die Wurzel keine reellen Werte hat.

A	$\varphi(A)$	A	$\varphi(A)$
0,49	0,00	0,2	1,48
0,4	0,36	0,1	2,2
0,3	0,88	0,0	3,2

Nun bekommt man bekanntlich den besten Anschluss der alten Quantentheorie an die Wirklichkeit, wenn man für die azimutale Quantenzahl k halbzahlige Werte annimmt, und zwar $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ für die s–, p–, d–, f–Elektronen setzt. Wir bekommen also die Anzahl der Elektronen im Atom mit einer gegebenen azimutalen Quantenzahl, indem wir in (11) den halbzahligen Wert von k einsetzen und für dk den Wert 1. Wir finden folglich:

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3}\, k\, \Phi\left(\frac{2^{4/3}\, k^2}{3^{2/3}\, \pi^{2/3}\, Z^{2/3}}\right). \tag{13}$$

In der Fig. 1 ist der Vergleich von Theorie und Erfahrung graphisch dargestellt. In der Figur sind vier Paar Kurven gezeichnet; jedes Paar bezieht sich auf einen Wert von k. (Die vier Paare beziehen sich auf die s–, p–, d–, f–Elektronen, also auf $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$) Jedes Paar besteht aus

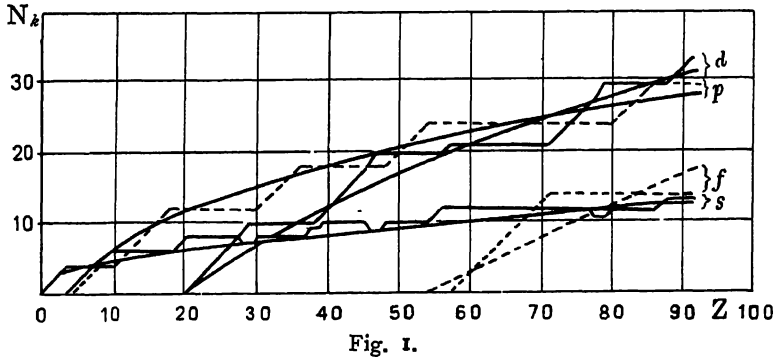


Fig. 1.

einer kontinuierlichen Kurve, welche die Anzahl N_k der k–Elektronen als Funktion der Ordnungszahl nach der Theorie (Formel (13)) darstellt, und aus einer Zickzacklinie, welche N_k erfahrungsgemäss nach der Stonerschen Tabelle angibt.

Die Theorie kann natürlich, wegen ihres statistischen Charakters, die feineren Besonderheiten der empirischen Kurven nicht wiedergeben; man sieht jedoch, dass der allgemeine Verlauf der entsprechenden theoretischen und empirischen Kurven ganz derselbe ist.

Aus der Theorie können wir die Werte der Ordnungszahlen entnehmen, für welche eine neue Atomgruppe des periodischen Systems beginnt. So z. B. sind die Ordnungszahlen, für welche die s–, p–, d–, f–Elektronen nach der Theorie erst im Atom erscheinen müssen, diejenigen, für welche die Ordinaten der vier theoretischen Kurven den Wert 1 haben; aus Fig. 1 liest man für diese Ordnungzahlen die Werte: 1, 5, 21, 55 ab. Nun ist in Wirklichkeit ein s–Elektron bereits im Wasserstoff ($Z = 1$) vorhanden; die p–Elektronen erscheinen erst im Bor ($Z = 5$); die d–Elektronen im Scandium ($Z = 21$), wo die Anomalie der ersten grossen Periode beginnt: die f–Elektronen erscheinen erst im Cerium ($Z = 58$), wo die Gruppe der seltenen Erden anfängt. Die Theorie gibt also angenähert die Ordnungszahlen an, bei welchen die verschiedenen Anomalien des periodischen Systems beginnen.

§ 2. BERECHNUNG DER RÖNTGENTERME. – Die Ermittlung des elektrischen Potentials im Innern des Atoms erlaubt die Berechnung der Bindungsenergien der Elektronen in den verschiedenen Quantenzuständen. Dabei hat man allgemein zu bemerken, dass das Problem der Termberechnung für ein Atom mit Z Elektronen nach der Quantenmechanik ein 3 Z–dimensionales Problem darstellt (oder noch besser ein 4 Z–dimensionales, wenn man nach Dirac das Eigenmoment der Elektronen [1] mitberechnet). Dieses Problem kann jedoch in erster Näherung auf ein dreidimensionales Problem reduziert werden, indem man als Modell der ersten Näherung jedes Elektron separat behandelt unter der Wirkung des Potentials des Kernes und der übrigen $Z - 1$ Elektronen, für welche die statistische Raumverteilung angenommen wird. Nun ist nach (9) das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kerne für ein Atom mit der Ordnungszahl $Z - 1$

$$\frac{(Z-1)e}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{14}$$

Um von diesem Atom zu unserem Atom mit der Ordnungszahl Z überzugehen, müssen wir die Kernladung um eine Elementarladung vermehren und ein Elektron zur Elektronenwolke hinzufügen. Die potentielle Energie dieses Elektrons wird in erster Näherung die Summe der Energie

$$-\frac{(Z-1)e^2}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$$

(1) Vergl. den Vortrag von Herrn P. A. M. DIRAC, S. 85 ff.

sein, welche vom Potential (14) herrührt, und der Energie

$$-\frac{e^2}{r},$$

welche von der Vermehrung der Kernladung herkommt. Man hat also die potentielle Energie

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}\left\{1 + (Z-1)\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)\right\}. \tag{15}$$

Es werden mit diesem Verfahren zwei Annäherungen gemacht. Zuerst wird die Polarisierbarkeit des Atomrumpfes vernachlässigt; diese ist aber hauptsächlich für die Terme wichtig, deren Bahnen ausserhalb des Rumpfes verlaufen (vgl. hierzu § 8). Zweitens werden die Resonanzeffekte [2] im Sinne der Heisenbergschen Zwei–Körper–Theorie vernachlässigt. Die Resonanz rührt aber meistens von den Quantenbahnen her, welche fast dieselben Energiesprünge wie die des Leuchtelektrons haben; sie ist also nicht sehr gross für die optischen Bahnen von grosser Hauptquantenzahl, und auch nicht für die Röntgenterme, da die Störungspotentiale in keinem Fall in bezug auf das Potential (15) gross sind.

Wegen des statistischen Charakters der Theorie werden wir eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung für die Elektronenbahnen erwarten, welche in den tiefen Gebieten des Atoms verlaufen, da die statistische Verteilung der Elektronen in diesen Gebieten eine bessere Darstellung der wirklichen Verteilung gibt. Wir werden also eine bessere Übereinstimmung für die Röntgenterme als für die optischen erwarten; übrigens kann die statistische Theorie nur eine genaue Darstellung von den Atomeigenschaften geben, welche regelmässig von der Atomzahl abhängen.

Bei den Röntgentermen hat das grösste Interesse die Berechnung derjenigen, welche eine grosse Abschirmung haben, weil man bei den anderen, z. B. bei den *K*–Termen, auch ohne eine genaue Kenntnis der Elektronenverteilung zu einer guten Abschätzung des Termwertes gelangen kann. Dagegen ist die Abschirmung z. B. bei den M–Termen sehr gross; bei vielen Atomen ist sie sogar grösser als die effektive Kernladung. Ihr Wert hängt also in hohem Masse von der Elektronenverteilung ab.

Nach der statistischen Theorie wurden die M_3–Terme von Rasetti berechnet. Die Rechnung wurde mit der folgenden Methode durchgeführt. Der Feldskalar ψ der Schrödingerschen Wellengleichung für die M_3–Terme des Wasserstoffs hat, als Funktion von r ein sehr steiles Maximum, so dass seine Werte praktisch in einer ziemlich dünnen sphärischen Schicht konzentriert sind. Qualitativ bleibt die Verteilung dieselbe, auch wenn man das Newtonsche Potential des Wasserstoffs durch das Potential (15) ersetzt. Die Wellenfunktion und der Termwert werden deshalb in erster Näherung von dem Verlauf des Potentials in einer dünnen sphärischen Schicht bestimmt. In einer solchen Schicht kann man immer (15) angenähert in der Form

$$V(r) = A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \tag{16}$$

(2) Vgl. den Vortrag von Herrn LONDON, S. 59 ff.

schreiben, wo A , B , C Konstante darstellen, welche so bestimmt werden sollen, dass der Ausdruck (16) in der genannten Schicht das Potential (15) möglichst genau darstellt. Für die Form (16) des Potentials kann man aber die Wellengleichung genau lösen, so dass man eine erste Näherung für den Energiewert bekommt. Die zweite Näherung kann ohne Mühe störungstheoretisch gewonnen werden; die Korrektion des Termes ist aber immer sehr klein.

Rasetti hat seine Ergebnisse graphisch dargestellt. In der Fig. 2 sind als Abszissen die Ordnungszahlen der Atome eingetragen, als Ordinaten in üblicher Weise die Quadratwurzel der M_3–Terme. Die Sterne geben

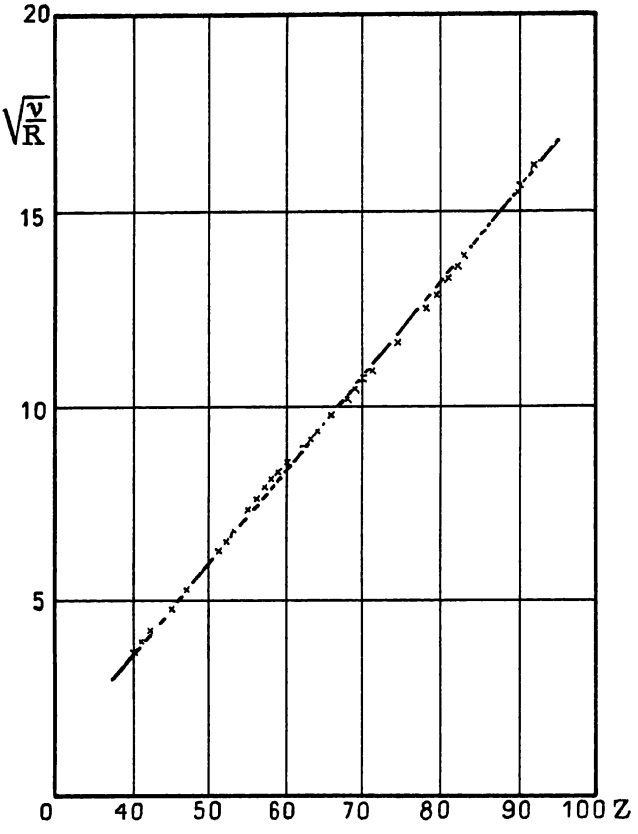


Fig. 2.

die experimentellen, die Kurve die theoretischen Werte an; es wurde eine kleine Korrektion für den in der Theorie vernachlässigten Einfluss der Relativität und des elektronischen Eigenmoments eingeführt. Man sieht, dass man kaum eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung hätte erwarten können.

§ 3. Berechnung optischer Termwerte. – Die Regelmässigkeit der optischen Energieniveaus als Funktion der Atomzahl ist bekanntlich viel weniger ausgeprägt als für die Röntgenterme. In der Fig. 3 sind als Ab-

szissen die Atomnummer, als Ordinaten die Rydbergkorrektionen der s–Terme eingetragen. Die Punkte geben die empirischen Werte der Rydbergkorrektion an; für die Atome, welche mehr als eine s–Termreihe haben, wurde ein Mittelwert genommen. Man sieht, dass die empirischen Punkte ziemlich unregelmässig verteilt sind, jedoch liegen sie alle in der Nähe einer glatten Kurve (*). Die kontinuierliche Kurve in der graphischen Darstellung gibt die theoretisch mit dem statistischen Potential (15) gewonnenen Werte der Rydbergkorrektion der s–Terme an. Man sieht, dass die Theorie den allgemeinen Verlauf ganz richtig wiedergibt; dagegen werden auch in diesem Falle die feineren Unterschiede von Atom zu Atom von der statistischen Behandlung nicht gegeben. Das hat darin seinen Grund, dass die s–Bahnen, um uns in der Sprache der alten Quantentheorie auszudrücken, einen Teil haben, welcher ausserhalb des Atoms verläuft, und einen Teil, welcher nah an den Kern herankommt. Die Rydbergkorrektion hängt also teilweise von dem im Inneren des Atoms verlaufenden Teil der Bahn ab, teilweise aber auch von dem in der äusseren Schicht verlaufenden Teil. Die Unregelmässigkeiten werden also in dieser äusseren Schicht erzeugt, da die äussere Schicht sich unregelmässig von Atom zu Atom nach seinem chemischen Charakter ändert. Die statistische Theorie kann natürlich diese Unregelmässigkeiten nur ungenau darstellen.

Die theoretische Kurve der Fig. 3 wurde mit der folgenden Methode gewonnen: Es wurde die Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung

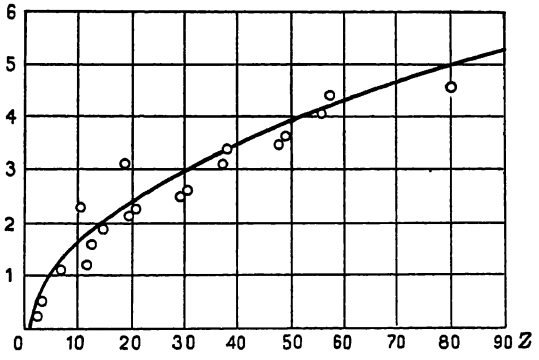


Fig. 3.

der s–Terme mit dem Ausdruck (15) des Potentials gesucht, welche dem Wert Null der Energie, also der Hauptquantenzahl ∞ entspricht. Diese Lösung kann ohne grosse Schwierigkeit gewonnen werden, indem man seinen ersten Teil (r klein) mit einem asymptotischen Ausdruck berechnet, und diesen weiter nach grossem r mit Hilfe der von Wentzel [3] benutzten

(*) The experimental points referring to the noble gases Ne (Z = 10) and A (Z = 18) are erroneous. The correct values, 1,36 and 2,20 respectively, lie slightly below the theoretical curve instead of much above it (Editor's note).

(3) G. WENTZEL, «Zs. f. Phys.», *38*, 518 (1926).

Transformation der Wellengleichung in eine Riccatische Gleichung fortsetzt. Die so erhaltene Lösung wird mit der entsprechenden Lösung für den Fall des Wasserstoffs verglichen. Da das Potential (15) für grosses r in das Newtonsche Potential übergeht, so ist für grosses r die Frequenz der Knotenstellen der beiden Lösungen dieselbe. Für kleines r sind dagegen die Knoten der ersten Lösung dichter als die der zweiten, weil das Potential im Inneren unseres Atoms rascher wächst als für den Fall des Wasserstoffs. Die Differenz der Anzahl der Nullstellen der beiden Lösungen gibt ohne weiteres die Differenz ihrer (unendlich grossen) Quantenzahlen, also die Rydbergkorrektion.

§ 4. Berechnung der Intervalle der optischen und Röntgenmultipletts. – Die statistische Theorie der Multiplettintervalle wurde von G. Gentile und E. Majorana durchgeführt. Diese Verfasser haben die Intervalle der M_3–Röntgendubletts und die der $6\,^2P$ und $7\,^2P$–Dubletts des Cäsiums berechnet. Die Methode war die folgende: Man muss zuerst die Wellengleichung mit dem statistischen Potential (15) numerisch lösen. Dieser Teil der Arbeit ist etwas lang, weil man den Eigenwert nicht kennt, so dass man ihn versuchsweise in der Nähe des empirisch bekannten Energiewertes suchen muss. Sobald man die Eigenfunktion berechnet hat, kann man die vom elektronischen Eigenmoment herrührende Spaltung mit der wohlbekannten Formel

$$\Delta\nu = \frac{e^2 h\left(k+\frac{1}{2}\right)}{8\pi^2 m^2 c^2}\,\frac{\bar{1}}{r^3}$$

berechnen, wo

$$\frac{\bar{1}}{r^3} = \int \frac{1}{r^3}\psi^2\, d\tau$$

den Mittelwert von $1/r^3$ darstellt, und ohne weiteres mit einer numerischen Integration erhalten werden kann.

Die empirischen Werte der M_3–Dubletts wurden von der Theorie mit grosser Genauigkeit gegeben, da der Fehler nie grösser als 10 % war. Schlechter ist die Übereinstimmung für den Fall der optischen Dubletts des Cäsiums. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das Intervall dieser Dubletts sehr stark von dem Verlauf des Potentials in der äusseren Schicht des Atoms abhängt. Wenn man die Spaltung mit (15) berechnet, findet man ungefähr das Doppelte des experimentellen Wertes, wenn man aber das Potential in den äusseren Teilen des Atoms ein wenig ändert, um davon Rechnung zu tragen, dass der Rumpf der Alkalimetalle edelgasähnlich ist, also mehr zusammengezogen als die Rümpfe der anderen Atome (vgl. auch § 8), wird der Fehler viel kleiner.

§ 5. Intensitätsverhältnisse der Serienlinien. – Das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Linien der Hauptserie des Cäsiums wurde ebenfalls von Gentile und Majorana berechnet. Dieses Problem hat des-

halb Interesse, weil das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Linien der Hauptserien der Alkalimetalle experimentell von der Grössenordnung 100 ist, während es nach den gewöhnlichen Theorien viel kleiner sein sollte.

Dieses Verhältnis wurde von Gentile und Majorana mit der folgenden Methode bestimmt: Es wurden die Eigenfunktionen $\psi_1\,\psi_2\,\psi_3$ der drei Terme 6 S, 6 P, 7 P mit dem statistischen Potential (15) numerisch berechnet. Das Intensitätsverhältnis wird dann bekanntlich durch die beiden Matrizenelemente

$$\int \psi_1\,\psi_2\,x\,d\tau \quad \text{und} \quad \int \psi_1\,\psi_3\,x\,d\tau$$

welche die Schwingungsamplituden bestimmen, berechnet.

Das Intensitätsverhältnis der zwei Linien 6 S — 6P und 6 S — 7 P ergab sich mit dieser Methode ungefähr gleich 125. Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentellen überein.

§ 6. THEORIE DER GRUPPE DER SELTENEN ERDEN. – Die Gruppe der seltenen Erden entsteht bekanntlich durch die Besetzung der 14 $4f$-Elektronenbahnen; sie ist durch die äusserst grosse chemische Ähnlichkeit seiner 14 Elemente charakterisiert. Diese Ähnlichkeit wird bekanntlich dadurch erklärt, dass der Unterschied von zwei seltenen Erden in einer verschiedenen Anzahl von Elektronen in der N–Elektronenschale besteht, also in einer inneren Schale des Atoms, welche seine äusseren (chemischen) Eigenschaften nur wenig beeinflusst. Diese Erklärung bedarf aber einer Ergänzung; es ist nämlich nicht klar, in welchem Sinne die $4f$-Bahnen als innere Bahnen bezeichnet werden sollen. Wenn man z. B. die Elemente betrachtet, welche im periodischen System vor den seltenen Erden kommen, also die Elemente 55 Cs, 56 Ba, 57 La, so findet man, dass die $4f$-Bahnen für diese Elemente optische Bahnen sind, deren Bindungsenergie klein, und deren Radius grösser ist als der Atomradius. Man sollte also meinen, dass mit dem Wachsen der Atomzahl von 57 (Lanthan) zu 58 (Cerium) der Radius der $4f$-Bahn sich ein wenig zusammenzieht, und dass ihre Energie ein wenig zunehmen sollte, so dass das hinzugefügte Elektron die $4f$-Bahn besetzt. Man würde also erwarten, dass die $4f$-Elektronen der seltenen Erden, wenn sie auch eine sehr kleine Hauptquantenzahl haben (N–Schale!), eine Bahn beschreiben sollten, welche schwach gebunden ist und in der äusseren Schicht des Atoms kreist; dann würde aber natürlich die Erklärung für die chemische Ähnlichkeit der seltenen Erden nicht mehr bestehen.

Ich habe also das Verhalten der mit dem statistischen Potential (15) numerisch berechneten $4f$-Bahnen für Atomzahlen zwischen 55 und 60 untersucht; diese Untersuchung liefert eine natürliche Erklärung für die besprochene Schwierigkeit.

Aus dem Vergleich der $4f$-Eigenfunktionen für die Werte 55 und 60 von Z sieht man, dass die $4f$-Eigenfunktion sich sehr rasch ändert, während die Atomzahl von 55 bis 60 wächst. Und zwar für $Z = 55$ hat die Eigenfunktion ihre von Null beträchtlich verschiedenen Werte in einem

Gebiet ausserhalb des Atoms, während die Eigenfunktion für $Z = 60$ die von Null verschiedenen Werte im Inneren des Atoms hat, und zwar sehr nahe an dem Kern (etwa 0,3 Å vom Kerne entfernt.) Genauer ist der Sachverhalt der folgende: Beide Eigenfunktionen, als Funktionen von r betrachtet, haben zwei Maxima; ein erstes Maximum in der Nähe des Kernes, und ein zweites ausserhalb des Atoms. Für die Eigenfunktion mit $Z = 55$ ist aber das erste Maximum sehr niedrig und das zweite gross; für die andere Eigenfunktion ($Z = 60$) ist die Sache umgekehrt, also das erste Maximum gross und das zweite klein. Die Bindungsenergie der $4f$-Elektronen nimmt mit wachsendem Z zu; nicht aber sehr schnell. Ich kann ihren Wert nicht genau angeben, weil es für den Fall $Z = 60$ (seltene Erden) sehr stark von der Relativität beeinflusst wird.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die $4f$-Bahnen der seltenen Erden keine sehr stark gebundene Bahnen sind; sie sind aber von den chemischen Verhältnissen deshalb nur sehr wenig beeinflusst, weil sie sehr tief im Inneren des Atoms verlaufen.

Wir können vielleicht die Sache etwas klarer darstellen, indem wir an die Bohrschen Bahnen denken; nach Bohr sind die $4f$-Bahnen Kreisbahnen. Für das Atom $Z = 55$ ist die $4f$-Bahn ein Kreis, welcher ausserhalb des Atoms in der Nähe des äussersten Randes des Rumpfes läuft. Wenn Z wächst, zieht sich der Radius der Bahn zusammen, so dass der Kreis im Inneren des Rumpfes zu liegen kommt; hier aber wächst die effektive Kernladung, weil die Elektronenabschirmung kleiner wird; das hat eine weitere Zusammenziehung der Bahn zur Folge und also ein weiteres Wachsen der effektiven Kernladung usw. Man sieht auf diese Weise, wie das plötzliche Zusammenziehen der $4f$-Bahn zustande kommt, welches der Bildung der seltenen Erden entspricht.

§ 7. Theorie der Elektronenaffinität der Halogene. – Wenn man zu einem neutralen Atom ein neues Elektron hinzufügt, um ein negatives Ion zu bilden, ist die darauf wirkende Kraft sehr von der Kraft verschieden, welche auf das Leuchtelektron eines neutralen Atoms wirkt. In dem ersten Falle (neutrales Atom + Elektron) ist nämlich der Rumpf des Systems ungeladen; in dem zweiten (Ion + Elektron = neutrales Atom) hat der Rumpf die Ladung 1. Wenn das Elektron sich in grosser Entfernung vom Atom befindet, ist also in dem ersten Falle die darauf wirkende Kraft nur diejenige, welche von der Polarisation des Atoms herrührt; in dem zweiten ist dagegen der Rumpf elektrisch geladen, also seine Wirkung viel grösser. Wenn das Elektron sich dem Kerne nähert, und in das Innere des Rumpfes eindringt, wächst die effektive Kernladung, welche in beiden Fällen für $r = 0$ den Wert Ze erreicht.

In dem Falle der Elektronenaffinität der Halogene wird ein Elektron zu einem neutralen Atom zugefügt, um ein negatives Halogenion zu bilden. Dieses Elektron wird also teilweise von der Kraft angezogen, die von der Polarisation des Atoms herrührt, teilweise auch, wenn es sich im Inneren des Atoms befindet, von der Anziehung nach dem Kerne, die im Inneren des Atoms nicht vollständig von der Wirkung der übrigen Elektronen abge-

schirmt wird. Diese letzte Wirkung ist sehr leicht zu berechnen; in der Tat ist das Potential dieser Anziehung, wenn man die, durch das hinzugefügte Elektron verursachte Deformation des Atoms vernachlässigt, nach (9) gegeben; die potentielle Energie des Elektrons ist also

$$-\frac{Ze^2}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{17}$$

Die Wirkung der Polarisation ist viel schwieriger zu berechnen; ich habe diese Wirkung vorläufig vernachlässigt (vgl. § 8), da man auch ohne sie die Möglichkeit der Bildung negativer Halogenionen verstehen kann. Nur der Wert der Elektronenaffinität wird nach der Theorie durch ihre Vernachlässigung etwas kleiner als der experimentelle Wert.

Ich habe die Berechnungen für den Fall des Jods (Z = 53) durchgeführt. Beim Jod hat man eine unvollständige edelgasähnliche Elektronenschale, wo ein Elektron fehlt. Sie besteht nämlich aus zwei 5 *s*– und fünf 5 *p*–Elektronen; es ist also noch ein 5 *p*–Platz frei. Wenn man also ein neues Elektron hinzufügt, geht dieses auf den freien 5 *p*–Platz.

Ich habe die Eigenfunktion dieses Platzes mit dem Potential (17) numerisch berechnet; man findet, wie es sein muss, dass seine Energie negativ ist, dass also das Elektron an das Atom gebunden wird. Es ist bemerkenswert dabei, dass man, wenn man die 6 *s*–, 6 *p*–oder 5 *d*–Bahnen zu berechnen sucht, findet, dass keine von diesen eine negative Energie besitzt, also dass die 5 *p*–Bahn die einzige ist, in welcher das Elektron gebunden werden kann. Der Wert der Bindungsenergie, welcher die Elektronenaffinität misst, kommt aus der Theorie etwas klein heraus; theoretisch findet man 2,2 Volt, während die experimentelle Elektronenaffinität des Jodatoms etwa 3,6 Volt ist. Die Ursache für den kleinen theoretischen Wert ist in der Vernachlässigung der Polarisation zu suchen.

§ 8. MÖGLICHE ENTWICKLUNGEN DER STATISTISCHEN METHODE. – In den vorigen Paragraphen habe ich einige Anwendungen der statistischen Betrachtung der Elektronengasatmosphäre darzustellen gesucht, welche den Kern eines Atoms umgibt.

Diese Betrachtungen können in folgender Hinsicht verfeinert werden. Ich habe oft bemerkt, dass die statistische Elektronenverteilung (10) die Verhältnisse der äusseren Schicht des Atoms nur ungenau darstellt. Das hat darin seinen Grund, dass, wenn man mit V das mittlere Potential an einem Orte darstellt, die potentielle Energie eines Elektrons an jenem Orte nicht genau $= -eV$ ist, sondern etwas grösser, weil man in der Berechnung der Energie eines Elektrons, nur die Wirkung des Kernes und der übrigen Elektronen, und nicht die des betrachteten Elektrons mitrechnen muss. So z. B. wenn das Elekton am äussersten Rande des Atoms ist, steht es unter der Wirkung der effektiven Kernladung Eins, und nicht Null, die aus dem Ausdruck $-eV$ der Energie resultieren würde. Das hat zur Folge, dass die Elektronengashülle etwas mehr zusammengezogen ist als nach dem Verteilungsgesetz (10). So würde z. B. nach (10) die Elektronenwolke mit

rasch abnehmender Dichte sich bis ins Unendliche ausdehnen. Wenn man aber die Theorie in dem hier erklärten Sinne verfeinert, findet man, dass die Atmosphäre begrenzt bleibt. Ich hoffe, dass es mit einer Weiterführung dieser Rechnungen möglich sein wird, die Wirkung der Polarisation des Atoms durch das Feld des Leuchtelektrons zu berechnen, wodurch eine Verfeinerung in der Theorie der Termaufspaltungen und der Elektronenaffinität sich ergeben wird.

Bisher haben wir die statistische Methode nur auf die Berechnung der Atome angewendet; es ist aber im Prinzip möglich, sie auch auf komplexe Systeme zu übertragen; nämlich auf die Moleküle und auf die festen Körper. Natürlich sind die mathematischen Schwierigkeiten für dieses Problem viel grösser, hauptsächlich weil das System die sphärische Symmetrie verliert. Z. B. in dem Fall einer zweiatomigen Molekel hat man die Gleichung (1) für den Fall zu lösen, dass das Potential zwei Quellpunkte in den beiden Kernen hat. Das Problem kann sehr viel durch die Bemerkung vereinfacht werden, dass man das Potential in der Nähe der beiden Kerne (wo es mit dem Potential eines einzigen Atoms übereinstimmt) und in grosser Entfernung von den Kernen (wo es mit dem Potential eines Atoms mit der Kernladung, die gleich der Summe der Ladungen der beiden Kerne ist, identisch wird) schon kennt. Wenn man die statistische Verteilung der Elektronen in einem Molekül berechnen kann, wird man imstande sein, die elektronischen Terme seines Bandenspektrums auszuwerten.

Auch für den Fall der festen Körper geht die sphärische Symmetrie natürlich verloren. Auch für diesen Fall, mindestens für die einfachsten Gittertypen, wird es aber wahrscheinlich möglich sein, die Verteilungsfunktion der Elektronen zu gewinnen. Ich hoffe, dass es dann möglich sein wird, viele Konstanten der festen Körper theoretisch zu berechnen.

E. FERMI, « Rend. Lincei », *6*, 602 (1927); *7*, 342 (1928); *7*, 726 (1928). « Zeitschr. f. Phys. », *48*, 73; *49*, 550 (1928) – F. RASETTI, « Rend. Lincei », *7*, 915 (1928); « Zeitschr. f. Phys. », *49*, 546 (1928). – G. GENTILE und E. MAJORANA, « Rend. Lincei », Im Erscheinen.

N° 50, 52, 64, 65, 66, 67, 70.

During the winter of 1928-29 Fermi started studying the quantum theory of radiation. His first step was to look at the papers by Dirac (Proc. Roy. Soc. A », *114*, 243, 710, 1927) on this subject and to understand the results obtained by him. The method used by Dirac did not appeal to Fermi, who preferred, as he did very often, to recast the theory in a form mathematically more familiar to him. He did this by the method indicated in this paper and, having obtained the Hamiltonian and the general formulas, he made innumerable examples and applications, the most significant of which, together with his formulation, formed the subject of a course given in April 1929 at the Institut Poincaré in Paris and in a more complete form at the Summer School of Theoretical Physics at Ann Arbor, Michigan (N° 60 *a*) during the summer of 1930. Fermi did not study, at least at the time, the papers on quantum electrodynamics by Pauli and Heisenberg nor was he very familiar at the time with the formalism of second quantization.

He tried very hard to find some solution to the known difficulties of the divergencies of quantum electrodynamics and he filled several notebooks with attempts to find some form of Hamiltonian which would be satisfactory in this respect. The attempts did not bear fruit, but some interesting results are to be found in papers N° 64, 65, 67 and 70.

While doing this work Fermi taught his results to several of his pupils and friends including Amaldi, Majorana, Racah, Rasetti and Segrè. Every day when work was over he gathered the various people mentioned above around his table and started to elaborate before them, first the basic formulation of quantum electrodynamics and then, one after the other, a long series of applications of the general principles to particular physical problems. A striking feature of Fermi's method of working on a theoretical problem in public (so to speak) and of teaching at the same time, was the way in which he could say out loud what he was thinking, proceeding at a steady unhesitating pace; never going extremely fast, but never failing to make progress. The notebooks containing the original manuscript of this work on quantum electrodynamics are kept at the Domus Galilaeana in Pisa.

E. AMALDI.

50.

SOPRA L'ELETTRODINAMICA QUANTISTICA (*)

« Rend. Lincei », *5*, 881-997 (1929).

In questa Nota vengono scritte le equazioni della elettrodinamica in forma quantistica anche per il caso che nel campo vi siano dei corpuscoli elettrici. Viene data per il momento soltanto la forma che corrisponde a corpuscoli di piccola velocità. In alcune Note seguenti verranno mostrate le applicazioni principali.

1. L'elettrodinamica quantistica, per il caso dell'assenza di cariche elettriche, è stata trattata in una forma presso ché definitiva in un recente lavoro di Pauli e Jordan (1). Questi autori decompongono il campo di radia-

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 5 maggio 1929.

(1) W. PAULI e P. JORDAN, « ZS. f. Phys. », *47*, p. 151 (1928).

zione nelle sue componenti armoniche ed applicano, per ciascuna componente, delle condizioni di quantizzazione simili a quelle valide per un oscillatore; essi riescono anche a dedurne delle leggi sulla non commutatività del prodotto delle componenti del campo elettrico e di quello magnetico che, anche nel loro aspetto esterno, soddisfano alla condizione di invarianza relativistica.

Più complicato è il problema della costruzione di una elettrodinamica quantistica per il caso, che praticamente è il più importante, in cui nel campo vi sono anche delle cariche elettriche. Una soluzione parziale di questo problema è stata data da Dirac [2] nel suo fondamentale lavoro sopra la teoria dell'irraggiamento. La elettrodinamica di Dirac è però incompleta per il fatto che essa considera soltanto il campo elettromagnetico di radiazione, e cioè un campo che si possa rappresentare come somma di onde elettromagnetiche piane. In realtà il campo elettromagnetico che si produce in vicinanza di un corpuscolo elettrico in movimento è alquanto più complicato, per modo che la teoria di Dirac corrisponde alla realtà soltanto per quanto riguarda le regioni dello spazio abbastanza lontane dai corpuscoli elettrici che generano il campo. P. e. non si potrebbe trattare, per mezzo di essa, il problema dell'interazione tra due elettroni dello stesso atomo o di atomi vicini tenendo conto che il campo si propaga da uno all'altro per potenziali ritardati; similmente non si può trattare, con la teoria di Dirac, il problema della teoria quantistica della massa elettromagnetica, ecc.

In questa Nota mostrerò una via che può condurre alla costruzione di una elettrodinamica quantistica completa; per il momento scriveremo le equazioni soltanto per il caso che la velocità dei corpuscoli elettrici che generano il campo sia piccola a confronto della velocità della luce, e, in alcune Note seguenti, mostreremo le applicazioni di esse alla teoria quantistica delle masse elettromagnetiche e ad alcuni altri fenomeni.

Nel caso che le particelle elettriche abbiano grandi velocità si può applicare la teoria relativistica di Dirac dell'elettrone rotante; si riesce così a scrivere le equazioni dell'elettrodinamica in forma che soddisfa alla condizione di invarianza relativistica, benché non mi riesca ancora di vedere completamente le conseguenze delle equazioni così ottenute.

2. Per scrivere le equazioni dell'elettrodinamica quantistica, dobbiamo cercare dapprima di porre le equazione dell'elettrodinamica classica in una forma che si presti ad essere tradotta in forma quantistica. Per fare questo, invece di prendere come variabili che descrivono il campo elettromagnetico i valori dei potenziali scalare e vettore in ogni punto dello spazio, noi prenderemo i coefficienti dello sviluppo di essi in integrale di Fourier. Questi coefficienti, che sono naturalmente delle funzioni del tempo soltanto, ci descrivono il potenziale scalare e quello vettoriale per ogni istante in tutto il campo che si considera.

(2) P. A. M. DIRAC, « Proc. Roy. Soc. », *A 114*, 243 (1927).

Per semplificare la considerazione conviene supporre che il campo elettromagnetico che si considera sia racchiuso entro una cavità di volume finito Ω. Facendo poi allontanare le sue pareti a distanza infinita ci si riconduce al caso della radiazione libera in tutto lo spazio.

Siano V, ed $\mathbf{U}$ il potenziale scalare e il potenziale vettore che soddisfano alle equazioni:

$$\Delta V - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = -4\pi\rho \tag{1}$$

$$\Delta \mathbf{U} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial t^2} = -4\pi\rho\frac{\boldsymbol{v}}{c} \tag{2}$$

in cui ρ e $\boldsymbol{v}$ rappresentano rispettivamente la densità delle cariche elettriche e la loro velocità.

Potremo supporre che $\mathbf{U}$ e V, entro lo spazio Ω, possano rappresentarsi nel modo seguente, come somma di componenti sinusoidali nelle coordinate x, y, z:

$$V = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\, c \sum_s Q_s \cos\left(\frac{2\pi\alpha_s\cdot\mathbf{X}}{\lambda_s} + \beta_s\right) \tag{3}$$

$$\mathbf{U} = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\, c \sum_s \boldsymbol{q}_s \sin\left(\frac{2\pi\alpha_s\cdot\mathbf{X}}{\lambda_s} + \beta_s\right) \tag{4}$$

in cui Q_s e $\boldsymbol{q}_s$ sono rispettivamente uno scalare e un vettore che dipendono unicamente dal tempo, α_s è un vettore che dà la direzione dell'onda s^{esima}, $\mathbf{X}$ è un vettore che ha per componenti le tre coordinate x, y, z del punto generico dello spazio, β_s è una costante di fase; infine il fattore di normalizzazione $\sqrt{\frac{2\pi}{\Omega}}\, c$ è stato scelto in modo da semplificare il più possibile le formule che incontreremo nel seguito.

È noto che, al limite per Ω molto grande, il numero delle componenti armoniche del tipo precedente che ha lunghezza d'onda compresa tra λ e $\lambda + d\lambda$, è dato da

$$\frac{4\pi\Omega}{\lambda^4}\, d\lambda \tag{5}$$

o, introducendo al posto della lunghezza d'onda la frequenza corrispondente,

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

si può scrivere la (5) nella forma equivalente

$$\frac{4\pi\Omega}{c^3}\,\nu^2 d \quad . \tag{7}$$

Le (3) e (4) possono risolversi, nel modo consueto, rispetto ai coefficienti Q_s e $\boldsymbol{q}_s$ dello sviluppo; e si trova

$$c\sqrt{2\pi\Omega}\, Q_s = \int V \cos\Gamma_s\, d\tau \tag{8}$$

$$c\sqrt{2\pi\Omega}\, \boldsymbol{q}_s = \int \mathbf{U} \sin\Gamma_s\, d\tau \tag{9}$$

dove si è posto per brevità

$$\Gamma_s = \frac{2\pi\alpha_s \cdot \mathbf{X}}{\lambda_s} + \beta_s \tag{10}$$

e

$$d\tau = dx\,dy\,dz\,. \tag{11}$$

Vogliamo ora stabilire una equazione differenziale a cui soddisfano le Q_s e le $\boldsymbol{q}_s$ e che equivale alle equazioni di Maxwell (1) e (2).

Per far questo moltiplichiamo i due membri di (1) per $\cos\Gamma_s\,d\tau$ ed integriamo a tutto il volume Ω. Con ovvie trasformazioni supponendo che sulla superficie che limita Ω il potenziale si annulli, e che il campo elettromagnetico si annulli in modo tale che si possano omettere certi integrali estesi a tale superficie, si trova

$$-4\pi\int\rho\cos\Gamma_s\,d\tau = \int\Delta V\cdot\cos\Gamma_s\,d\tau - \frac{1}{c^2}\int\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\cos\Gamma_s\,d\tau =$$

$$= +\int V\cdot\Delta\cos\Gamma_s\cdot d\tau - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{dt^2}\int V\cos\Gamma_s\,d\tau$$

e siccome da (10) risulta

$$\Delta\cos\Gamma_s = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\cos\Gamma_s$$

si ricava, tenendo presente la (8) e la (6),

$$\ddot{Q}_s + 4\pi^2\nu_s^2 Q_s = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\,c\int\rho\cos\Gamma_s d\tau. \tag{12}$$

Se supponiamo che le cariche elettriche siano concentrate in punti di cariche $e_1, e_2, e_3, \cdots$ aventi coordinate $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \cdots$, l'integrale del secondo membro di (12) può senz'altro effettuarsi, e l'equazione (12) diventa

$$\ddot{Q}_s + 4\pi_2\nu_s^2 Q_s = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\,c\sum_i e_i\cos\left(\frac{2\pi\alpha_s\cdot\mathbf{X}_i}{\lambda} + \beta_s\right) = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\,c\sum_i e_i\cos\Gamma_{si} \tag{13}$$

dove la somma deve essere estesa a tutte le cariche elettriche del campo.

Operando in modo simile sopra le componenti $\boldsymbol{q}_s$ dello sviluppo del potenziale vettore si trova per esse l'equazione.

$$\ddot{\boldsymbol{q}}_s + 4\pi^2\nu_s^2\boldsymbol{q}_s = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\sum_i e_i\,\mathbf{X}_i\sin\Gamma_{si}\,. \tag{14}$$

Indicando con χ_s, w_{s1}, w_{s2} le componenti del vettore $\boldsymbol{q}_s$ rispettivamente nella direzione α_s e in due altre direzioni $\mathbf{A}_{s1}$ ed $\mathbf{A}_{s2}$ perpendicolari tra di loro e perpendicolari alla direzione α_s, possiamo scrivere

$$\boldsymbol{q}_s = \alpha_s\chi_s + \mathbf{A}_{s1}w_{s1} + \mathbf{A}_{s2}w_{s2} \tag{15}$$

dove con $\mathbf{A}_{s1}$ ed $\mathbf{A}_{s2}$ si sono indicati i versori delle due direzioni corrispondenti. L'equazione (14) si può ora sostituire con le tre equazioni scalari equivalenti:

$$\ddot{\chi}_s + 4\pi^2\nu_s^2\chi_s = \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}}\sum_i e_i\,(\alpha_s\cdot\mathbf{X}_i)\sin\Gamma_{si} \tag{16}$$

$$(17)\qquad \begin{cases} \ddot{w}_{s1} + 4\pi^2 \nu_s^2 w_{s1} = \sqrt{\dfrac{8\pi}{\Omega}} \sum_i e_i (\mathbf{A}_{s1} \cdot \mathbf{X}_i) \sin \Gamma_{si} \\ \ddot{w}_{s2} + 4\pi^2 \nu_s^2 w_{s2} = \sqrt{\dfrac{8\pi}{\Omega}} \sum_i e_i (\mathbf{A}_{s2} \cdot \mathbf{X}_i) \sin \Gamma_{si} . \end{cases}$$

Dalle equazioni (13) e (16) si deduce subito una relazione tra Q_s e χ_s. Basta per questo derivare la (13) rispetto al tempo e sommarla poi membro a membro con la (16) moltiplicata per $2\pi\nu_s$. Si trova così

$$(18)\qquad \left(\frac{d^2}{dt^2} + 4\pi^2 \nu_s^2\right)(2\pi \nu_s \chi_s + \dot{Q}_s) = 0 .$$

Questa equazione è evidentemente soddisfatta se si pone

$$(19)\qquad 2\pi \nu_s \chi_s + \dot{Q}_s = 0 .$$

Questa equazione, come immediatamente si verifica, è identica alla nota relazione

$$(20)\qquad \operatorname{div} \mathbf{U} + \frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t} = 0$$

che lega tra di loro il potenziale scalare e il potenziale vettore; in virtù di (18) tale relazione, pur non essendo una conseguenza delle equazioni differenziali, resta tuttavia verificata per tutti i valori del tempo a condizione che, all'istante iniziale, essa sia verificata insieme alla sua derivata prima.

3. Siamo ora in grado di scrivere le equazioni del movimento delle cariche elettriche e le equazioni del campo elettromagnetico in una forma che consente la loro immediata traduzione nelle equazioni della meccanica quantistica. In questa Nota ci limiteremo, come si è detto, a svolgere la teoria non relativisticamente; vale a dire, supporremo che le velocità delle cariche elettriche siano sempre piccole a confronto della velocità della luce.

Come coordinate per determinare le posizioni delle cariche prenderemo

$$\mathbf{X}_1 , \mathbf{X}_2 , \cdots , \mathbf{X}_i , \cdots .$$

E come coordinate che determinano il campo elettromagnetico

$$Q_s , \chi_s , w_{s1} , w_{s2} .$$

Queste ultime, per mezzo delle equazioni (3), (4), (15) determinano in tutti i punti del campo i potenziali scalare e vettore. Tra le coordinate Q_s e χ_s passa la relazione (19). Possiamo tuttavia considerare queste due variabili come indipendenti, poiché abbiamo visto che l'equazione (19) è una conseguenza delle equazioni differenziali, quando almeno si ammetta, come vogliamo fare, che essa sia verificata, insieme alla sua derivata, all'istante iniziale. La (19) si riduce dunque soltanto a una condizione da imporre alle costanti di integrazione.

Accanto alle coordinate.

$$\mathbf{X}_i , Q_s , \chi_s , w_{s1} , w_{s2}$$

considereremo anche altre variabili

$$\mathbf{p}_i , P_s , \tilde{\omega}_s , \omega_{s1} , \omega_{s2}$$

che rappresenteranno i momenti coniugati ad esse.

Possiamo ora verificare che, nella nostra approssimazione non relativistica, le equazioni del movimento e dell'elettrodinamica si possono derivare dalla seguente funzione Hamiltoniana

$$(21) \qquad H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_s \left[\frac{1}{2}\{\omega_{s1}^2 + \omega_{s2}^2 + \tilde{\omega}_s^2 - P_s^2\} + 2\pi^2 \nu_s^2 \{w_{s1}^2 + w_{s2}^2 + \chi_s^2 - Q_s^2\} + c\sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}} \sum_{is} e_i Q_s \cos \Gamma_{si} - \sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}} \sum_{is} \frac{e_i}{m_i} [(\alpha_s \chi_s + \mathbf{A}_{s1} w_{s1} + \mathbf{A}_{s2} w_{s2}) \cdot \boldsymbol{p}_i] \sin \Gamma_{si}.$$

Ciò si verifica immediatamente per quanto riguarda le equazioni del movimento; infatti la parte che contiene le coordinate $\mathbf{X}_i$ delle cariche elettriche e i loro momenti $\boldsymbol{p}_i$, in virtù delle (3) e delle (4) si riduce a

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \Sigma e_i V_i - \Sigma \frac{e_i}{c} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \cdot \mathbf{U}_i + (\text{parte indipendente da } \boldsymbol{p}_i \text{ e } \mathbf{X}_i)$$

che non è altro che la consueta Hamiltoniana di un sistema di punti materiali carichi elettricamente e posti in un campo elettromagnetico.

Per verificare che dalla Hamiltoniana (21) seguono anche le equazioni dell'elettromagnetismo, formiamoci ad esempio le equazioni canoniche per la coppia di variabili coniugate Q_s, P_s. Tali equazioni risultano

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_s} = -P_s \quad ; \quad \frac{dP_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_s} = +4\pi^2 \nu_s^2 Q_s - c\sqrt{\frac{8\pi}{\Omega}} \sum_i e_i \cos \Gamma_{si}.$$

Eliminando da queste due equazioni il momento P_s ritroviamo la (13); in modo simile, tenendo conto che, in prima approssimazione, i momenti $\boldsymbol{p}_i$ coniugati alle coordinate $\mathbf{X}_i$ delle cariche, sono le quantità di moto $m\dot{\mathbf{X}}_i$, si verificherebbe che, dalla nostra Hamiltoniana, seguono anche le (16) e (17). Siccome le equazioni (13), (16) e (17) sono equivalenti alle equazioni dell'elettrodinamica (1) e (2), resta dimostrato che anche tali equazioni possono dedursi dalla Hamiltoniana (21).

5. Avendo così scritto le equazioni dell'elettrodinamica e del movimento delle cariche sotto forma canonica, resta immediata la loro traduzione in equazioni di meccanica quantistica. Basta per questo considerare l'espressione H come un operatore, in cui i momenti, secondo l'ordinaria regola, siano equivalenti all'operazione di derivazione rispetto alla coordinata corrispondente e di moltiplicazione per $-\frac{h}{2\pi i}$. L'equazione di Schroedinger sarà allora la seguente

$$(22) \qquad H\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Mostreremo nelle Note seguenti l'applicazione di questa equazione.

N° 51.

This paper records Fermi's contribution to a discussion by letter which he carried on with Levi-Civita about the effect of the increase in mass of a planet caused by the fall of meteorites. The average velocity of the meteorites, which had been neglected in Levi-Civita's previous work, is taken into account by Fermi under various simple hypotheses concerning their velocity distribution in the frame of reference of the fixed stars.

E. SEGRÈ.

51.
SUL MOTO DI UN CORPO DI MASSA VARIABILE (*)

« Rend. Lincei », 9, 984–986 (1929).

Viene precisato in questa Nota l'effetto della caduta di meteoriti, sopra le equazioni del movimento di un pianeta.

. . . I risultati dell'effetto della caduta dei meteoriti sopra le equazioni del movimento di un pianeta, mi pare si possano precisare al modo seguente.

Sia $\mathbf{V}$ la velocità (vettoriale) del pianeta; m la sua massa (funzione del tempo t) e v la velocità di uno dei meteoriti; $\bar{v}$ il valore medio (vettoriale) della velocità dei meteoriti che cadono sul pianeta nel tempo dt. Nelle sue Note (1) è sostanzialmente contenuta l'equazione seguente

$$\frac{d(m\mathbf{V})}{dt} = \mathbf{F} + \frac{dm}{dt}\bar{v}. \tag{1}$$

Il problema si riduce dunque al calcolo di $\bar{v}$, che Lei ha supposto senz'altro eguale a zero. La determinazione di $\bar{v}$ dipende naturalmente dalle ipotesi che si fanno sopra la legge di distribuzione delle velocità dei meteoriti. L'ipotesi più naturale è forse ammettere che essi abbiano velocità media nulla rispetto allo spazio delle stelle fisse; e che la legge di distribuzione delle velocità sia Maxwelliana.

Più generalmente ammettiamo, per ora, che si abbia una legge di distribuzione delle velocità dei meteoriti che ammetta simmetria sferica; per modo che la probabilità che un meteorita abbia velocità appartenente a un elemento dw dello spazio rappresentativo delle velocità sia $f(v)\,dw$ essendo f una funzione, per ora arbitraria, della sola grandezza della velocità de meteorita.

(*) Presentata dal Socio T. Levi-Civita nella seduta del 1° giugno 1929.

(1) Questi « Rendiconti », vol. VIII, pp. 329–333, 621–622 9(128).

La probabilità di un urto del pianeta con un meteorita di velocità v è evidentemente, proporzionale a $f(v)\,dw$ e, inoltre, alla velocità relativa

$$g = |\,\boldsymbol{v} - \mathbf{V}\,|$$

del pianeta e del meteorita.

Il valor medio della velocità dei meteoriti che cadono sul pianeta è dunque

$$\bar{\boldsymbol{v}} = \frac{\int \boldsymbol{v}\,|\boldsymbol{v} - \mathbf{V}|\,f\,dw}{\int |\boldsymbol{v} - \mathbf{V}|\,f\,dw}.$$

È evidente, per simmetria, che $\bar{\boldsymbol{v}}$ deve essere parallelo a $\mathbf{V}$. Riducendoci dunque a calcolare solo la componente nella direzione di $\mathbf{V}$, che è l'unica diversa da zero, ed usando coordinate polari in modo che si possa porre $dw = 2\pi \sin\theta\, d\theta\, v^2\, dv$, troviamo

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty \int_0^\pi v\cos\theta \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\cos\theta}\, f(v)\, 2\pi \sin\theta\, d\theta\, v^2\, dv}{\int_0^\infty \int_0^\pi \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\cos\theta}\, f(v)\, 2\pi \sin\theta\, d\theta\, v^2\, dv}.$$

L'integrazione rispetto a θ si effettua subito e dà come risultato

$$-\bar{v} = \frac{\int_0^V v^3 f(v)\,dv\left[\frac{2}{3}v - \frac{2}{15}\frac{v^3}{V^2}\right] + \int_V^\infty v^3 f(v)\,dv\left[\frac{2}{3}V - \frac{2}{15}\frac{V^3}{v^2}\right]}{\int_0^V v^2 f(v)\,dv\left[2V + \frac{2}{3}\frac{v^2}{V}\right] + \int_V^\infty v^2 f(v)\,dv\left[2v + \frac{2}{3}\frac{V^3}{v^2}\right]}.$$

Se per $f(v)$ si pone l'espressione Maxwelliana

$$f(v) = e^{-h^2 v^2}$$

il calcolo degli integrali non si può fare coi mezzi ordinari, e bisognerebbe ricorrere alle tabelle dei valori della funzione

$$\Theta(x) = \int_x^\infty e^{-x^2}\,dx.$$

Il risultato è invece estremamente semplice se si ammette, con ipotesi certamente non rispondente alla realtà, che la grandezza della velocità di tutti i meteoriti sia la stessa. In questa ipotesi si trova infatti

$$\bar{v} = \begin{cases} -\dfrac{v^2}{5V}\dfrac{5V^2 - v^2}{3V^2 + v^2} & \text{per } v \leq V \\ -\dfrac{V}{5}\dfrac{5v^2 - V^2}{3v^2 + V^2} & \text{per } v \geq V. \end{cases}$$

Se, in particolare, ammettiamo che la velocità dei meteoriti sia molto maggiore di quella del pianeta, risulta, dalle formule precedenti, l'espressione semplicissima

$$\bar{\boldsymbol{v}} = -\frac{\mathbf{V}}{3}.$$

È interessante vedere la forma che prende l'equazione del movimento (1) in questa ipotesi. Ponendo in essa per $\bar{\boldsymbol{v}}$ il valore precedente, si trova

$$\frac{d(m\mathbf{V})}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{3}\mathbf{V}\frac{dm}{dt}$$

che si può anche scrivere

$$\frac{1}{m^{1/3}}\frac{d}{dt}(m^{4/3}\mathbf{V}) = \mathbf{F}.$$

Questa forma, come si vede, non è molto dissimile da quella ordinaria, alla quale naturalmente si riduce se la massa non dipende dal tempo.

N° 52.

For the introduction to this paper see N° 50.

52.

SULLA TEORIA QUANTISTICA DELLE FRANGE DI INTERFERENZA (*)

« Rend. Lincei », *10*, 72–77 (1929); « Nuovo Cimento », *7*, 153–158 (1930).

In questo lavoro viene svolta, in base alla teoria di Dirac dell'irraggiamento, la teoria di un fenomeno di interferenza e, precisamente, delle frange di Lippmann. Si vede dal procedimento che lo stesso metodo potrebbe applicarsi in generale alla trattazione di qualsiasi fenomeno di interferenza. Il risultato coincide con quello della teoria elettromagnetica classica.

Il punto di vista fondamentale della teoria di Dirac (1) dell'irraggiamento, consiste nel trattare un atomo che emette oppure assorbe luce, e la radiazione nello spazio come un unico sistema, che ha come coordinate, oltre alle coordinate dell'atomo, anche certe altre variabili che servono a specificare i valori dei potenziali del campo elettromagnetico in ogni punto dello spazio. Se, per semplificare la considerazione, pensiamo la radiazione racchiusa entro una cavità, sappiamo che la radiazione potrà vibrare soltanto secondo certe frequenze caratteristiche, dipendenti dalla forma e dalle dimensioni della cavità. Si possono allora prendere come coordinate del campo di radiazione, per ciascuna vibrazione fondamentale, il valore del campo elettrico istantaneo in uno dei ventri, oppure una grandezza ad esso proporzionale, per modo che per ogni frequenza fondamentale si ha una coordinata. Se si fanno allontanare all'infinito le pareti della cavità le vibrazioni fondamentali della radiazione finiscono per tendere a certe distribuzioni asintotiche, in modo che, al limite, cessa ogni influenza delle pareti della cavità sopra il fenomeno e ci si riconduce al caso dello spazio libero.

È noto che la teoria di Dirac rende conto in modo soddisfaciente di tutto il gruppo di fenomeni connessi con gli scambi energetici tra la luce e la materia (emissione, assorbimento, vita media degli atomi, fenomeni di dispersione, ecc. . . .). Essa invece deve essere in qualche modo integrata per rendere conto anche dell'azione che esercitano tra di loro due atomi vicini o due elettroni dello stesso atomo (propagazione dell'azione per potenziali ritardati, ecc. . . .). Un tentativo di perfezionare la teoria di Dirac in questo

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 1° giugno 1929.

(1) P. A. M. DIRAC, « Proc. Roy. Soc. », *A 114*, 243, 710 (1927).

senso è stato da me fatto in una Nota recente pubblicata in questi « Rendiconti ». Senza occuparmi di questo raffinamento della teoria vorrei far vedere in questa Nota, sopra un esempio concreto, che la teoria di Dirac rende conto anche dei fenomeni di interferenza; per modo che si può ben dire che essa comprende in sé tutte le proprietà dell'irradiazione.

Il criterio in base al quale si può costruire una teoria dell'interferenza è il seguente. Gli elementi del problema sono: un atomo emittente, A, che funziona da sorgente di luce; un interferometro, che possiamo, schematicamente, pensare costituito da un insieme di schermi opachi, di superficie riflettenti, oppure che delimitano mezzi di differente indice di rifrazione; infine un altro atomo B che, assorbendo più o meno intensamente la luce emessa da A, ci indica in quali regioni dello spazio la radiazione emessa da A arriva con intensità maggiore (frange chiare) e in quali punti essa arriva con intensità minore (frange oscure). Naturalmente, secondo il criterio fondamentale della teoria di Dirac, i due atomi A e B e il campo di radiazione dovranno venir considerati come un unico sistema, che deve venir trattato con i metodi della meccanica quantistica.

Consideriamo dapprima il caso che non ci sia l'interferometro. Supponiamo che, all'istante iniziale, l'atomo A sia eccitato e l'atomo B sia invece nello stato fondamentale; supporremo infine che, all'istante iniziale, non vi sia radiazione nello spazio circostante ai due atomi. Si trova allora che l'effetto dell'interazione tra i due atomi e il campo di radiazione è il seguente. Supponiamo che sia trascorso, dall'istante iniziale un certo tempo t grande in confronto alla vita media dell'atomo A, in modo che sia praticamente nulla la probabilità che esso sia ancora eccitato. Si trova allora che se $t < \frac{r}{c}$ (r essendo la distanza tra i due atomi A e B) l'energia perduta dall'atomo A diseccitandosi si ritrova certamente in una delle componenti armoniche della radiazione. Se invece $t > \frac{r}{c}$ vi è sempre una certa probabilità di trovare l'energia perduta da A in una delle componenti della radiazione; vi è però anche una certa probabilità (inversamente proporzionale ad r^2) di non trovare energia di radiazione e di trovare invece eccitato l'atomo B. Come si vede in questi risultati che, per ristrettezza di spazio, non possiamo qui dimostrare, è contenuta la teoria della propagazione della luce con velocità eguale a c.

Dobbiamo ora analizzare quale influenza è esercitata, sopra il sistema costituito dai due atomi A e B e dalla radiazione, dalla presenza dell'interferometro. Osserviamo per questo che le vibrazioni fondamentali della radiazione racchiusa entro una cavità vengono alterate dalla presenza in essa di superficie riflettenti o rifrangenti, schermi, ecc. . . . ; in modo che, mentre nel caso che non vi sia l'interferometro, si possono prendere come vibrazioni fondamentali delle onde stazionarie piane, ciò non è più lecito quando vi sia l'interferometro, poiché verranno introdotte delle particolari condizioni ai limiti sulle superficie dei pezzi ottici che lo costituiscono.

Per svolgere la teoria sopra un esempio il più possibile semplice, vogliamo riferirci al caso delle frange di Lippmann che si formano per interferenza tra le onde luminose che arrivano sopra uno specchio piano e

quelle che vengono riflesse all'indietro dallo specchio. Dovremo dunque considerare il sistema costituito da un atomo emittente, un atomo assorbente e la radiazione contenuta entro una cavità una delle cui pareti è costituita dallo specchio la cui presenza dà origine alle frange di Lippmann; dovremo poi passare al limite allontanando a distanza infinita tutte le pareti della cavità, ad eccezione, naturalmente, di quella costituita dallo specchio, che resta invece fissa.

Prendiamo un sistema di assi x, y, z in modo che gli assi y e z si trovino nel piano dello specchio. Per semplicità supporremo che i due atomi A e B si trovino tutti e due sull'asse delle x; siano x e x' le loro ascisse. Ammetteremo anche che le direzioni di vibrazione dei due atomi, almeno per quanto riguarda gli stati quantici che ci interessano, coincidano con la direzione y.

Indichiamo con n ed n' i numeri che caratterizzano gli stati quantici dei due atomi e con $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_s, \cdots$ i numeri che caratterizzano gli stati quantici delle diverse componenti armoniche della radiazione. La funzione di Schroedinger sarà in generale una combinazione lineare

$$\Psi = \Sigma\, a_{nn' n_1 n_2 \cdots n_s \cdots}\, \psi_{nn' n_1 n_2 \cdots n_s \cdots}$$

delle funzioni corrispondenti agli stati quantici $n, n', n_1, n_2, \cdots, n_s, \cdots$ I quadrati dei moduli delle a,

$$\left| a_{nn' n_1 n_1 \cdots n_s \cdots} \right|^2$$

rappresentano la probabilità che i due atomi si trovino negli stati n ed n' e le diverse componenti di radiazione negli stati $n_1, n_2, \cdots, n_s, \cdots$

Se non vi fosse interazione tra i due atomi e il campo di radiazione, le a sarebbero costanti. L'interazione ha invece per effetto che le a cessano di essere costanti ma vengono a dipendere dal tempo, soddisfacendo alla equazione differenziale

$$\dot{a}_n = \frac{2\pi i}{h} \sum_m \mathrm{H}_{nm}\, a_m \,. \tag{1}$$

(Per semplicità tutti gli indici delle a sono stati riassunti con una sola lettera, n oppure m); H_{nm} sono gli elementi della matrice di perturbazione che rappresenta l'interazione tra i due atomi e la radiazione. Le equazioni differenziali (1) permettono di determinare i valori delle a conoscendo i loro valori iniziali.

Supporremo che inizialmente l'atomo A sia eccitato nello stato quantico 2 ($n = 2$), invece l'atomo B si trovi nello stato fondamentale $n' = 1$; supporremo inoltre che inizialmente non vi sia radiazione nel campo, cioè $n_1 = n_2 = n_3 = \cdots n_s = \cdots = 0$. Ciò vuol dire che all'istante iniziale $t = 0$ si può porre:

$$a_{2,1,0,0,\cdots,0,\cdots} = 1 \tag{2}$$

e tutte le altre a eguali a zero; poiché è certo che, all'istante iniziale, i due atomi e la radiazione si trovano rispettivamente negli stati $2, 1, 0, 0, \cdots, 0 \cdots$

Se non vi fosse la perturbazione dovuta all'interazione, questa situazione non muterebbe col tempo, L'effetto della perturbazione rende invece, come si è detto, le a dipendenti dal tempo, per modo che alcune delle a che hanno valore iniziale nullo, possono, dopo un certo tempo, avere valore diverso da zero.

A noi interessa particolarmente di conoscere, in funzione del tempo il valore della grandezza

$$a_{1,2,0,0,\cdots,0,\cdots}$$

poiché il quadrato del suo modulo rappresenta la probabilità che il primo atomo si sia diseccitato, passando dallo stato $n = 2$ allo stato $n = 1$, e che la energia da lui emessa sia stata assorbita dal secondo atomo il quale sia passato così dallo stato $n' = 1$ allo stato $n' = 2$.

Ci manca lo spazio per sviluppare qui il calcolo di $a_{1,2,0,0,\cdots,0,\cdots}$, in base alle equazioni differenziali (1) e alle condizioni iniziali (2). Dobbiamo qui limitarci a indicare il risultato, riservandoci di tornare in altro luogo sopra questo argomento. Ammettendo per semplicità che il primo atomo A abbia una vita media brevissima, e che invece la vita media del secondo atomo B sia lunghissima, si trova

$$(3)\quad a_{1,2,0,\cdots,0,\cdots} = \begin{cases} 0 & \text{per } t < t_1 \\ -\dfrac{1}{x-x'}\,\dfrac{16\pi^3 e^2}{c^2 h}\,\dfrac{\nu Q\,\nu' Q'}{2\pi i(\nu'-\nu)+\dfrac{1}{2\tau}}\,e^{\frac{2\pi i\nu'(x-x')}{c}} & \text{per } t_1 < t < t_2 \\ -\dfrac{16\pi^3 e^2}{c^2 h}\,\dfrac{\nu Q\,\nu' Q'}{2\pi i(\nu'-\nu)+\dfrac{1}{2\tau}}\left[\dfrac{1}{x-x'}\,e^{\frac{2\pi i\nu'(x-x')}{c}}\right. & \\ \qquad \left. -\dfrac{1}{x-x'}\,e^{\frac{2\pi i\nu'(x+x')}{c}}\right] & \text{per } t > t_2\,. \end{cases}$$

In questa equazione ν e ν' sono le frequenze delle righe emesse dai due atomi nel salto quantico tra gli stati 2 ed 1. Q e Q' sono due grandezze il cui quadrato è proporzionale all'intensità con cui i due atomi emettono le dette righe (propriamente Q e Q' sono gli elementi 2 , 1 delle matrici che rappresentano la componente y del momento elettrico dei due atomi), τ è la vita media dell'atomo A. τ per ipotesi è molto piccolo, e quindi la riga emessa dal primo atomo è molto larga; invece, essendo la vita media del secondo atomo assai lunga, la riga che esso è capace di assorbire è assai stretta. Abbiamo posto infine nelle (3)

$$(4)\qquad t_1 = \frac{x-x'}{c}\quad ;\quad t_2 = \frac{x+x'}{c}$$

per modo che t_1 rappresenta l'istante in cui un'azione, partita da A all'istante 0 con velocità c, arriva in B; e t_2 rappresenta l'istante in cui essa vi ritorna dopo essersi riflessa sopra lo specchio.

Rileviamo dalla formula (3) che, fino all'istante t_1, l'atomo B si eccita. Tra gli istanti t_1 e t_2 esso ha una certa probabilità di essere eccitato (questo

effetto, classicamente, si interpreta come effetto dell'onda proveniente direttamente dall'atomo emittente A). Dopo l'istante t_2 la probabilità che l'atomo B sia eccitato viene di nuovo bruscamente a variare e può, secondo i casi, aumentare o diminuire (effetto dell'onda, partita da A, che ritorna in B dopo la riflessione sopra lo specchio).

Se consideriamo, ciò che praticamente interessa, un istante successivo a t_2, per il quale è dunque applicabile la terza delle formule (3), riconosciamo subito che la probabilità di eccitazione dell'atomo B, dipende notevolmente dalla sua distanza x' dal piano dello specchio. Si vede immediatamente che le massime probabilità di eccitazione si hanno quando i due fattori esponenziali $e^{\frac{2\pi i\nu'(x\pm x')}{c}}$ hanno fase opposta, cioè quando

$$2\pi n + \pi = \frac{2\pi\nu'(x+x')}{c} - \frac{2\pi\nu'(x-x')}{c} = \frac{4\pi\nu'}{c}x' \quad (n = \text{numero intero})$$

ossia quando

$$x' = \frac{\lambda'}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Queste posizioni corrispondono, anche classicamente, ai ventri delle onde stazionarie. Similmente si trova che i nodi, in cui la probabilità di eccitazione dell'atomo B è minima, corrispondono invece alle posizioni

$$x' = \frac{\lambda'}{2}n.$$

Si ritrovano così in modo completo i risultati che dà in questo caso la teoria classica dell'interferenza.

N° 53.

A calculation, by wave-mechanical methods, of the strength of the coupling between the orbital angular momentum of the electrons and the molecular axis for the He_2 molecule. The levels investigated are those designated as the $4\,d$ complex, where $n = 4$, $l = 2$ and the purpose is to determine the energy differences of the states where the axial component of the electronic angular momentum is 0, 1 or 2. The results are in good agreement with the experimental value. This work was discussed at length with E. Majorana who had recently joined the Rome Institute.

F. RASETTI.

53.

SUL COMPLESSO $4\,d$ DELLA MOLECOLA DI ELIO (*)

« Rend. Lincei », *10*, 515–517 (1929); « Nuovo Cimento », *7*, 159–161 (1930).

La teoria delle perturbazioni permette di calcolare, per la molecola di elio, l'energia di accoppiamento tra la retta congiungente i due nuclei della molecola e la quantità di moto areale degli elettroni. Se ne deducono le differenze tra i termini $4\,d\sigma$, $4\,d\pi$, $4\,d\delta$ in accordo coi valori sperimentali.

Nelle molecole degli atomi di piccolo peso atomico, particolarmente nelle molecole H_2 ed He_2, si osservano numerosi gruppi di termini spettroscopici, caratterizzati dallo stesso valore del numero quantico totale n e azimutale l. Si ha così, per esempio, nell'elio il gruppo dei termini $4\,d$, aventi numero quantico totale 4 e numero quantico azimutale 2. Il comportamento di questi termini, studiato particolarmente da W. Weizel [1] e G. H. Dieke [2], presenta le seguenti particolarità. Finché il quanto di rotazione R dei nuclei è piccolo, e cioè per rotazione lenta, il quanto azimutale l si orienta rispetto alla retta congiungente i nuclei, in modo che la sua proiezione λ sopra questa retta assume un valore intero. Nel caso dei termini $4\,d$, aventi $l = 2$, la proiezione può prendere i valori 0, 1, 2, e si hanno in corrispondenza i termini indicati con i simboli

$$4\,d\sigma\,,\ 4\,d\pi\,,\ 4\,d\delta\,.$$

Quando invece la rotazione diventa rapida (R grande), viene a rompersi l'accoppiamento tra l e la retta congiungente i nuclei. Ciò ha per effetto uno spezzamento in due dei termini $4\,d\pi$ e $4\,d\delta$ (σ–type doubling); infine, al limite per R molto grande, l finisce per accoppiarsi completamente con R.

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 3 novembre 1929.

(1) W. WEIZEL, « Zs. f. Phys. », *56*, 727 (1929).

(2) G. H. DIEKE, « Zs. f. Phys. », *57*, 71 (1929).

In questa Nota mi sono proposto di calcolare le differenze tra i termini $4\,d\sigma$, $4\,d\pi$, $4\,d\delta$ del complesso. Ciò può farsi abbastanza facilmente per mezzo della teoria delle perturbazioni della meccanica quantistica, approfittando del fatto che, avendo i termini in questione dei numeri quantici totale e azimutale abbastanza elevati, le autofunzioni dell'elettrone luminoso differiscono per essi abbastanza poco dalle autofunzioni dell'atomo di idrogeno; per modo che si ha in tali autofunzioni una prima approssimazione molto comoda. La legittimità di questo processo è confermata dal fatto che i termini in questione possono rappresentarsi abbastanza bene per mezzo di una formula di Rydberg e la correzione di Rydberg risulta molto piccola. Noi prenderemo dunque come autofunzioni imperturbate per i tre termini $4\,d\sigma$, $4\,d\pi$, $4\,d\delta$ della molecola di elio le corrispondenti autofunzioni dell'atomo di idrogeno; e cioè:

$$(1)\qquad \begin{cases} \psi_0 = (3\cos^2\theta - 1)\, r^2 \left(1 - \dfrac{r}{12 r_0}\right) e^{-\frac{r}{4 r_0}} \\ \psi_1 = \sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}\, r^2 \left(1 - \dfrac{r}{12 r_0}\right) e^{-\frac{r}{4 r_0}} \\ \psi_2 = \sin^2\theta\, e^{\pm 2 i\varphi}\, r^2 \left(1 - \dfrac{r}{12 r_0}\right) e^{-\frac{r}{4 r_0}} \end{cases}$$

in cui $r_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm. rappresenta il raggio della prima orbita dell'idrogeno.

Il potenziale perturbatore V deriva principalmente dal fatto che i due nuclei, invece di essere riuniti nel centro di gravità della molecola, hanno uno dall'altro una certa distanza a. Siccome ciascuno dei due nuclei è accompagnato da un elettrone, la sua carica effettiva sarà e invece di $2\,e$. Vi è inoltre un terzo elettrone, oltre all'elettrone di valenza; siccome però il campo dovuto ad esso verosimilmente non differisce molto da un campo centrale, noi non ne considereremo qui l'azione. Come potenziale perturbatore avremo dunque da considerare il potenziale dovuto a due cariche positive e concentrate in due punti distanti di a uno dall'altro, ed aventi nel loro punto di mezzo una carica negativa $-2\,e$. Questo potenziale può svilupparsi in potenze inverse di r; il primo termine dello sviluppo è:

$$(2)\qquad V = \frac{e a^2}{4 r^3}(3\cos^2\theta - 1)\,.$$

Questa espressione rappresenta bene il potenziale perturbatore per valori abbastanza grandi di r; siccome però le autofunzioni (1) hanno valori molto piccoli per r piccolo, potremo senz'altro prendere (2) come potenziale perturbatore.

È noto dalla teoria delle perturbazioni che le perturbazioni delle energie dei nostri tre termini, dovute al potenziale perturbatore V, sono date da:

$$\varepsilon_0 = -e\frac{\int V |\psi_0|^2 d\tau}{\int |\psi_0|^2 d\tau} \quad ; \quad \varepsilon_1 = -e\frac{\int V |\psi_1|^2 d\tau}{\int |\psi_1|^2 d\tau} \quad ; \quad \varepsilon_2 = -e\frac{\int V |\psi_2|^2 d\tau}{\int |\psi_2|^2 d\tau}\,.$$

Sostituendo negli integrali le espressioni (1) e (2) delle ψ e di V, ed effettuando le quadrature si trova:

$$(4) \qquad \varepsilon_0 = -2\frac{e^2 a^2}{13440 r_0^3} \quad ; \quad \varepsilon_1 = -\frac{e^2 a^2}{13440 r_0^3} \quad ; \quad \varepsilon_2 = 2\frac{e^2 a^2}{13440 r_0^3} \cdot$$

Siccome nella molecola di elio si ha, con grande approssimazione, $a = 2 r_0$, abbiamo

$$\frac{e^2 a^2}{13440 r_0^3} = \frac{e^2}{2 r_0}\frac{1}{1680} \cdot$$

Esprimendo le energie in numeri di onde si ha

$$\frac{e^2}{2 r_0} = 109737 \text{ numeri di onde}$$

poiché $e^2/2 r_0$ rappresenta il numero di Rydberg. Abbiamo dunque infine

$$\varepsilon_0 = -130 \quad ; \quad \varepsilon_1 = -65 \quad ; \quad \varepsilon_2 = 130 \text{ numeri di onde.}$$

Empiricamente sono conosciute le differenze tra i termini $4\,d\delta$ e $4\,d\sigma$, e tra i termini $4d\pi$ e $4d\sigma$. Tali differenze risultano dalla nostra teoria espresse da

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 260 \quad ; \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 65 \,.$$

I corrispondenti valori sperimentali sono invece

$$300 \qquad 75 \,.$$

Come si vede l'accordo tra teoria ed esperienza è abbastanza buono, siccome la divergenza è di circa il 15 %. Questa differenza residua è verosimilmente dovuta alle ipotesi semplificative della teoria e probabilmente in buona parte al fatto che si è trascurata l'influenza perturbatrice di uno degli elettroni.

N° 54 *a* and 54 *b*.

The purpose of the paper is to explain the observations reported by Rasetti and by Füchtbauer and collaborators, showing that the intensity ratios of the two components of the S-P doublets in the alkalies sometimes differ appreciably from the value 2 predicted by the elementary theory. Large discrepancies from the value 2 are observed for the second and higher doublets of the series in the heavier alkalies.

This had been the subject of Rasetti's thesis and was in the tradition of Puccianti of Pisa who had used the anomalous dispersion of vapors to measure line intensities. The anomaly reported above had remained a puzzle for many years.

One day studying Pauli's theory of the spin Fermi found the qualitative reason for the effect. He explained it in detail to Segrè at 2 P.M. challenging him to have the calculation completed by 4 P.M., after which time Fermi would do the work (as he did).

The simplicity of the assumptions, the directness of approach and the exceptionally lucid treatment make this paper a classic among the early applications of perturbation theory to atomic spectroscopy. Its theme and methods made a deep impression on Fermi and the line of thought of perturbations in spectra recurs repeatedly in his work.

Paper N° 54 *b* is an Italian version of N° 54 *a*.

F. RASETTI.

54 *a*.

ÜBER DAS INTENSITÄTSVERHÄLTNIS DER DUBLETTKOMPONENTEN DER ALKALIEN

« Z. Physik », *59*, 680–686 (1930).

Nach den bekannten Intensitätsregeln sollte das Intensitätsverhältnis der Komponenten für alle Dublette der Hauptserie der Alkalien 2: 1 sein. Die experimentell gefundenen Verhältnisse weichen, hauptsächlich bei Cäsium, sehr weit von dem theoretischen Werte ab. In vorliegender Arbeit wird diese Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment erklärt.

Nach den zuerst von Dorgelo und Burger aufgestellten und später durch die Quantenmechanik begründeten Intensitätsregeln sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten für alle Dublette der Hauptserie der Alkalien 2 : 1 sein. Dagegen weichen die experimentell bestimmten Verhältnisse in einigen Fällen sehr weit von diesem theoretischen Werte ab, und zwar hat das Intensitätsverhältnis auch für die Linien desselben Elements einen verschiedenen Wert. Die Abweichungen des beobachteten Verhältnisses von 2 wachsen sehr stark mit der Atomnummer des Elements und sind also am grössten für Cs. Übrigens ist das Verhalten des ersten Dubletts der Hauptserie von dem der anderen Dublette sehr verschieden. Für das erste Dublett findet man Verhältnisse sehr nahe an 2, vielleicht etwas kleiner. Für das zweite Dublett ist dagegen das Verhältnis grösser als 2, und die Abweichungen sind in einigen Fällen sehr erheblich. So z. B. findet Ra-

setti [1] für das zweite Dublett des Cs aus sehr genauen Messungen nach der Methode der anomalen Dispersion das Intensitätsverhältnis 3,85. Wesentlich übereinstimmende Ergebnisse wurden auch von anderen Forschern nach verschiedenen Methoden erhalten. So finden z. B. Füchtbauer und Wolff [2] in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Verhältnisse 3,3 und 4,7 für das zweite und dritte Dublett des Cs.

In der vorliegenden Arbeit möchte ich zeigen, wie man diese Resultate theoretisch deuten kann. Wir werden nämlich beweisen, dass man das Intensitätsverhältnis 2 findet, wenn man in die Integrale, welche quantenmechanisch die Intensitäten bestimmen, die ungestörten Eigenfunktionen einsetzt. Setzt man dagegen in dieselben Integrale die gestörten Eigenfunktionen ein, so findet man Intensitätsverhältnisse in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die grosse Störung des Intensitätsverhältnisses des zweiten Dubletts des Cs (3,85 statt 2) hat darin ihren Grund. Bei allen Alkalidämpfen ist die Intensität des ersten Dubletts der Hauptserie etwa 100 mal grösser als die Intensität des zweiten Dubletts. Sei nun ψ_i die ungestörte Eigenfunktion irgendeines Terms i, dann kann die gestörte Eigenfunktion bekanntlich in der Form

$$\psi_i + \sum_k{}' \alpha_{ik} \psi_k$$

geschrieben werden, wo die α_{ik} kleine Koeffizienten darstellen und die Summe auf alle Zustände des Atoms, mit Ausnahme des i-ten Zustandes, erstreckt werden muss. In den gestörten Eigenfunktionen des zweiten P-Terms hat man deshalb auch ein Glied, welches aus dem Produkt der Eigenfunktion des ersten P-Terms mit einem kleinen Koeffizienten besteht. Wenn man diese gestörten Eigenfunktionen mit denen des S-Terms kombiniert, um die Intensitäten zu berechnen, hat dieses Glied eine grosse Wirkung, obgleich es einen kleinen Koeffizienten hat, weil die Kombinationen des S-Terms mit dem ersten P-Term sehr intensiv sind. Das ist der Grund der grossen Intensitätsanomalie.

In der Ausführung der Theorie werden wir die Paulische Methode für die Behandlung des rotierenden Elektrons an Stelle der Diracschen benutzen. Für unseren Fall ist nämlich die Annäherung der einfacheren Paulischen Methode bereits genügend. Als ungestörtes Problem werden wir, wie üblich, ein Elektron in einem zentralsymmetrischen Felde betrachten, mit Vernachlässigung der Wirkung des Eigenmoments des Elektrons. Durch diese kommt die Störungsenergie

$$v = \frac{\mu_0}{2mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{1}$$

hinzu. Hier ist r = Radiusvektor, μ_0 = Bohrsches Magneton, V = elektrisches Potential, M = mechanisches Moment der Elektronenbahn. $\boldsymbol{\sigma}$ ist ein q-Vektor, dessen Komponenten durch die Matrizen

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{2}$$

(1) F. Rasetti, «Cim.», *1*, 115 (1924).
(2) C. Füchtbauer und H. W. Wolff, «Ann. d. Phys.», *3*, 359 (1929).

gegeben sind. Wenn man das Eigenmoment des Elektrons mit berücksichtigt, spaltet sich die Eigenfunktion für jeden Quantenzustand in zwei Funktionen

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(x, y, z) \\ \psi_\beta(x, y, z) \end{vmatrix}$$

der Ortskoordinaten x, y, z. So z. B. findet man für den zweifach entarteten $^2S_{1/2}$-Term die beiden Eigenfunktionen

$$\begin{vmatrix} F(r) \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ F(r) \end{vmatrix}. \tag{3}$$

Als ungestörte Eigenfunktionen für den zweifach entarteten $n\,^2P_{1/2}$-Term erhält man

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_0 \end{vmatrix}, \tag{4}$$

wo

$$P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta\, e^{i\varphi}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta, \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta\, e^{-i\varphi} \tag{5}$$

die drei Kugelfunktionen erster Ordnung darstellen. Für den vierfach entarteten $n\,^2P_{3/2}$-Term findet man die vier ungestörten Eigenfunktionen:

$$\begin{vmatrix} f_n(r)\, P_1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ f_n(r)\, P_{-1} \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Die Stärke des Überganges von einem Zustand mit der Eigenfunktion $\begin{vmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{vmatrix}$ zu einem Zustand mit der Eigenfunktion $\begin{vmatrix} \psi'_\alpha \\ \psi'_\beta \end{vmatrix}$ wird bekanntlich durch

$$a = \left(\int z \begin{vmatrix} \overline{\psi_\alpha} \\ \overline{\psi_\beta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi'_\alpha \\ \varphi'_\beta \end{vmatrix} d\tau \right)^2 = \left[\int z \left(\overline{\psi}_\alpha \psi'_\alpha + \overline{\psi}_\beta \psi'_\beta \right) d\tau \right]^2 \tag{7}$$

bestimmt.

Wendet man diese Formel auf die Übergänge $n\,^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$ und $n\,^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$ an, indem man für die Eigenfunktionen ihre ungestörten Ausdrücke (3), (4), (6) einsetzt, und beachtet man, dass $z = r \cos\Theta$, so findet man für die Stärke der beiden Übergänge:

$$\begin{cases} a_{n,1} = \frac{8\pi}{9} \left[\int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r)\, dr \right]^2 \text{ für } n\,^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}, \\ a_{n,2} = \frac{16\pi}{9} \left[\int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r)\, dr \right]^2 \text{ für } n\,^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}. \end{cases} \tag{8}$$

Die beiden a stehen also in diesem Falle in dem Verhältnis 2 : 1.

Wir wollen jetzt die gestörten Eigenfunktionen für die beiden Zustände $n\,^2P_{1/2}$ und $n\,^2P_{3/2}$ berechnen, um mit Hilfe von diesen das Intensitätsverhältnis wieder zu bestimmen. Wir wenden deshalb die wohlbekannte Störungsformel:

$$\psi_{\text{gestört}} = \psi_i - \sum_k{}' \frac{\int \bar{\psi}_k v \psi_i \, d\tau}{E_i - E_k}$$

an, wo für v der Ausdruck (1) als Operator eingesetzt und die Summe auf alle Werte von k, mit Ausnahme von $k = i$, erstreckt werden muss. Durch eine Rechnung, welche keine Schwierigkeiten bietet, findet man als gestörte Eigenfunktionen

für $n\,^2P_{1/2}$:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r)\, P_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r)\, P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r)\, P_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r)\, P_0 \end{vmatrix},$$

für $n\,^2P_{3/2}$:

$$\begin{vmatrix} f_n''(r)\, P_0 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r)\, P_0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r)\, P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r)\, P_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r)\, P_0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ f_n''(r)\, P_{-1} \end{vmatrix},$$

wo

$$(9) \quad \begin{cases} f_n'(r) = f_n(r) - \dfrac{h\mu_0}{2\pi mc} \displaystyle\sum_m{}' \dfrac{\int_0^\infty r \dfrac{dV}{dr} f_n f_m \, dr}{E_n - E_m} f_m(r), \\ f_n''(r) = f_n(r) + \dfrac{h\mu_0}{4\pi mc} \displaystyle\sum_m{}' \dfrac{\int_0^\infty r \dfrac{dV}{dr} f_n f_m \, dr}{E_n - E_m} f_m(r). \end{cases}$$

Die Summen sind auf alle m, mit Ausnahme von $m = n$, erstreckt.

Die in (9) auftretenden Integrale können, auch ohne eine genaue Kenntnis der Eigenfunktionen, nach der folgenden Methode berechnet werden. Bekanntlich ist die Dublettaufspaltung des $n\,^2P$–Terms durch

$$(10) \quad \Delta_n = -\frac{3\mu_0 h}{4\pi mc} \int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n^2(r)\, dr$$

ausgedrückt. Die Funktionen $f_n(r)$ sind alle für kleines r einander proportional und unterscheiden sich voneinander nur für grosses r. Da aber das für die Auswertung der in (9) und (10) auftretenden Integrale wichtige Gebiet nur aus den sehr kleinen Werten von r besteht, können wir für dies Gebiet $f_m(r) = k_{mn} f_n(r)$ setzen, wo k_{mn} einen konstanten Proportionalitätsfaktor darstellt. Aus (10) finden wir

$$k_{mn} = \sqrt{\frac{\Delta_m}{\Delta_n}}.$$

Wir haben also:

$$-\int_0^\infty r\frac{dV}{dr}f_n f_m\,dr = -k_{mn}\int_0^\infty r\frac{dV}{dr}f_n^2\,dr = k_{mn}\frac{4\pi mc}{3\mu_0 h}\Delta_n = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 h}\sqrt{\Delta_n\Delta_m}\,.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (9) ein, so finden wir:

$$(11)\qquad \begin{cases} f_n'(r) = f_n(r) - \frac{2}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r)\,, \\ f_n''(r) = f_n(r) + \frac{1}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r)\,. \end{cases}$$

Wir können jetzt die Intensitäten mit den Formeln (8) berechnen, wobei wir aber für die Übergänge $n\,{}^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$, $f_n'(r)$ statt $f_n(r)$, und für die Übergänge $n\,{}^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$, $f_n''(r)$ statt $f_n(r)$ einsetzen müssen. Wir bekommen also:

$$a_{n,1} = \frac{8\pi}{9}\left(B_n - \frac{2}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m} B_m\right)^2,$$

$$a_{n,2} = \frac{16\pi}{9}\left(B_n + \frac{1}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m} B_m\right)^2,$$

wo gesetzt wurde:

$$(12)\qquad B_n = \int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r)\,dr\,.$$

Als Intensitätsverhältnis finden wir also statt 2:

$$\frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2\left(\frac{1 + \frac{1}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m}\frac{B_m}{B_n}}{1 - \frac{2}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m}\frac{B_m}{B_n}}\right)^2.$$

Es bleiben nur noch die Verhältnisse der B zu bestimmen. Aus der Definition (12) folgt, dass B_m/B_n gleich der Wurzel aus dem Intensitätsverhältnis J_m/J_n der beiden Übergänge $m\,{}^2P \to {}^2S$ und $n\,{}^2P \to {}^2S$ (ohne Berücksichtigung der Dublettaufspaltung) ist. Also

$$\frac{B_m}{B_n} = \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}.$$

Als Endformel finden wir somit das Intensitätsverhältnis:

$$(13)\qquad \frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2\left(\frac{1 + \frac{1}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m}\sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}{1 - \frac{2}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n\Delta_m}}{E_n - E_m}\sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}\right)^2,$$

wo alle im zweiten Glied vorkommenden Grössen direkt der Beobachtung zugänglich sind.

Als Beispiel wollen wir das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten für das zweite Dublett des Cs, $7\,^2P \rightarrow 6\,^2S$, berechnen. Wir haben:

$$\Delta_6 = 554 \qquad E_6 = -\,19951$$
$$\Delta_7 = 181 \qquad E_7 = -\,9551$$
$$\Delta_8 = 80 \qquad E_8 = -\,5659$$
$$\Delta_9 = 43 \qquad E_9 = -\,3747$$

Wir haben also

$$\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0{,}032 \sqrt{\frac{J_6}{J_7}} - 0{,}031 \sqrt{\frac{J_8}{J_7}} - 0{,}010 \sqrt{\frac{J_9}{J_7}} - \ldots$$

Praktisch wichtig ist nur das von der Störung der 6 P-Terme herrührende Glied. J_6/J_7 ist meines Wissens nie gemessen worden. Das entsprechende Verhältnis ist für Kalium [3] ungefähr 200, und für Natrium [4] 120. Theoretisch wurde J_6/J_7 von Gentile und Majorana [5] für Cs berechnet; sie finden $I_6/I_7 = 125$. Hier haben wir diesen Wert benutzt. Wir finden dann:

$$\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0{,}022 \sqrt{125} = 0{,}36\,.$$

Aus (13) bekommen wir also:

$$\frac{a_{7,2}}{a_{7,1}} = 2\left(\frac{1{,}12}{0{,}76}\right)^2 = 4{,}3\,.$$

Dieses Verhältnis ist etwas grösser als das beobachtete Verhältnis 3,85. Die Differenz ist aber sehr gut erklärlich, wenn man bedenkt, dass wir nur die erste Näherung der Störungstheorie ausgeführt haben. Für das zweite Dublett des Kaliums findet man in ähnlicher Weise das Verhältnis 2,16. Auch für diesen Fall ist der theoretische Wert etwas grösser als der von Rasetti bestimmte Wert 2,10. Für das erste Dublett der Hauptserie findet man theoretische Verhältnisse, die etwas kleiner als 2 sind. Der Unterschied ist jedoch viel zu klein, um beobachtet werden zu können.

Zusammenfassend dürfen wir sagen dass die grossen Abweichungen des Intensitätsverhältnisses von 2 durch die hier dargestellte Theorie in der richtigen Grössenordnung wiedergegeben werden.

(3) W. PROKOFJEW und G. GAMOW, «ZS. f. Phys.», *44*, 887 (1927), geben 111 als Verhältnis der Anzahl der Dispersionselektronen: hieraus berechnet sich der angegebene Wert.

(4) A. FILIPPOV und W. PROKOFJEW, «ZS. f. Phys.», *56*, 458 (1929).

(5) G. GENTILE und E. MAJORANA, «Lincei Rend.», *8*, 229 (1928).

N° 55, 57 *a*, 75.

There had always been a strong spectroscopic tradition in Pisa, Florence and Rome and most experimental work had been in that field. For some time, however, it had been felt by Fermi that physicists would be ready in the near future to attack the problems of nuclear structure and that efforts should be directed to that end.

The study of hyperfine structure was a very natural bridge between the two domains.

Pauli's interpretation of the effect as a consequence of a nuclear spin and magnetic moment had attracted Fermi's attention. However, the phenomenon at the time looked rather puzzling and although Pauli's explanation seemed plausible, there were legitimate doubts whether it was complete.

Fermi had mastered Dirac's theory of the electron and read Hargreaves' paper (« Proc. Roy. Soc. », *124*, 568 (1929)), but noted that the latter was incomplete on an essential point because it neglected the spin-spin interaction. He repeated the calculation correctly using Dirac's theory. The main result is contained in Eq. 2 of paper N° 57 which is very important for the analysis of hyperfine structure. This equation may be derived by methods much simpler than those used originally by Fermi in this paper.

During the following years the experimental material concerning the hyperfine structure of spectral lines increased considerably. With this increase there were some apparent cases of discrepancies in the value of the magnetic moment of nuclei when measured by using different spectral terms. Fermi and his friends were very conscious of the importance of perturbations in spectroscopic phenomena such as the appearance of forbidden lines, intensity anomalies and others. It was natural to try to explain also the hyperfine structure anomalies as an effect of perturbations. This required an improvement of the original Fermi formula Eq. 2 of paper N° 57 and a careful analysis of the perturbations induced by neighbouring terms.

This additional work was performed by Fermi and Segrè in 1933 and is reported in paper N° 75 *a*, *b*. The version N° 75 *b* is more complete than N° 75 *a*, which omits some of the calculations. Paper N° 55 is a preliminary letter to the Editor of « Nature ».

E. SEGRÈ.

55.

MAGNETIC MOMENTS OF ATOMIC NUCLEI

« Nature » (London), *125*, 16 (1930).

The hyperfine structures of atomic spectra are considered as due to the interaction of the nuclear spin with the electronic orbital and spin moments. A theoretical calculation of this interaction enables one to obtain information on the magnitude of the magnetic moments of the nuclei from the separation of the hyperfine structures. This can be done for the case of the alkali atoms. Hargreaves (« Proc. Roy. Soc. », *124*, 568; 1929) has calculated the separation due to a nuclear moment $h/4\pi$ for the case of atoms with only one electron. In his calculations, however, the interaction between the electronic and nuclear spins, which is of the same order of magnitude as the other terms, has been neglected. I have therefore carried out the cal-

culations with the following improvements. For the *s*-terms, which is the most important case, since they give the largest contribution to the separation, I have used Dirac's theory of the electron, since the simpler Pauli's theory gives a wrong result. For the *p*-terms I have used Pauli's method, taking into account the interaction of the nuclear and electronic spins. For the *p*-terms it is not necessary to evaluate numerically the eigenfunctions, since the constants involved in the formulae can be derived from empirical data on the separation of the electronic spin doublets. For the *s*-terms this is of course impossible, and I have calculated the eigenfunctions by the statistical method.

If the mechanical and the magnetic moments of the nucleus are respectively $kh/2\pi$ and μ_0, one finds that the *s*-terms split into two components with a separation

$$\Delta = \frac{2k+1}{k}\,\frac{8\pi}{3}\,\mu\mu_0\,\psi^2(0)\,, \tag{1}$$

where μ is Bohr's magneton and $\psi(0)$ is the value of the normalised eigenfunction at the origin. The separation of the *p*-terms is much smaller. Each line of the principal series of the alkalis splits, therefore, into two components with the separation Δ, each of them having a finer structure, which is not resolved, and gives rise to small differences in the observed separation for the different lines. The ratio of the intensities of the two components is $(k+1)/k$, the weaker component being shifted towards the violet. The ratio of the intensities is also $3,\ 2,\ 5/3\cdots 1$ for $k = 1/2,\ 1,\ 3/2, \cdots, \infty$.

For cæsium one finds, in wave numbers,

$$\Delta = 146\,\frac{\mu_0}{\mu}\,\frac{2k+1}{k}\,,$$

and for sodium

$$\Delta = 13{\cdot}4\,\frac{\mu_0}{\mu}\,\frac{2k+1}{k}\,.$$

The observed values are, for cæsium (D. A. Jackson « Proc. Roy. Soc. », *121*, 432; 1928) $\Delta = 0{\cdot}3$, and for sodium (H. Schüler, « Naturwiss., » *16*, 512; 1928) $\Delta = 0{\cdot}06$ wave numbers. From this, on the assumption of the values $1/2,\ 1,\ 3/2, \cdots, \infty$ for k, we obtain the following values for the ratio μ/μ_0 of the Bohr magneton to the magnetic moment of the nucleus:

$k =$	$1/2$	1	$3/2$	∞
Cæsium	1950	1460	1300	980
Sodium	890	670	600	450

From the observed ratio of the intensities in sodium one should expect a probable value for k of 1 or $1/2$.

The uncertainty of the given values arises from the lack of precision of the empirical data and from the application of the statistical method to the evaluation of the eigenfunctions. This latter source of error might be evaluated to within 20 or 30 per cent.

Further details will be published later.

Physical Institute of the University, Rome, Dec. 4 (1929).

N° 56, 58, 60, 61, 62.

Fermi avendo padroneggiato finalmente in modo completo la meccanica quantistica desiderava che essa venisse apprezzata dai fisici italiani, specialmente da quelli della giovane generazione e quindi decise, caratteristicamente, di insegnarla di persona. Di questa sua opera di maestro in senso lato testimoniano il suo libro (*Introduzione alla fisica atomica*, Zanichelli, Bologna 1928) che peraltro è scritto ai primi albori della meccanica ondulatoria e, successivamente, i numerosi articoli di divulgazione N° 56, 60, 61, 62 scritti intorno a quel tempo per varie occasioni. A quell'epoca egli era già famoso anche tra il pubblico profano e aveva molte richieste di conferenze. Quasi ogni anno parlò alla Società Italiana per il Progresso delle Scienze che al suo convegno annuale tenuto in città diverse riuniva un considerevole numero di studiosi di campi svariati.

Di questa opera quasi propagandistica di Fermi, ci sono tracce in sue lettere private a Segrè in cui esprime il dispiacere che menti anche illuminate e aperte della generazione precedente non riescano ad apprezzare prontamente l'importanza degli sviluppi teorici della meccanica quantistica. A un livello più alto il lavoro N° 59 fa parte dello stesso sforzo.

E. SEGRÈ.

56.

I FONDAMENTI SPERIMENTALI DELLE NUOVE TEORIE FISICHE

«Atti Soc. It. Progr. Sci.», 18ª Riunione, vol. 1, 365–371 (1929).

Nella conferenza precedente sono state mostrate le profonde innovazioni concettuali che stanno a fondamento dei principii della nuova fisica. Esse, a chi vi si trovi di fronte per le prime volte, saranno sembrate certamente talmente vaste e sconvolgenti da far sorgere spontanea la curiosità di sapere quali siano i risultati che le nuove teorie hanno permesso di raggiungere; poiché una simile rivoluzione nei concetti più fondamentali della fisica può giustificarsi soltanto con molti, vari ed importanti risultati. Io cercherò di esporre in modo sintetico questi risultati. Per la ristrettezza del tempo non potrò spiegare la catena logica che conduce dalle premesse della teoria alle sue applicazioni; dovrò invece limitarmi a metterne in evidenza il significato e la portata.

Nella vecchia teoria dei quanti si erano potuti interpretare, e, in parte, anche prevedere un grande numero di fenomeni, tanto da non lasciar dubbio che si fosse sulla buona strada. Non si poteva però illudersi che bastassero perfezionamenti e ritocchi per correggerla delle sue manchevolezze; poiché la teoria conteneva in sé delle contraddizioni logiche che, poco osservate nei primi tempi, nella foga di scoprire nuovi risultati, diventavano col passare del tempo, sempre più sgradevoli.

Citerò l'esempio della notissima discussione tra la teoria elettromagnetica ondulatoria e la teoria dei quanti di luce. Anche la stessa teoria dell'atomo di Bohr era del resto piena di contraddizioni; in quanto che, mentre da una parte si applicava la meccanica ordinaria al calcolo del movimento degli elettroni, se ne negava d'altra parte la validità in moltissimi casi e non si avevano chiare idee sopra le leggi che avrebbero dovuto sostituirsi ad essa.

Nonostante queste manchevolezze, certamente gravissime, si era riusciti a interpretare qualitativamente, tra l'altro, quasi tutti i fenomeni della spettroscopia; in molti casi anzi si arrivava perfino a calcoli quantitativi, come per esempio, per l'atomo di idrogeno. Per gli altri atomi invece si ottenevano soltanto risultati approssimati; e ciò non solo per difetto dei metodi matematici di approssimazione, ma anche per un'evidente insufficienza delle premesse fisiche per il calcolo completo dei fenomeni.

Prima di parlare dei nuovi risultati che si sono ottenuti con la meccanica quantistica dirò che essa ha permesso di confermare tutti i risultati della vecchia teoria dei quanti che erano d'accordo con l'esperienza, per mezzo di una teoria completamente priva di interne contraddizioni. Nello stesso ordine di fenomeni, dove la vecchia teoria dava e poteva dare soltanto risultati qualitativi, la nuova ha portato la precisione quantitativa. Valga ad esempio il calcolo quantitativo dell'energia di ionizzazione dell'atomo di elio, problema che si è tentato a lungo e vanamente di risolvere con la vecchia teoria; il calcolo fatto col metodo di Schrödinger e spinto fino alla quarta approssimazione ha invece già permesso di ottenere teoricamente un valore discosto da quello sperimentale di poco più dell'1 ‰. Come questo, si potrebbero citare altri numerosi esempi in cui la meccanica quantistica porta alla precisione quantitativa, dove la vecchia teoria dava soltanto risultati qualitativi. Così nella teoria degli spettri di bande, nella teoria degli atomi con più elettroni, e perfino nella stessa teoria dell'atomo di idrogeno, che era sempre stata considerata, per così dire, la roccaforte della vecchia teoria dei quanti. Notiamo incidentalmente che il fatto che la vecchia teoria dei quanti, pur non arrivando a dare risultati quantitativamente esatti, avesse tuttavia permessso di raggiungere conclusioni assai importanti, non sembra oggi casuale; si può infatti dimostrare che essa rappresenta una prima approssimazione dei risultati della meccanica quantistica, prima approssimazione che in parecchi casi si avvicina già abbastanza alla realtà.

Ma non vogliamo qui soffermarci sopra quelle conclusioni della meccanica quantistica, che possono in qualche modo considerarsi come un perfezionamento di quelle della vecchia teoria, per passare invece all'esame di quanto vi è in essa di essenzialmente nuovo. Tra questi risultati, uno dei più caratteristici ed importanti è la spiegazione della possibilità delle combinazioni chimiche omeopolari. Le molecole, come tutti sanno, si possono suddividere in polari, rappresentate tipicamente dalle molecole saline e in omeopolari, che comprendono gli altri tipi di legame chimico. Le molecole polari si possono considerare costituite schematicamente dall'insieme di due o più ioni, tenuti insieme dall'attrazione elettrostatica che si esercita tra di essi. È impossibile però spiegare mediante una attrazione elettrostatica molecole, quali per esempio quella di idrogeno, che sono costituite dalla

riunione di due atomi neutri. E anche se si tiene conto delle forze mutue che si esercitano fra i due nuclei e i due elettroni dei due atomi di idrogeno si trova che tali forze sono assolutamente insufficienti a spiegare la stabilità del legame della molecola H_2. A questo punto interviene la meccanica quantistica. Secondo questa non esiste alcun criterio per distinguere tra di loro i due elettroni dei due atomi. Non posso qui entrare in dettagli per la brevità del tempo disponibile. Accennerò soltanto al risultato, che può interpretarsi come se avvenisse un continuo scambio tra gli elettroni dei due atomi. Si trova che, per effetto di questo ha origine tra i due atomi una forza attrattiva, sufficientemente grande per spiegare come la molecola stia insieme. Sopra queste stesse basi non si è solamente riusciti a spiegare la possibilità della molecola d'idrogeno, ma anche di un grande numero di altre molecole e si è riusciti inoltre a chiarire il significato della valenza chimica dal punto di vista elettronico, anche per quegli atomi, come per esempio, il cloro, che hanno diverse valenze, alcune elettropositive e altre elettronegative.

Naturalmente esistono alcuni composti chimici che non possono propriamente considerarsi né polari né omeopolari, ma rappresentano dei casi intermedi tra questi due.

Un'altra applicazione molto recente, che non trova, essa pure, corrispondente nella teoria classica è quella fatta da Gamow alla disintegrazione dei nuclei radioattivi. Consideriamo un punto che si trovi in una posizione di equilibrio stabile; per esempio, un punto pesante mobile lungo una linea avente in A un minimo e dalle due parti di A due massimi B e C di eguale altezza. Supponiamo che inizialmente il punto si trovi nella posizione di equilibrio stabile A ed imprimiamogli una certa velocità, non sufficiente però per fargli scavalcare le due punte B e C, il punto, secondo la meccanica classica, si metterà a compiere delle oscillazioni intorno ad A, che hanno ampiezza tanto maggiore quanto maggiore è l'energia che è stata impressa al punto. In ogni modo esso non potrà mai uscire, per quanto si aspetti, dal tratto B C, scavalcando una delle due punte B oppure C.

Le cose vanno in modo differente secondo la meccanica quantistica. Per rendercene conto basta che pensiamo alla sua interpretazione ondulatoria, datane da Schrödinger. Secondo tale interpretazione, una differenza di potenziale corrisponde a una differenza di indice di rifrazione, in modo che, grossolanamente, possiamo pensare che la linea su cui si muove il punto rappresenti il grafico dell'indice di rifrazione. Ora si sa che quando la luce incontra una brusca variazione dell'indice di rifrazione una parte di essa viene riflessa; la frazione riflessa è tanto più grande quanto maggiore è la variazione dell'indice di rifrazione. Per quanto sia grande la variazione, però, una parte della luce viene sempre trasmessa.

Supponiamo ora di avere della luce nel tratto compreso tra B e C. Essa si rifletterà sopra le due variazioni di potenziale rappresentate da B e C. Se le riflessioni potessero considerarsi perfette la luce verrebbe riflessa alternativamente tra B e C senza uscir mai da questo intervallo. Questo caso corrisponderebbe alla meccanica classica, secondo cui il punto materiale non può uscire dal tratto B C. Abbiamo detto però che le riflessioni non sono perfette e che una parte, se pure molto piccola vien sempre trasmessa, per

modo che la luce seguita per un po' a riflettersi tra B e C, ma ad ogni riflessione la quantità che si riflette diventa minore, perché una piccola parte della luce viene trasmessa all'esterno di B C. In questo modo, aspettando un tempo sufficientemente lungo, tutta la luce che li trovava tra B e C verrà infine a passare all'esterno. Ciò si interpreta nella meccanica quantistica di un punto materiale dicendo che la probabilità che il punto si trovi tra B e C, la quale corrisponde, nel paragone ottico, alla energia luminosa contenuta sul tratto B C, va diminuendo col tempo e finisce col ridursi a o. Il caso delle particelle α è, secondo Gamow, simile a quello qui descritto. La particella è legata al nucleo in modo tale che, secondo la meccanica classica, non ne potrebbe mai uscire anche aspettando un tempo infinitamente lungo. Ma siccome abbiamo visto che, nella meccanica quantistica un punto materiale può traversare in determinate circostanze, una soglia di potenziale più alta della sua energia cinetica, troviamo che esiste una certa probabilità che la particella α abbandoni il nucleo e che l'atomo si disintegri.

La teoria, svolta su queste basi da Gamow, ha permesso così di spiegare, almeno nelle sue linee essenziali, il processo della disintegrazione radioattiva, ritrovando tra l'altro la legge di Geiger, che collega tra di loro la vita media con la velocità di emissione della particella α.

Un'altra teoria caratteristica della meccanica quantistica, è quella dell'effetto Ramsauer.

Se si proiettano degli elettroni molto veloci contro degli atomi gli elettroni li traversano senza venire molto deviati dalla loro traiettoria, per effetto della loro grande velocità.

Se la velocità degli elettroni diminuisce, la deviazione prodotta nel passaggio attraverso l'atomo diventa maggiore. Sembrerebbe anzi che, via via che diminuisce la velocità, la deviazione dovesse sempre aumentare. Ramsauer ha invece trovato che, per il caso di molti atomi, particolarmente quelli dei gas nobili, le cose vanno in modo affatto diverso, e precisamente la deviazione che subiscono gli elettroni traversando gli atomi col decrescere della velocità degli elettroni, va in un primo tempo aumentando, come si sarebbe indotti a prevedere, ma, quando la velocità è molto piccola, torna di nuovo a diminuire, tanto che gli elettroni molto lenti possono traversare gli atomi senza venire praticamente deflessi. Questo fenomeno, incomprensibile dal punto di vista della meccanica classica, trova una naturalissima interpretazione nella meccanica ondulatoria.

Risulta infatti che a un elettrone in moto corrisponde, nella meccanica ondulatoria, un sistema di onde di lunghezza d'onda tanto minore quanto più grande è la velocità del punto. Se l'elettrone è molto lento, la lunghezza d'onda corrispondente è assai grande e, per elettroni lentissimi la lunghezza d'onda diventa notevolmente più grande delle dimensioni di un atomo. Ora è chiaro, pensando al paragone ottico, che un sistema di onde viene poco disperso da un ostacolo, come sarebbe nel caso nostro l'atomo, piccolo in confronto alla lunghezza d'onda. Ciò corrisponde appunto al fatto che gli elettroni lenti vengono poco deviati dagli atomi.

Un'altra teoria che presenta notevole analogia con quella dell'effetto Ramsauer, ma che ha già e soprattutto avrà forse in futuro importanza molto

maggiore è relativa al calcolo del cammino libero medio degli elettroni nei metalli. È noto che la teoria della conduzione dei metalli ha compiuto negli ultimi anni un grande progresso sopratutto in seguito ai lavori di Sommerfeld, che ha ripreso valendosi delle moderne statistiche, l'antica concezione del gas elettronico di Drude, ottenendo così la spiegazione di svariati fenomeni della conduzione metallica che sembravano, colle vecchie teorie, condurre a contraddizioni insolubili.

Uno dei problemi più essenziali per la teoria dei metalli era quello del calcolo della loro conducibilità elettrica. Per risolvere questo problema è necessario conoscere il valore del cammino libero medio degli elettroni interni del metallo. È facile convincersi che se gli atomi del metallo fossero disposti in un reticolo perfettamente regolare, la diffusione degli elettroni interni al metallo per effetto degli urti contro gli atomi dovrebbe ridursi a o. Infatti, considerando al solito le proprietà di un elettrone analoghe a quelle di un'onda che si muova in un mezzo di indice di rifrazione variabile, abbiamo una diffusione nulla se il reticolato è perfetto. Alla diffusione nulla corrisponde cammino libero medio infinito e quindi conducibilità elettrica infinita. Naturalmente, anche se consideriamo un cristallo costruito in modo perfetto, i suoi atomi non saranno situati esattamente ai vertici del reticolo altro che allo zero assoluto; per tutte le altre temperature essi si scosteranno di un po' dalle posizioni di equilibrio dando luogo a un reticolato tanto più irregolare quanto più elevata è la temperatura. La diffusione delle onde che rappresentano gli elettroni dei metalli è dovuta appunto a questa irregolarità ed è perciò più intensa per temperature elevate che per temperature basse.

Sopra queste basi è stato possibile svolgere la teoria della conducibilità elettrica, spiegandone la dipendenza dalla temperatura. Si noti anche che questa teoria rende conto in modo naturale del fatto che la conducibilità elettrica delle leghe è in generale minore di quella dei metalli puri. Infatti nel mescolare i metalli si viene ad avere un reticolato atomico alquanto irregolare, poiché sono mescolati irregolarmente gli atomi dei due metalli che costituiscono la lega.

A questa irregolarità del reticolo atomico corrisponde una forte diffusione degli elettroni e quindi una bassa conducibilità. Sempre a proposito della diffusione degli elettroni da parte di un reticolato cristallino ricorderò anche la celebre esperienza di Davisson e Germer, di cui ha già parlato il prof. Persico, e che porta forse la prova più diretta e impressionante della teoria ondulatoria della materia.

Già prima che Heisenberg e Schrödinger fondassero la nuova meccanica, era stato enunciato da Pauli, in base all'osservazione della struttura del sistema periodico degli elementi il così detto principio di esclusione. L'importanza di questo principio, per la comprensione dei fenomeni atomici, può considerarsi fondamentale. Esso dà infatti la ragione per cui gli elettroni di un atomo non si precipitano tutti nell'orbita più stabile che è quella più prossima al nucleo ma si dispongono intorno ad esso in varie orbite dando luogo a tutte le diverse particolarità del sistema periodico degli elementi. Anche la teoria degli spettri degli atomi e delle molecole con più elettroni

di valenza si appoggia in gran parte sopra il principio di Pauli, che ha infine permesso di costruire la teoria del gas elettronico sul quale si fonda la moderna teoria dei metalli. Il principio di Pauli afferma che ogni orbita elettronica quantisticamente possibile può contenere al massimo un solo elettrone. Anche questo principio non è comprensibile altro che con l'aiuto della meccanica quantistica. Per mezzo di questa teoria si può infatti dimostrare che se un gruppo di elettroni soddisfa inizialmente al principio di Pauli, il principio resta automaticamente soddisfatto anche in seguito.

L'interpretazione delle proprietà spettroscopiche ha anche reso necessario attribuire agli elettroni un momento magnetico (ipotesi dell'elettrone rotante di Uhlenbeck e Goudsmit); se non si ammettesse questa proprietà dell'elettrone resterebbe inspiegata tutta la struttura del sistema periodico, poiché i periodi, invece che di otto atomi, verrebbero a essere costituiti da quattro soltanto. Ora nella vecchia teoria dei quanti il momento magnetico dell'elettrone doveva essere postulato come una proprietà indipendente non collegata in alcun modo alle altre proprietà dell'elettrone. Un grande progresso a questo proposito è stato fatto dalla teoria dell'elettrone rotante di Dirac, basata sui concetti della meccanica quantistica.

Non potendo qui entrare in dettagli sopra questa teoria, mi limiterò ad accennare che il momento magnetico dell'elettrone non si presenta in essa come una ipotesi supplementare, ma come una conseguenza naturale della fusione della meccanica quantistica e della teoria della relatività.

Accenniamo da ultimo al fatto che anche i due gruppi di fenomeni dei quanti di luce e della teoria ondulatoria trovano oggi, nella meccanica quantistica, una interpretazione unitaria e armonica grazie al principio, introdotto da Dirac, di considerare come un unico sistema il campo di radiazione e gli atomi emittenti o assorbenti.

Ho cercato di dare con questo una idea sommaria delle più importanti applicazioni della meccanica quantistica. Tali risultati, torno a ripeterlo, sono ottenuti con un processo rigorosamente logico, senza i continui compromessi e le continue ipotesi supplementari che hanno caratterizzato lo sviluppo della vecchia teoria dei quanti e si ha perciò oggi molto più che in passato, la sensazione di una costruzione teorica stabile.

57 *a*.

SUI MOMENTI MAGNETICI DEI NUCLEI ATOMICI (*)

«Mem. Accad. d'Italia», *1*, (Fis.) 139–148 (1930).

Le strutture iperfine degli spettri derivano da una interazione tra il moto degli elettroni atomici e il momento magnetico intrinseco del nucleo. In questo lavoro vengono dedotti, dai valori sperimentali delle strutture iperfine i momenti magnetici dei nuclei di Sodio, Rubidio e Cesio.

1. Le strutture iperfine delle righe spettrali derivano nella maggior perte dei casi, come è noto, da una interazione tra il momento magnetico del nucleo e il moto degli elettroni atomici. Questa interazione può grossolanamente descriversi nel modo seguente: gli elettroni che girano intorno al nucleo, dànno origine a un campo magnetico nel quale il nucleo viene a trovarsi immerso; se il nucleo porta un momento magnetico, si avranno delle differenti energie secondo l'orientazione dell'asse del nucleo rispetto al campo magnetico prodotto dagli elettroni. In conseguenza ogni livello energetico verrà a spezzarsi in due o più livelli, molto vicini tra di loro, e si avrà perciò anche uno spezzamento delle righe in alcune componenti. La presenza delle strutture iperfine nello spettro di un atomo viene così ad essere un indice del fatto che il nucleo di quell'atomo porta un momento magnetico. È evidente come, da un confronto delle strutture delle righe di un atomo con le strutture calcolate teoricamente, sia possibile dedurre il valore del momento magnetico del nucleo. Per tutti gli atomi con più di un elettrone di valenza il calcolo presenta tuttavia delle difficoltà molto notevoli; relativamente più semplice è invece il caso degli atomi alcalini.

Le strutture iperfine degli spettri dei metalli alcalini sono state finora osservate per il Sodio, il Rubidio e il Cesio. Per il Potassio non è stata trovata una struttura delle righe, ciò che farebbe pensare che il nucleo di K non abbia momento magnetico; le righe del Litio presentano una struttura dovuta probabilmente a cause diverse.

Jackson [1] ha esaminate le strutture dei primi tre doppietti della serie principale del Cesio; egli trova che tutte queste righe sono costituite da due componenti, aventi tra di loro all'incirca la stessa separazione, e cioè 0,3 numeri d'onde. Anche le righe D del Sodio, studiate da Schüler [2], consistono ciascuna di due componenti; la distanza tra di esse è circa 0,06 numeri d'onde. Risultati simili sono stati trovati da Filippow e Groos [3]

(*) Presentata nell'Adunanza del 30 gennaio 1930.

(1) D. A. Jackson, «Proc. Roy. Soc.», *121*, 432 (1928).

(2) H. Schüler, «Naturwiss.», *16*, 512 (1928).

(3) Filippow e Groos, «Naturwiss.», *17*, 121 (1929).

per il Rubidio; le righe della serie principale di questo elemento consistono ciascuna di due componenti con una separazione di 0,114 numeri d'onde.

La circostanza che per esempio, tutte le righe della serie principale del Cesio hanno all'incirca la stessa separazione, si interpreta facilmente ammettendo che la maggior parte di tale separazione derivi da una struttura iperfina del termine fondamentale $6\,{}^2S_{1|2}$, che è comune a tutte le righe della serie principale; le piccole differenze osservate da Jackson tra le separazioni delle diverse righe, derivano invece probabilmente da strutture non risolte dei termini p.

Indichiamo con k il momento meccanico intrinseco del nucleo, misurato con l'unità $h/2\pi$; secondo le ordinarie regole per la composizione dei vettori quantistici dovremo allora attenderci che il termine fondamentale dei metalli alcalini (avente momento elettronico totale 1/2) si spezzi in due termini con momento totale (momento nucleare + momento elettronico)

$$f_1 = k + \frac{1}{2} \quad \text{ed} \quad f_2 = k - \frac{1}{2}.$$

Ciò è in accordo col fatto sperimentale che la struttura fina di tutte le righe delle serie principali degli alcalini consiste in una separazione in due componenti, quando si ammetta che una eventuale struttura più complicata dei termini p sia troppo minuta per poter venire risolta. Dalla semplice osservazione della separazione, non è perciò possibile dedurre il valore di k, poiché si trovano sempre dei doppietti, qualunque sia il valore di k. La determinazione di k può invece farsi mediante una misura del rapporto di intensità delle due componenti della struttura fina; si trova infatti dalle ordinarie regole di intensità, che possono facilmente estendersi, per mezzo della meccanica quantistica, anche al caso delle strutture iperfine, che il rapporto di intensità delle due componenti è dato da:

$$(1) \qquad \frac{2f_1 + 1}{2f_2 + 1} = \frac{k + 1}{k}$$

ed ha dunque i valori $3, 2, 5/3, \cdots, 1$, secondo che $k = 1/2, 1, 3/2, \cdots, \infty$. Così per esempio per il caso del sodio, Schüler valuta il rapporto di intensità a 2 o 2,5; se ne può dunque dedurre che il valore più probabile di k, per il nucleo di Na è 1. Per il caso del Cs Filippow e Groos trovano che le due componenti hanno approssimativamente la stessa intensità, dal che si deduce che il valore di k per il nucleo del Cs deve essere abbastanza grande e che non può essere, come ritiene Jackson, $k = 1/2$.

2. Il nostro problema consiste ora nel calcolo teorico delle strutture fine di un atomo alcalino; da un confronto della separazione teorica con quella sperimentale si potrà poi determinare il valore del momento magnetico del nucleo. In un lavoro pubblicato recentemente Hargreaves [4] ha trattato la teoria della struttura iperfina per atomi con un solo elettrone. Egli ammette che il momento del nucleo sia $k = 1/2$ e applica la teoria dell'elettrone di Pauli–Darwin. Nella teoria di Hargreaves vien trascurata

(4) J. HARGREAVES, « Proc. Roy. Soc. », *124*, 568 (1929).

l'energia magnetica di interazione tra il momento nucleare e il momento intrinseco dell'elettrone. I termini derivanti da questa interazione sono però come si può facilmente verificare, dello stesso ordine di grandezza di quelli che derivano dall'interazione tra il momento orbitale e il momento del nucleo, e se ne deve perciò tener conto.

Per i termini s ho usato la teoria dell'elettrone di Dirac; ciò è necessario, poiché l'approssimazione della teoria di Pauli–Darwin non è in questo caso sufficiente. Per i termini p si ottiene lo stesso risultato sia applicando la teoria di Pauli–Darwin, tenendo però conto anche dell'interazione tra i momenti magnetici del nucleo e dell'elettrone, sia applicando la teoria di Dirac. Sia per i termini p che per quelli s ho stabilito le formule per un valore qualsiasi del momento nucleare k.

Per i termini p non è necessario un calcolo numerico dell'autofunzione dell'elettrone, poiché le costanti che intervengono nelle formule possono venir calcolate con sufficiente approssimazione, conoscendo la separazioni dei doppietti della serie principale. Un simile procedimento è evidentemente inapplicabile per i termini s e occorre perciò per essi una valutazione numerica dell'autofunzione. Ho fatto questa valutazione per i termini fondamentali del Na e del Cs, per mezzo del metodo statistico per calcolare il potenziale nell'interno dell'atomo. Per il Rb ho usato invece dei dati che mi sono stati gentilmente comunicati dal prof. Hartree, e che sono stati trovati col suo metodo del « self consistent field ».

Prima di passare alla dimostrazione delle formule, daremo qui i risultati e ne discuteremo le principali conseguenze.

Prima di passare alla dimostrazione delle formule, daremo qui i risultati e ne discuteremo le principali conseguenze.

L'azione del momento proprio del nucleo sui termini s consiste in una separazione in due termini con differenza di energia:

$$\Delta(S) = \frac{8\pi}{3}\,\frac{2k+1}{k}\,\mu\mu_0\,\psi^2(0) \tag{2}$$

in cui: μ_0 = magnetone di Bohr, μ = momento magnetico del nucleo, $\psi(0)$ = = valore dell'autofunzione normalizzata dell'elettrone nell'origine.

Il comportamento dei due termini P è differente. Per i termini $^2P_{1/2}$ si ha una separazione in due componenti aventi la differenza di energia:

$$\Delta(^2P_{1/2}) = \frac{2k+1}{k}\,\frac{8}{3}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}} \tag{3}$$

in cui

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \int \frac{1}{r^3}\,\psi^2\,d\tau \tag{4}$$

rappresenta il valore medio di $1/r^3$. I termini $^2P_{3/2}$ si dividono invece in 2, 3 oppure 4 componenti, secondo che $k = 1/2$, $k = 1$ oppure $k > 1$. In quest'ultimo caso, le differenze dei quattro termini dal termine imperturbato sono:

$$\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}} \quad ; \quad \left(\frac{1}{3}-\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}} \quad ; \quad -\left(\frac{1}{3}+\frac{4}{3k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r_3}}\,; \tag{5}$$

$$-\left(1+\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}\,.$$

I pesi statistici di questi quattro termini sono rispettivamente $2k+4$, $2k+2$, $2k$, $2k-2$. Per $k=1$ manca l'ultimo dei quattro termini (5); per $k=1/2$ mancano gli ultimi due termini (5).

Per la valutazione della separazione (2) dei termini s è necessario, come è stato già detto, calcolare numericamente l'autofunzione. Ho fatto ciò per i termini fondamentali 6 S del Cs, 3 S del Na e 5 S del Rb, servendomi per quest'ultimo dei dati comunicatimi da Hartree; si trova:

$$\begin{aligned} &\text{per il Cs} \quad \psi^2(0) = 2{,}7 \cdot 10^{25} \\ &\text{per il Na} \quad \psi^2(0) = 2{,}45 \cdot 10^{24} \\ &\text{per il Rb} \quad \psi^2(0) = 8{,}8 \cdot 10^{24} \end{aligned}$$

Dalla (2) otteniamo, ponendo per il magnetone di Bohr il suo valore, e esprimendo la separazione in numeri d'onde:

$$(6) \qquad \begin{cases} \text{per il Cs} \quad \Delta(6\,S) = 146 \dfrac{\mu}{\mu_0} \dfrac{2k+1}{k} \\ \text{per il Na} \quad \Delta(3\,S) = 13{,}4 \dfrac{\mu}{\mu_0} \dfrac{2k+1}{k} \\ \text{per il Rb} \quad \Delta(5\,S) = 48 \dfrac{\mu}{\mu_0} \dfrac{2k+1}{k}. \end{cases}$$

Per il calcolo delle separazioni dei termini p si noti che la differenza di energia tra i due termini $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$ è notoriamente:

$$(7) \qquad \delta = -\frac{3\mu_0 h}{4\pi mc} \overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}}$$

dove V rappresenta il potenziale elettrico. Troviamo dunque:

$$(8) \qquad \overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = -\frac{4\pi mc}{3\mu_0 h}\delta.$$

Nella vicinanza del nucleo si ha però $V = Ze/r$; dunque:

$$\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = -Ze\frac{1}{r^3}.$$

Poiché ora i termini importanti per la costruzione del valore medio (8) corrispondono a valori molto piccoli di r, troviamo, con sufficiente approssimazione:

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = -\frac{1}{Ze}\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 Zeh}\delta$$

cioè:

$$(9) \qquad \overline{\frac{1}{r}} = \frac{\delta}{3Z\mu_0^2}.$$

L'errore che si commette applicando questa formula è in genere piuttosto piccolo; per esempio per il Cs esso può valutarsi attorno al 4 %.

Ponendo il valore (9) nelle formule (3) e (5), si trova che la struttura iperfina del termine $^2P_{1/2}$ ha separazione

$$(10) \qquad \Delta(^2P_{1/2}) = \frac{2k+1}{k}\frac{8\mu}{9Z\mu_0}\delta$$

e che le distanze dal termine imperturbato dei quattro termini in cui si scinde $^2P_{3/2}$ sono

$$(11) \qquad \frac{8\mu\delta}{15Z\mu_0} \; ; \; \left(\frac{1}{3}-\frac{1}{k}\right)\frac{8\mu\delta}{15Z\mu_0} \; ; \; -\left(\frac{1}{3}+\frac{4}{3k}\right)\frac{8\mu\delta}{15Z\mu_0} \; ; \; -\left(1+\frac{1}{k}\right)\frac{8\mu\delta}{15Z\mu_0} \, .$$

Per esempio nel caso $k = 1/2$, mancano gli ultimi due dei termini (11) e la differenza dei primi due si riduce a:

$$\frac{64}{45Z}\frac{\mu}{\mu_0}\delta \, .$$

È interessante confrontare tra di loro quantitativamente le differenze che risultano dalla teoria per la separazione dei termini s e dei termini p. Così, per esempio, nel caso del Cesio la differenza dei termini 6 $^2P_{3/2}$ e 6 $^2P_{1/2}$ è 554 numeri d'onde, e si trova quindi dalla (10) che la struttura iperfina del termine 6 $^2P_{1/2}$ è 9 $\frac{\mu}{\mu_0}\frac{2k+1}{k}$. Confrontando questo valore con la separazione del termine fondamentale 6 S, data dalla (6), si trova che la separazione del termine 6 S è più di dieci volte maggiore della separazione del termine 6 $^2P_{1/2}$. Questo fatto giustifica completamente il risultato sperimentale che tutte le righe della serie principale dei metalli alcalini hanno una struttura iperfina consistente in due sole componenti, poiché la risoluzione non è sufficiente a risolvere la molteplicità maggiore derivante dalla struttura dei termini p.

Dai valori delle separazioni della struttura iperfina, che sono noti sperimentalmente (0,30 per il Cs, 0,06 per il Na e 0,114 per il Rb) si può, per mezzo delle (6), calcolare il valore del rapporto μ_0/μ tra il magnetone di Bohr ed il momento magnetico del nucleo, quando si conosca il valore di k. La tabella seguente ci mostra i valori che si trovano per questo rapporto, attribuendo a k i valori $1/2$, 1, $3/2$, $\cdots$, ∞.

$k =$	1/2	1	3/2	∞
Cs	1.950	1.460	1.300	980
Na	890	670	600	450
Rb	1.700	1.250	1.100	840

Come si è già detto, il valore di k può determinarsi conoscendo il rapporto di intensità delle due componenti della struttura iperfina; per il sodio il valore più probabile è $k = 1$. Troviamo dunque dalla tabella come valore più probabile del momento magnetico del nucleo di sodio $\mu_0/670$.

I possibili errori nei dati della tabella derivano in parte dall'incertezza delle misure delle separazioni, in parte dalla valutazione statistica delle autofunzioni. A quest'ultima causa si potrebbe attribuire un errore del 20 o del 30 %; verosimilmente la precisione delle misure è invece molto maggiore.

3. Presenta un certo interesse confrontare la più semplice ipotesi che si può fare sopra il magnetismo dei nuclei con i risultati che abbiamo ottenuti. Per analogia col comportamento degli elettroni si potrebbe per esempio ammettere, come fa Jackson per il caso $k = 1/2$, che il momento magnetico di un nucleo sia dato dall'espressione

$$2k\frac{Zeh}{4\pi ac}$$

in cui a rappresenta la massa del nucleo. Il rapporto del magnetone di Bohr al momento magnetico risulterebbe allora

$$\gamma = 1.840\frac{M}{2kZ} = 920\frac{M}{kZ}$$

in cui M rappresenta il peso atomico. Per il Cs si ha M/Z = 2,41, e risulterebbe dunque $\mu_0/\mu = 2.220/k$. Dal confronto con i risultati della tabella si otterrebbe per k un valore prossimo a 2, il che non sarebbe inammissibile. L'ipotesi sembra però insostenibile per il caso del sodio. Per questo elemento si ha infatti M/Z = 2.09. Si otterrebbe dunque $\mu_0/\mu = 1.920/k$. Dal confronto con la tabella si dedurrebbe per k un valore da 3 a 4. Un valore così elevato di k è però in contrasto con i dati di Schüler sopra il rapporto di intensità delle due componenti della struttura iperfina.

4. In questa ultima parte del lavoro vogliamo mostrare brevemente la via seguita per il calcolo teorico delle strutture iperfine.

Incominciamo dal caso della separazione dei termini S. Scriviamo perciò l'equazione di Dirac, che dà la Hamiltoniana relativistica per l'elettrone, nella forma:

$$W = eV - c\alpha\cdot\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{U}\right) - (\beta + 1)mc^2 \tag{12}$$

in cui $\mathbf{p}$ rappresenta la quantità di moto dell'elettrone, cioè l'operatore $\frac{h}{2\pi i}$ grad; β e α sono rispettivamente un q–scalare e un q–vettore i quali, come operatori, sono rappresentati dalle matrici:

$$(13)\qquad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = \beta \quad ; \qquad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \alpha_x ;$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \alpha_y \quad ; \qquad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \alpha_z .$$

Il potenziale elettrico V, nel caso di un atomo alcalino, dipende soltanto dal raggio vettore r. Il potenziale vettore $\mathbf{U}$ deriva dal momento magnetico

del nucleo. Precisamente se si indicano con μ_x, μ_y, μ_z, le componenti di questo momento magnetico, il potenziale vettore prodotto da esso sarà $\mu \times r/r^3$, ed avrà dunque per componenti:

$$(14) \qquad U_x = \frac{1}{r^3}(z\mu_y - y\mu_z) \quad ; \quad U_y = \frac{1}{r^3}(x\mu_z - z\mu_x) ;$$

$$U_z = \frac{1}{r^3}(y\mu_x - x\mu_y) .$$

Naturalmente anche μ_x, μ_y, μ_z debbono considerarsi come operatori che soddisfano alle seguenti relazioni

$$(15) \qquad \mu_y\mu_z - \mu_z\mu_y = \frac{i\mu}{k}\mu_x \quad ; \quad \mu_z\mu_x - \mu_x\mu_z = \frac{i\mu}{k}\mu_y ;$$

$$\mu_x\mu_y - \mu_y\mu_x = \frac{i\mu}{k}\mu_z .$$

e che hanno per autovalori $\mu, \frac{\mu}{k}(k-1), \cdots, -\frac{\mu}{k}(k-1), -\mu$.

Ponendo in [12] le espressioni [14] di **U** si trova:

$$(16) \qquad W = eV - c\alpha \cdot p - (\beta + 1)mc^2$$

$$+ \frac{e}{r^3}[\alpha_x(z\mu_y - y\mu_z) + \alpha_y(x\mu_z - z\mu_x) + \alpha_z(y\mu_x - y\mu_y)] .$$

L'ultimo termine rappresenta la perturbazione dovuta all'azione del momento magnetico del nucleo. Come energia di perturbazione troviamo dunque:

$$(17) \qquad w = \frac{e}{r^3}[\alpha_x(z\mu_y - y\mu_z) + \alpha_y(x\mu_z - z\mu_x) + \alpha_z(y\mu_x - x\mu_y)] .$$

Per il calcolo delle separazioni prodotte da questa perturbazione, applicheremo, adattandolo al caso nostro, l'ordinario procedimento della teoria delle perturbazioni. Osserviamo per questo che, prescindendo dal momento proprio del nucleo, ogni autofunzione consiste di quattro funzioni delle sole coordinate di posizione x, y, z (poiché gli operatori (13) sono matrici di quarto ordine). Le prime due di queste quattro funzioni, ψ_1 e ψ_2, sono molto piccole in confronto alle altre due ψ_3 e ψ_4; in prima approssimazione si ha infatti [5]:

$$(18) \qquad \psi_1 = i\frac{h}{4\pi mc}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_4 + \frac{\partial}{\partial z}\psi_3\right\} ;$$

$$\psi_2 = i\frac{h}{4\pi mc}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_3 - \frac{\partial}{\partial z}\psi_4\right\} .$$

ψ_3 e ψ_4 soddisfano, in prima approssimazione all'ordinaria equazione di Schrödinger non relativistica. Prescindendo dall'azione del momento nucleare i termini s sono doppiamente degeneri; ogni termine s avrà perciò due autofunzioni indipendenti. Come tali possiamo prendere per esempio:

$$(19) \qquad \begin{cases} \Psi_1 = \left[\frac{hi}{4\pi mc}\cos\theta\psi'(r), \frac{hi}{4\pi mc}\sin\theta e^{i\varphi}\psi'(r), \psi(r), 0\right] \\ \Psi_2 = \left[\frac{hi}{4\pi mc}\sin\theta e^{-i\varphi}\psi'(r), -\frac{hi}{4\pi mc}\cos\theta\psi'(r), 0, \psi(r)\right] . \end{cases}$$

(5) Cfr., per esempio, C. G. DARWIN, « Proc. Roy. Soc. », *118*, 654 (1928).

r, θ e φ sono coordinate polari; ψ è una funzione di r soltanto, che, in prima approssimazione, coincide con l'ordinaria funzione di Schrödinger per il termine s considerato.

Quando si considera anche la degenerazione derivante dalle $2k+1$ possibili orientazioni del nucleo; il termine s diventa $2(2k+1)$ volte degenere. La autofunzione verrà allora a dipendere anche da un'altra coordinata, per esempio, μ_z che rappresenta il momento nucleare. Siccome questa ha $2k+1$ autovalori, troviamo che ogni autofunzione viene ora a essere costituita da $4(2k+1)$ funzioni di x, y e z. Così, per esempio, per $k=1$ avremo 12 funzioni, che possono opportunamente raggrupparsi nel quadro:

$$(20) \qquad \begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} & \psi_{3,1} & \psi_{4,1} \\ \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \\ \psi_{1,-1} & \psi_{2,-1} & \psi_{3,-1} & \psi_{4,-1} \end{vmatrix}$$

α_x, α_y, α_z e β operano sopra le colonne di questo schema: μ_x, μ_y, μ_z operano invece sopra le righe. Nel caso $k=1$, gli autovalori di μ_x, μ_y e μ_z sono μ, 0, $-\mu$. Per soddisfare alle (15), si possono prendere per μ_x, μ_y, μ_z gli operatori rappresentanti dalle matrici seguenti:

$$(21) \qquad \mu_x = \mu \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} ; \quad \mu_y = \mu \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} ;$$

$$\mu_z = \mu \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} .$$

Per ogni termine s troviamo $2 \times 3 = 6$ autofunzioni imperturbate indipendenti; possiamo prendere per esempio le sei autofunzioni seguenti:

$$\begin{vmatrix} \Psi_1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} , \quad \begin{vmatrix} 0 \\ \Psi_1 \\ 0 \end{vmatrix} , \quad \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \Psi_1 \end{vmatrix} , \quad \begin{vmatrix} \Psi_2 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} , \quad \begin{vmatrix} 0 \\ \Psi_2 \\ 0 \end{vmatrix} , \quad \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \Psi_2 \end{vmatrix} .$$

Per brevità abbiamo indicato con un solo simbolo, Ψ_1, Ψ_2, 0, 0, le quattro funzioni di una riga; il significato di Ψ_1 e Ψ_2 è dato dalle (19) mentre il simbolo 0 sta per la riga 0, 0, 0, 0.

Per il calcolo della separazione del termine dobbiamo ora, secondo l'ordinario procedimento del calcolo delle perturbazioni per i sistemi degeneri, formarci la matrice di perturbazione; gli autovalori di questa matrice ci daranno direttamente gli spostamenti dei vari termini in cui si spezza il termine imperturbato. Per mezzo di un calcolo alquanto lungo, ma che

non presenta ormai alcuna difficoltà, si trova la matrice di perturbazione seguente:

$$(22) \qquad w = \frac{8\pi}{3}\mu\mu_0\psi^2(0)\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Risolvendo l'equazione secolare corrispondente a questa matrice, si trova che essa ha per autovalori

$$w_1 = \frac{8\pi}{3}\mu\mu_0\psi^2(0) \qquad \text{(quadruplo)}$$

e

$$w_2 = -\frac{16\pi}{3}\mu\mu_0\psi^2(0) \qquad \text{(doppio)}$$

il termine si spezza dunque in un termine superiore, quattro volte degenere, che corrisponde dunque a un momento totale $f_1 = 3/2$ e in un termine inferiore doppio e che ha quindi come momento totale $f_2 = 1/2$.

La separazione è:

$$(23) \qquad w_1 - w_2 = 8\pi\mu\mu_0\psi^2(0)$$

che coincide con la (2) per il caso particolare $k = 1$.

In modo del tutto simile si potrebbe dimostrare le formule che dànno le separazioni per un valore qualsiasi di k, sia per i termini s che per i termini p.

In Paper N° 57 *b*, which is a German, less detailed version of N° 57 *a*, sent to « Zeitschr. für Physik » on December 18 th, 1929, there is an additional section proving Eq. (3), (5), (7) of paper N° 57 *a*. We report it here for completeness, only having changed the number of some Eqs. in order to facilitate the reference to paper N° 57 *a*. The German vector notation is used.

. . . . . .

5. Es bleibt nur noch die Theorie der Aufspaltungen der p–Terme [Formeln (3) und (5)] (*) anzudeuten. Wie gesagt, habe ich für die p–Terme die Paulische Theorie an Stelle der Diracschen benutzt (1). Ich habe die Rechnungen eingehend für den Fall $k = 1/2$ durchgeführt. Als Hamiltonfunktion erster Näherung nehmen wir die folgende:

$$(24) \qquad W_0 = \frac{1}{2m}p^2 + eV - \frac{1}{2mc^2}(W_0 - eV)^2 + \frac{\mu_0}{2mc}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\sigma, \mathbf{M}).$$

(*) The equations are numbered consistently with Paper N° 57 *a* (*Editors Note*).

(1) Für die $^2P_{1/2}$–Terme habe ich die Rechnungen auch nach der Diracschen Methode ausgeführt. Das Ergebnis ist mit dem der Paulischen Methode identisch.

Die beiden ersten Glieder sind die gewöhnliche nichtrelativistische Hamiltonfunktion ohne Berücksichtigung des elektronischen Eigenmoments. Das dritte Glied stellt die Störung durch die Relativität dar; das vierte Glied gibt die Wirkung der Kopplung zwischen Bahnimpulsmoment **M** und Elektronspin σ an. Da σ bekanntlich durch die zweireihigen Matrizen

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

dargestellt werden kann, spaltet sich jede Eigenfunktion, wenn man die Wirkung des Kernspins vernachlässigt, in zwei Funktionen von x, y, z allein. Als ungestörte Eigenfunktionen finden wir, wie in der gewöhnlichen Paulischen Theorie, für den zweifach entarteten $^2P_{1/2}$–Term

$$(25) \qquad \left[\frac{1}{\sqrt{3}} f(r)\, P_0 , \sqrt{\frac{2}{3}} f(r)\, P_1\right] \quad , \quad \left[-\sqrt{\frac{2}{3}} f(r)\, P_{-1} , \frac{1}{\sqrt{3}} f(r)\, P_0\right]$$

wo

$$P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta e^{i\varphi} \quad , \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta \quad , \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta e^{-i\varphi}$$

die drei Kugelfunktionen erster Ordnung darstellen. Für den vierfach entarteten $^2P_{3/2}$–Term finden wir die vier Eigenfunktionen

$$(26) \qquad [f(r)\, P_1 , 0] \quad ; \quad \left[-\sqrt{\frac{2}{3}} f(r)\, P_0 , \frac{1}{\sqrt{3}} f(r)\, P_1\right] ;$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{3}} f(r)\, P_{-1} , \sqrt{\frac{2}{3}} f(r)\, P_0\right] \quad ; \quad [0 , f(r)\, P_{-1}].$$

Die durch die Wirkung des magnetischen Moments des Kernes hinzukommende Störung besteht in der Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Bahnimpuls **M** und mit dem Elektronspin. Die erste Wechselwirkungsenergie ist:

$$\frac{e}{mcr^3} (\mu , \mathbf{M})$$

und die zweite, welche in der Arbeit von Hargreaves vernachlässigt wurde,

$$\frac{\mu_0}{r^3} (\sigma , \mu) + \frac{3\mu_0}{r^5} (r, \sigma)\, (r, \mu).$$

Als gesamte Störung finden wir also

$$(27) \qquad w = \frac{e}{mcr^3} (\mu , \mathbf{M}) - \frac{\mu_0}{r^3} (\sigma , \mu) + \frac{3\mu_0}{r^5} (r , \sigma)\, (r , \mu).$$

Wie im vorigen Falle, ist μ ein q–Vektor, dessen Komponenten den Bedingungen (15) genügen müssen. In dem von uns betrachteten Falle $k = 1/2$ spaltet sich jede Eigenfunktion in vier Funktionen von x, y, z allein. Diese vier Funktionen schreiben wir in folgender Anordnung:

$$\begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} \\ \psi_{1,2} & \psi_{2,2} \end{vmatrix} .$$

Die den Elektronspin darstellenden Operatoren operieren dann auf die Spalten dieses Schemas. Die das Kernmoment darstellenden Operatoren

$$(28)\qquad \mu_x = \mu \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \mu_y = \mu \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \mu_z = \mu \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

operieren dagegen auf die Reihen. Es ist z.B.

$$\mu_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \mu \begin{vmatrix} \psi_{12} & \psi_{22} \\ \psi_{11} & \psi_{21} \end{vmatrix} \quad ; \quad \sigma_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_{21} & \psi_{11} \\ \psi_{22} & \psi_{12} \end{vmatrix}.$$

Der ursprünglich zweifach entartete $^2P_{1/2}$–Term wird jetzt durch Betrachtung der beiden Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins vierfach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z.B. die folgenden vier nehmen:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \sqrt{\frac{2}{3}} f P_1 \\ 0 \quad , \quad 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \quad , \quad 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \sqrt{\frac{2}{3}} f P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \\ 0 \quad , \quad 0 \end{vmatrix},$$

$$\begin{vmatrix} 0 \quad , \quad 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \end{vmatrix}.$$

Um die von der Störungsfunktion (27) herrührende Spaltung des $^2P_{1/2}$–Terms zu berechnen, müssen wir die die Störungsenergie darstellende vierreihige Matrix bilden. Dies geschieht jetzt ohne Schwierigkeit. Man beachte die Formeln

$$M_x P_1 = -\frac{h\sqrt{2}}{4\pi} P_0 \quad ; \; M_y P_1 = -i \frac{h\sqrt{2}}{4\pi} P_0 \quad ; \; M_z P_1 = \frac{h}{2\pi} P_1 ,$$

$$M_x P_0 = \frac{h\sqrt{2}}{4\pi} (P_{-1} - P_1) \; ; \; M_y P_0 = i \frac{h\sqrt{2}}{4\pi} (P_1 + P_{-1}) \; ; \; M_z P_0 = 0 ,$$

$$M_x P_{-1} = \frac{h\sqrt{2}}{4\pi} P_0 \quad ; \; M_y P_{-1} = -i \frac{h\sqrt{2}}{4\pi} P_0 \quad ; \; M_z P_{-1} = -\frac{h}{2\pi} P_{-1} .$$

Man findet dann für den $^2P_{1/2}$–Term die folgende Störungsmatrix

$$\frac{8}{3} \mu\mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{3} \mu\mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \text{ (dreifach)} \quad \text{und} \quad -8 \, \mu\mu_0 \overline{\frac{1}{r^3}} \text{ (einfach)}.$$

Für den $^2P_{3/2}$–Term findet man in ähnlicher Weise die Störungsmatrix:

$$\frac{8}{5}\mu\mu_0\overline{\frac{1}{r^3}}\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/3 & 0 & 0 & -4/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4/3 & 0 & 0 & -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{5}\mu\mu_0\overline{\frac{1}{r^3}}\text{ (fünffach)} \quad \text{und} \quad -\frac{8}{3}\mu\mu_0\overline{\frac{1}{r^3}}\text{ (dreifach)}.$$

Es ergibt sich also, dass der $^2P_{1/2}$–Term sich in einen oberen, dreifach entarteten und in einen unteren einfachen Term spaltet; die Aufspaltung ist durch Formel (3) gegeben. Der $^2P_{3/2}$–Term spaltet sich in einen oberen, fünffach entarteten und in einen unteren, dreifach entarteten Term; die Aufspaltung ist (5).

Es bleibt nur Formel (7) zu beweisen. Für diesen Zweck bemerken wir, dass der Energieunterschied zwischen den beiden Termen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments, bekanntlich

$$\delta = -\frac{3\mu_0\hbar}{4\pi mc}\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}}$$

ist. Wir finden also

$$\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = -\frac{4\pi mc}{3\mu_0\hbar}\delta. \tag{29}$$

In der Nähe des Kernes hat man aber $V = Ze/r$, also

$$\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = -Ze\frac{1}{r^3}.$$

Da nun die für die Bildung des Mittelwerts (29) wichtigen Glieder von der nächsten Nähe des Kerns herrühren, finden wir mit genügender Annäherung

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = -\frac{1}{Ze}\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 Zeh}\delta,$$

d. h.

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{\delta}{3Z\mu_2^0};$$

diese Formel ist mit (7) identisch. Für den Fall des ersten *p*–Terms des Cs ist der aus (7) sich ergebende Wert nur etwa 4 % kleiner als der genaue Wert.

Zusatz bei der Korrektur.

1. Inzwischen habe ich auch für die $^2P_{3/2}$–Terme Formel (5) mit der Diracschen Theorie des Elektrons bestätigen können.

Auch für die p–Terme kann ich jetzt die Hyperfeinstrukturaufspaltungen für einen beliebigen Wert des Eigenmoments k des Kernes angeben.

Für die $^2P_{1/2}$–Terme findet man eine Aufspaltung in einem oberen $(2k+2)$–fach und in einem unteren $2k$–fach entarteten Term; die Aufspaltung ist:

$$\Delta(^2P_{1/2}) = \frac{2k+1}{k}\,\frac{8}{3}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}},$$

Für die $^2P_{1/2}$–Terme bekommt man eine Aufspaltung in zwei, drei oder vier Terme, je nachdem $k = 1/2, k=1$ oder $k > 1$. In diesem letzteren Falle sind die Abstände der vier Terme vom ungestörten Term die folgenden:

$$\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}\quad,\quad \left(\frac{1}{3}-\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}},$$

$$-\left(\frac{1}{3}+\frac{4}{3k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}\quad,\quad -\left(1+\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}.$$

Die statistischen Gewichte dieser vier Terme sind

$$2k+4\quad,\quad 2k+2\quad,\quad 2k\quad,\quad 2k-2.$$

Für $k=1$ fehlt der letztere und für $k=1/2$ fehlen die beiden letzteren dieser vier Terme. Alle diese Ergebnisse sind mit den gewöhnlichen Regeln für die Kopplung der Quantenvektoren in Einklang.

N° 59.

During the years 1926-29 quantum mechanics had reached Rome only through printed works, however, it had been completely mastered by Fermi. Matrix mechanics (Heisenberg) initially seemed too different from ordinary mathematical physics and at first could not be deeply understood and appreciated, but the full importance of Schrödinger's work and of wave mechanics were immediately grasped. Also Born's interpretation of the field scalar was easily accepted (see, however, N° 42 where the original Schrödinger interpretation is still used). Dirac's papers were read as soon as they appeared, but occasionally it took considerable time to digest them completely. Assimilation of a paper, for Fermi, often meant obtaining the same results by different means and making some new important application. It was indeed a process of rediscovery.

Fermi very early explained wave mechanics to his friends and pupils in informal talks; later he gave some lectures in the Mathematical Colloquium at the University of Rome. These lectures were followed by lively discussions in which, among others, Professors Castelnuovo, Enriques and Levi-Civita participated. The main difficulties were connected with the correct interpretation of the uncertainty principle.

The following paper develops one of the points made by Fermi and shows an interesting aspect of the way in which problems of quantum mechanics should be formulated and of the type of answers obtainable.

E. SEGRÈ.

59.

L'INTERPRETAZIONE DEL PRINCIPIO DI CAUSALITÀ NELLA MECCANICA QUANTISTICA(*)

« Rend. Lincei », *11*, 980–985 (1930) e « Nuovo Cimento », *7*, 361–366 (1930).

Lo scopo di questa Nota è di precisare fino a che punto si può, secondo la meccanica quantistica, parlare di causalità, e in che senso deve intendersi la affermazione che la meccanica quantistica non conduce a una determinazione degli avvenimenti futuri. Da questo stesso programma risulta che in questo lavoro non saranno contenuti che in minima misura risultati nuovi; ma verranno solo espresse, in una forma nuova, relazioni già conosciute. Per maggiore chiarezza di esposizione mi limiterò a considerare il caso della meccanica di un punto mobile lungo una retta; le considerazioni qui svolte potrebbero però facilmente estendersi al caso di sistemi più complicati.

Lo stato del sistema meccanico costituito da un punto mobile lungo una retta si determina, nella meccanica classica, indicando a un certo istante, per esempio $t = 0$, la posizione e la velocità o, che è lo stesso, la quantità di moto. Basta cioè, per individuare lo stato, dare, per $t = 0$, l'ascissa x del

(*) Presentata dal Socio O. M. Corbino nella seduta del 30 maggio 1930.

punto e la sua quantità di moto $p = m\dot{x}$. Se, come vogliamo supporre, è conosciuta l'energia potenziale U (x) della forza che agisce sopra il punto, la conoscenza di x e p all'istante $t = 0$ determina univocamente i valori di queste due grandezze per tutti gli istanti passati e futuri; in questo senso si intende la affermazione che nella meccanica classica vale il principio di causalità; vale cioè la proprietà che la determinazione dello stato del sistema a un certo istante è sufficiente per determinare lo stato del sistema stesso in qualsiasi istante del passato o dell'avvenire; ben inteso, supponendo che il sistema considerato non venga perturbato dall'azione di altri sistemi non completamente conosciuti. In tutto quello che segue parleremo sempre di principio di casualità classico in questo senso preciso.

Naturalmente, sempre restando nel caso classico, non è necessario, per la determinazione dello stato del sistema, misurare proprio i valori di x e di p all'istante zero; si può anche per esempio misurare i valori di due funzioni indipendenti $f(x, p)$ e $g(x, p)$ della x e della p; dal valore di queste si possono poi, volendo, ricavare i valori di x e di p.

Dobbiamo ora vedere come queste considerazioni vanno modificate quando le si trasportano nella meccanica quantistica. Dobbiamo perciò esaminare che cosa occorre conoscere di un sistema, secondo la meccanica quantistica, per poter dire di averne determinato lo stato. Heisenberg ha fatto vedere che non è possibile una misura contemporanea esatta di x di p; che anzi, se si effettua una misura esatta della x, la quantità di moto p resta necessariamente del tutto indeterminata, e che viceversa resta completamente indeterminata la x se si misura con esattezza completa la p. In altre parole per un sistema avente, come il nostro, un solo grado di libertà, si può pensare di effettuare con precisione assoluta la misura di una sola grandezza fisica, per esempio x, oppure p, oppure una qualsiasi funzione $g(x, p)$. Dobbiamo dunque intendere che effettuare una simile misura determini lo stato del sistema a un certo istante, poiché ci rappresenta il massimo che noi possiamo sapere sopra la situazione del sistema a quell'istante. Ciò porta però con sé la conseguenza che la determinazione dello stato di un sistema può venir fatta in modi *essenzialmente differenti*, dipendentemente dalla particolare scelta della funzione $g(x, p)$ che viene misurata; mentre nel caso classico, in cui si ammette possibile la misura di due funzioni indipendenti f e g di x e p, vengono sempre ad essere determinate, in ultima analisi, queste due variabili.

Tornando al caso della meccanica quantistica, se, misurando una grandezza fisica $g(x, p)$ troviamo che essa ha il valore g', possiamo facilmente dedurre quale è lo scalare di campo corrispondente. Esso si ottiene infatti, come è noto [1], come soluzione dell'equazione

$$g(x, p)\,\psi(x) = g'\,\psi(x) \tag{1}$$

dove nel primo membro $g(x, p)$ deve intendersi come l'operatore che si ottiene sostituendo in $g(x, p)$ alla variabile p l'operazione $\frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dx}$. Questa

(1) P. A. M. DIRAC, « Proc. Roy. Soc. », *113*, 621 (1927).

equazione per esempio, nel caso che la grandezza $g(x, p)$ sia l'energia del sistema, si riduce alla ordinaria equazione di Schroedinger.

Se invece di $g(x, p)$ si fosse misurata un'altra grandezza $G(x, p)$ si sarebbe trovato uno scalare di campo differente; in modo che lo scalare di campo, che rappresenta lo stato del sistema viene a dipendere, oltre che dal sistema, anche dal modo particolare che noi seguiamo per determinarlo. Secondo la meccanica quantistica lo stato del sistema a un dato istante può dunque venire definito in due modi differenti; e cioè: *a*) misurando il valore di una grandezza fisica $g(x, p)$; *b*) dando, per l'istante considerato, una funzione (generalmente complessa) della x,

$$\psi(x) = \rho(x)\, e^{i\theta(x)}$$

che rappresenta lo scalare di campo a quell'istante.

È facile convincersi che questi due metodi sono completamente equivalenti tra di loro. Abbiamo già visto infatti (1) che, conoscendo il valore g' che assume la grandezza $g(x, p)$ si può, a meno di una costante moltiplicativa inessenziale, determinare a quell'istante lo scalare di campo $\psi(x)$. Ci proponiamo ora di mostrare inversamente, che, data una qualsiasi funzione complessa $\psi(x) = \rho e^{i\theta}$ che rappresenti a un certo istante lo scalare di campo, esiste sempre un operatore reale $g(x, p)$ tale che

$$g(x, p)\,\psi(x) = 0 \tag{2}$$

per modo che si può dire che, se lo scalare di campo è $\psi(x)$ la grandezza $g(x, p)$ ha il valore 0. Così che lo stato del sistema che corrisponde allo scalare di campo $\psi(x)$ può anche definirsi come quello per cui $g(x, p) = 0$. Naturalmente, perché questa considerazione abbia un significato fisico, è necessario che la grandezza $g(x, p)$ sia reale. Per dimostrare l'esistenza della grandezza $g(p, x)$, facciamo vedere che si può porre

$$g(x, p) = \left(p - \frac{h}{2\pi}\frac{d\theta}{dx}\right)^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}\frac{1}{\rho}\frac{d^2\rho}{dx^2}. \tag{3}$$

Questa grandezza è infatti evidentemente reale, poiché ρ e θ sono due funzioni reali della x. Si verifica poi immediatamente che

$$g\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dx}\right)\rho\, e^{i\theta} = 0 \tag{4}$$

cioè che la grandezza g soddisfa alla (2). Naturalmente la grandezza (3) non è l'unica che soddisfa alla (2). Per esempio soddisfano alla (2) anche le grandezze reali $g^2, g^3, \cdots$. Per noi basta però aver dimostrato che esiste almeno una grandezza $g(x, p)$ soddisfacente alla (2).

Dobbiamo ora passare alla trattazione del problema specifico al quale è dedicata questa Nota; e cioè al problema di determinare quali elementi dello stato del sistema ad un istante futuro è possibile determinare per mezzo di esperienze fatte all'istante attuale.

Ci proponiamo di far vedere che, data una qualsiasi grandezza fisica $G(x, p)$, *è sempre possibile conoscere il valore che essa avrà al tempo qualsiasi* t_0 *per mezzo di una esperienza, opportunamente scelta, da eseguirsi al tempo* $t = 0$.

Per vedere questo supponiamo che, se si misura la grandezza G all'istante t_0, si trovi per essa il valore G'. Da questo fatto si può dedurre, per mezzo della (1), quale è lo scalare di campo del sistema al tempo t_0. Esso viene infatti determinato dall'equazione

$$G\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dx}\right)\psi(x, t_0) = G'\,\psi(x, t_0). \tag{5}$$

Determinata così la ψ al tempo t_0 possiamo conoscere il valore per un istante qualsiasi. Se infatti con $H(x, p)$ si indica l'energia del sistema, la funzione $\psi(x, t)$ soddisfa all'equazione di Schroedinger

$$H\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{6}$$

E siccome questa è di primo ordine rispetto al tempo, essa permette di determinare completamente la funzione ψ conoscendo i valori che essa assume all'istante $t = t_0$. Si può dunque per mezzo nella (6) conoscere quale deve essere lo scalare di campo $\psi(x, 0)$ all'istante $t = 0$. Nella funzione $\psi(x, 0)$ così determinata, figurerà naturalmente come parametro il valore G' che la grandezza $G(x, p)$ ha per ipotesi al tempo t_0; metteremo ciò in evidenza scrivendo $\psi(x, 0, G')$ in luogo di $\psi(x, 0)$.

Abbiamo già fatto vedere (3) che è sempre possibile determinare una grandezza fisica reale $g(x, p)$ tale che

$$g\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dx}\right)\psi(x, 0, G') = 0. \tag{7}$$

Ciò significa che se, misurando la grandezza $g(x, p)$ si trova che essa ha il valore zero, l'autofunzione è $\psi(x, 0, G')$. Se dunque, mediante una misura effettuata all'istante $t = 0$ si trova $g(x, p) = 0$, possiamo concludere che, misurando al tempo t_0 la grandezza $G(x, p)$ si troverà per essa il valore G'.

Siccome nella $\psi(x, 0, G')$ interviene il parametro G', lo stesso parametro sarà contenuto anche in $g(x, p)$, ciò che possiamo esprimere scrivendo $g(x, p, G')$. La condizione necessaria e sufficiente perché al tempo t_0 si trovi $G(x, p) = G'$ è dunque che al tempo $t = 0$ si trovi

$$g(x, p, G') = 0.$$

Risolvendo questa equazione rispetto a G', troviamo

$$A(x, p) = G'.$$

Possiamo dunque concludere che il valore G' che avrà la grandezza $G(x, p)$ al tempo t_0 si ottiene misurando all'istante $t = 0$ la grandezza $A(x, p)$. Resta con questo risolto il problema che ci eravamo proposti.

Possiamo illustrare l'applicazione di questo metodo, sopra un'esempio concreto estremamente semplice. Consideriamo un punto mobile sopra una retta, sul quale non agisca alcuna forza, e cerchiamo quale è la grandezza che si deve misurare al tempo $t = 0$ per determinare che valore avrà l'ascissa

del punto al tempo t_0. Supponiamo per questo che al tempo t_0 il punto abbia ascissa x_0. La funzione di Schroedinger al tempo t_0 sarà allora evidentemente

$$\psi(x, t_0) = \delta(x - x_0) \tag{8}$$

essendo δ il simbolo della funzione impropria di Dirac. Nel caso che sul nostro punto non agiscano forze, la sua Hamiltoniana si riduce a $H = p^2/2m$; l'equazione di Schroedinger (6) diventa dunque

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi m i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{9}$$

Dobbiamo cercarne una soluzione che, per $t = t_0$ si riduca alla (8). È facile verificare che tale soluzione può porsi a meno di una costante moltiplicativa nella forma [2]

$$\psi(x, t) = \lim_{\alpha=0} \frac{1}{\sqrt{t_0 - t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{t_0-t}\left[\alpha + \frac{\pi i m}{h}\right]}$$

e si ha quindi, a meno di una costante moltiplicativa,

$$\psi(x, 0) = e^{-\frac{\pi i m}{h t_0}(x-x_0)^2}.$$

Per determinare $g(x, p, x_0)$ dobbiamo dunque porre nella (3)

$$\theta = \frac{\pi m}{h t_0}(x - x_0)^2 \quad ; \quad \rho = 1.$$

Si ha dunque

$$g(x, p, x_0) = \left\{p + \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi m}{h t_0}(x - x_0)\right\}^2 = \left\{p + \frac{m}{t_0}(x - x_0)\right\}^2.$$

Se, misurando g al tempo zero si trova che esso ha valore zero, se cioè, per $t = 0$, si trova

$$\left\{p + \frac{m}{t_0}(x - x_0)\right\}^2 = 0 \tag{10}$$

il valore della ascissa al tempo t_0 sarà certamente x_0. Risolvendo la (10) rispetto ad x_0 si trova

$$x_0 = x + \frac{t_0}{m} p \tag{11}$$

e cioè si arriva al risultato che, per conoscere l'ascissa al tempo t_0 basta misurare al tempo o la grandezza $x + \frac{t_0}{m} p$. Questo risultato era classicamente evidente, poiché p/m non è altro che la velocità del punto e questa è costante durante il tempo t_0 poiché, in assenza di forze, il moto è uniforme. In questo caso dunque siamo arrivati a un risultato banale. In casi più complessi invece il risultato della meccanica quantistica sarebbe essenzialmente diverso da quello della meccanica classica.

(2) E. H. KENNARD, «Zs. f. Phys.», *44*, 326 (1927).

Da quanto precede possiamo dedurre le conclusioni seguenti: Tutto quello che è possibile conoscere dello stato di un sistema a un dato istante, mediante esperienze fatte a quell'istante, è possibile conoscerlo anche mediante opportune esperienze fatte ad un qualsiasi istante antecedente o seguente a quello che si considera. In questo senso dunque l'indeterminazione del sistema non viene per così dire a crescere col passare del tempo. Sarebbe però errato concludere da questo che i rapporti di causalità validi secondo la meccanica quantistica siano identici a quelli che valgono nelle teorie classiche. In queste ultime si può infatti, con opportune misure fatte sul sistema al tempo zero, prevedere il valore di qualsiasi grandezza fisica (funzione di x e p) a qualsiasi tempo. Invece, secondo la meccanica quantistica si può, al tempo zero fare una misura che permetta di conoscere il valore che avrà una determinata grandezza a un determinato tempo. Però se si volesse conoscere il valore di un'altra grandezza fisica o eventualmente anche della stessa grandezza a un istante diverso occorrerebbe effettuare all'istante zero una misura differente, incompatibile, almeno in generale, con la precedente.

60.

ATOMI E STELLE

« Atti Soc. It. Progr. Sci. », 19ª Riunione, Bolzano-Trento 1930, vol. 1, 228–235.

In questa conferenza cercherò di passare in rassegna rapidamente le vedute attuali sopra la struttura dei corpi; sia di quelli che si nascondono alla osservazione diretta per la loro estrema piccolezza, e cioè gli atomi, le molecole, e i loro elementi costitutivi, elettroni e nuclei, sia di quelli la cui osservazione è resa incerta dalla enorme grandezza e lontananza.

Naturalmente, data la grande vastità di questo programma, la mia esposizione dovrà per necessità limitarsi a pochi fatti essenziali; ed è questo che mi dà l'ardire di dir qualche parola anche sulla struttura delle stelle, per quanto questo argomento esca dal campo usuale dei miei studi. La nostra esposizione riuscirà più chiara incominciando dal parlare dei corpi piccoli per passare poco alla volta alla considerazione di quelli più grandi. Verremo così però ad allontanarci dall'ordine storico; poiché, date le nostre possibilità di osservazione, vennero per prime comprese le proprietà dei corpi aventi dimensioni usuali e da queste si potè solo in seguito, per mezzo di laboriose indagini arrivare a riconoscere prima l'esistenza e poi le proprietà di particelle costituenti assai più piccole.

Anche non volendo ricordare le speculazioni dei Greci, Democrito e i suoi seguaci, che giunsero all'ipotesi che la materia fosse costituita da atomi, e cioè da tante particelle staccate una dall'altra, poiché non arrivavano a comprendere come una materia continua potesse essere compressibile, la nozione dell'esistenza degli atomi e delle molecole venne introdotta nella scienza moderna per due vie differenti. E cioè per via chimica dove l'ipotesi dell'esistenza di una particolare specie di atomo per ogni elemento chimico, e della possibilità che alcuni atomi si raggruppino a formare le molecole delle diverse sostanze spiega in modo immediato le leggi delle proporzioni definite e multiple; se poi l'ipotesi dell'esistenza degli atomi si completa con l'ipotesi di Avogadro, essa spiega anche la legge che i rapporti dei volumi di due o più gas che entrano in combinazione tra di loro sono sempre dei numeri semplici. D'altra parte anche i fisici arrivavano ad ammettere l'esistenza degli atomi e delle molecole per via totalmente diversa e cioè principalmente per spiegare le proprietà dei gas. La teoria cinetica ammette infatti che un gas sia costituito da un numero enorme di molecole, in moto disordinato in tutte le direzioni, che si urtano continuamente e rimbalzano elasticamente le une sulle altre. La proprietà dei gas di esercitare una pressione sopra le pareti del recipiente che li contiene si spiega come

risultato dei numerosissimi urti delle molecole del gas contro le pareti del recipiente. Questo bombardamento delle molecole contro le pareti è tanto fitto che è impossibile distinguere uno dall'altro i singoli urti e si ha l'effetto come di una pressione continua. I moti delle molecole sono intimamente legati alla temperatura del corpo; si trovò infatti che la temperatura assoluta è proporzionale all'energia cinetica media dei movimenti delle molecole.

Ma lo spirito dello scienziato moderno è essenzialmente quantitativo; e così i fisici non si accontentarono di convincersi che l'ipotesi molecolare permette di spiegare questa e quella legge, ma si posero immediatamente le seguenti domande: Quante sono le molecole contenute in una data quantità di materia? Quale è la massa di una singola molecola e quali le sue dimensioni? Il trovare la risposta a queste domande non era facile. Ciò dipende dal fatto che per spiegare la maggior parte dei fenomeni, e certamente i più appariscenti, basta ammettere che le molecole esistano e siano in numero tanto grande da sfuggire individualmente all'osservazione e da obbedire a leggi statistiche. Il risultato allora, nella maggior parte dei casi, è indipendente dal numero delle molecole e quindi non ci può fornire un mezzo per determinare questo numero. Vi sono però alcuni casi in cui il numero delle molecole ha una effettiva influenza sopra i fenomeni; e si può arrivare anche, in particolari circostanze, a rilevare l'azione esercitata da una singola molecola o da un gruppo di poche molecole. Lo studio di questi fenomeni permette di arrivare alla determinazione del numero di molecole contenute in una data quantità di gas. Si chiama numero di Avogadro il numero di molecole contenuto in un grammo molecola di qualsiasi sostanza. Secondo le misure più attendibili esso è $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$; e la più bella conferma della teoria molecolare è che il valore di questo numero, misurato con sette o otto metodi completamente indipendenti, risulta sempre lo stesso, entro i limiti dell'errore sperimentale. Le dimensioni delle molecole sono naturalmente diverse da caso a caso; esse hanno però sempre l'ordine di grandezza di 10^{-8} cm.

Riconosciuta così in modo definitivo l'esistenza delle molecole, venne il problema della loro struttura. Si sa dalla chimica che le molecole sono in genere costituite da alcuni atomi; ma quale è la struttura di questi? Sarebbe interessante analizzare attraverso a quali esperienze e considerazioni si arrivò dapprima a sospettare che gli atomi non fossero gli « indivisibili » degli antichi ma contenessero delle particelle più piccole e infine a determinare il numero, la disposizione e le proprietà di queste. Ma ragioni di tempo mi consentono soltanto una esposizione di fatti che oggi si ritengono accertati o almeno molto probabili.

Le particelle costituitive della materia sono di due tipi: particelle cariche di elettricità negativa, o elettroni; particelle cariche positivamente, o nuclei.

Gli elettroni sono corpuscoli tutti eguali tra di loro; leggerissimi, avendo massa 1800 volte più piccola di quella dell'atomo più leggero, l'idrogeno. Essi hanno tutti la stessa carica negativa $-e = -4{,}77 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.

A differenza degli elettroni, esistono invece molte diverse specie di nuclei. Intanto per ciascuno dei 92 elementi chimici si ha almeno un particolare tipo di nucleo. E per molti elementi chimici si hanno anzi alcuni tipi

diversi di nuclei, ciascuno dei quali dà in realtà origine a un diverso tipo di elemento. Solo che gli elementi che ne risultano hanno proprietà così enormemente simili tra di loro che è praticamente impossibile separarli uno dall'altro. Per caratterizzare un nucleo occorre darne la carica elettrica e la massa. La carica elettrica, sempre positiva, è un multiplo intero di quella carica $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ u. e. s. che abbiamo già incontrato nell'elettrone. Essa sarà dunque Ze dove Z è un numero intero che prende il nome di numero atomico del nucleo. I numeri atomici variano da 1 a 92.

Passiamo ora a descrivere la struttura di un atomo e incominciamo dall'atomo più semplice, l'idrogeno. Esso è costituito da un nucleo di numero atomico $Z = 1$ e da un elettrone che è costretto a restare nelle vicinanze del nucleo dalla attrazione elettrostatica dovuta al fatto che nucleo ed elettrone hanno cariche elettriche di segno opposto. Invece un atomo qualunque contiene in generale un nucleo solo ed un numero di elettroni tale da neutralizzarne la carica positiva. Per esempio l'atomo di ferro è costituito da un nucleo di numero atomico 26 circondato da 26 elettroni. Questo modello atomico, proposto da Rutherford ricorda molto nella sua struttura il sistema solare. Il nucleo positivo al centro dell'atomo corrispondente al sole e gli elettroni che lo circondano corrispondono ai pianeti.

Ora, se si calcola questo minuscolo sistema planetario atomico, con i procedimenti della ordinaria meccanica, di quella stessa meccanica che, applicata al vero sistema planetario, dà risultati di così mirabile precisione, si trovano invece risultati in completo disaccordo, qualitativo e quantitativo, con l'esperienza. Questo fatto non può meravigliarci. Basta riflettere che le leggi della meccanica e dell'elettrodinamica sono state dedotte e controllate in base ad esperienze fatte sempre sopra corpi di dimensioni usuali o grandi; l'applicare queste stesse leggi ad un sistema atomico di dimensioni cento milioni di volte più piccole di un centimetro costituisce quindi una estrapolazione arditissima e a priori assai incerta.

Riconosciuta l'inapplicabilità delle leggi ordinarie ai sistemi atomici sorse il problema di trovare quali fossero le leggi a cui questi sistemi obbediscono. La ricerca di queste leggi incominciò circa 20 anni fa e forse soltanto oggi si avvicina alla sua conclusione. Nei primi tempi si cercò di arrivare alle nuove leggi partendo dalle antiche, valide per i sistemi ordinarii, modificandole qua e là in modo da adattarle ai sistemi atomici (Teoria di Bohr). Poi poco alla volta si riconobbe la necessità di un mutamento più essenziale nelle stesse premesse della meccanica e si arrivò così alla costruzione della nuova meccanica quantistica che va oggi applicandosi con successo a un numero sempre crescente di fenomeni. Mi manca qui però il tempo per accennare ad essa con qualche particolare.

Prima di passare a dir qualche parola sulla struttura di corpi più complessi dell'atomo vogliamo ancora dire qualche cosa sopra le particelle costitutive dell'atomo; gli elettroni e i nuclei. Hanno essi stessi una struttura complessa oppure no? Per l'elettrone e per il nucleo più leggero, cioè quello di idrogeno, detto anche protone, non si hanno fino ad oggi indizi seri di una struttura complessa. Ci sono invece buone ragioni per ritenere che tutti gli altri nuclei siano costituiti da aggregati di elettroni e protoni. Sorge così per

i fisici il nuovo problema della struttura del nucleo che si presenta oggi come uno dei più affascinanti campi della fisica dell'avvenire.

Ma lasciando da parte questi problemi, ancora estremamente lontani dalla loro soluzione, dobbiamo passare ad occuparci delle forze che agiscono tra gli atomi e li riuniscono insieme per formare sia aggregati di pochi atomi, quali sono le molecole; sia aggregati assai più numerosi, come i corpi solidi. Le forze che agiscono tra gli atomi si possono ridurre sostanzialmente a due tipi, tra i quali non mancano tipi di transizione. Il primo ci è dato dalle forze elettrostatiche; il secondo dalle così dette forze di risonanza o omeopolari.

Le forze elettrostatiche possono anche esercitarsi tra atomi neutri, purché essi siano polarizzati; ma in questo caso si tratta di forze assai piccole che non sono normalmente sufficienti a tenere insieme gli atomi per formare molecole o corpi solidi. Invece le forze elettrostatiche agiscono intensamente tra gli ioni, cioè tra quegli atomi che, avendo perduto oppure acquistato uno o più elettroni, sono restati carichi positivamente oppure negativamente. Sia dall'esperienza che dalla teoria risulta che alcuni atomi (quelli dei metalli) hanno tendenza a perdere elettroni, formando ioni positivi; altri atomi invece (quelli dei metalloidi) hanno tendenza ad aggregarsi elettroni formando ioni negativi. Se allora poniamo un atomo di un metallo, sodio per esempio, in presenza di un atomo di un metalloide, per esempio cloro, il Cl avido di elettroni si approprierà uno degli elettroni del sodio. Il cloro diventerà così uno ione negativo e il sodio uno ione positivo; i due ioni, avendo carica di nome opposto si attrarranno fino a venire in contatto formando la molecola NaCl. Questo è, in poche parole, il meccanismo delle forze polari; il meccanismo delle forze omeopolari, che sono quelle che tengono insieme molecole del tipo H_2, N_2, O_2, non formate da ioni, ma da atomi neutri è assai più recondito e non può venir spiegato senza considerazioni alquanto complicate.

Ci limiteremo pertanto a dire che le forze omeopolari sono una caratteristica conseguenza della nuova meccanica atomica e che non hanno un corrispondente nella meccanica ordinaria. Esse sono state studiate principalmente negli ultimi anni e, insieme alle forze polari permettono di interpretare la formazione dei principali tipi di composti chimici.

Sostanzialmente simili alle forze che tengono insieme gli atomi di una molecola, sono le forze che li raggruppano per formare i corpi solidi. Tra questi i più caratteristici sono i cristalli (cristalli propriamente detti e corpi a struttura microcristallina); poiché i corpi solidi amorfi non differiscono qualitativamente da liquidi estremamente viscosi. I cristalli invece sono caratterizzati dalla disposizione mirabilmente regolare delle loro molecole, in reticolati formati da serie di piani equidistanti (le loro distanze sono dell'ordine di un centomilionesimo di centimetro). Anche tra i cristalli, come abbiamo visto per le molecole, dobbiamo distinguere i cristalli polari da quelli omeopolari; i primi sono costituiti da ioni positivi e negativi, tenuti insieme dalle attrazioni elettrostatiche; i secondi sono invece tenuti insieme, almeno in parte, dalle forze di risonanza a cui abbiamo già accennato. Un cristallo polare molto tipico è il salgemma costituito da atomi, o meglio ioni

di cloro e sodio, i primi con carica negativa e i secondi positiva, disposti alternativamente nei vertici di un reticolo cubico. In generale i sali formano cristalli polari. Cristalli non polari sono invece per esempio il diamante e molti cristalli metallici.

Ci manca qui il tempo di parlare con qualche dettaglio dei corpi liquidi e gassosi e ci limitiamo perciò ad accennare che ciò che, dal punto di vista molecolare, maggiormente li distingue dai solidi è il fatto che le loro molecole, in seguito all'agitazione termica vagano per tutta la massa del corpo allontanandosi molto dalla posizione iniziale; mentre l'agitazione termica degli atomi in un corpo solido consiste in una vibrazione intorno ad una posizione di equilibrio. Nei liquidi le distanze tra molecola e molecola sono dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni molecolari; così che le varie molecole sono quasi continuamente in contatto. Invece nei gas esse sono assai più distanziate tra di loro; ed in un gas sufficientemente rarefatto si può anzi considerare ciascuna molecola per conto suo, praticamente pochissimo perturbata dall'azione delle altre.

Abbiamo così passata in rapida rassegna la struttura dei corpi quali essi si presentano in condizioni ordinarie alla nostra osservazione; e per condizioni ordinarie intendo qui quelle che si possono realizzare nei nostri laboratori. Ma al di fuori dei nostri laboratori, ed in luoghi inaccessibili all'esperienza diretta dell'uomo, la materia può trovarsi in condizioni così profondamente diverse da quelle ordinarie che la sua struttura viene ad esserne assai notevolmente alterata. Condizioni di questo genere hanno luogo verosimilmente, per l'enorme temperatura e l'enorme pressione, nell'interno delle stelle. Ma prima di parlare dell'interno diciamo due parole della superficie.

Lo stato fisico della superficie delle stelle ci viene in buona parte rivelato dall'esame dello spettro della luce che esse ci inviano. Questo spettro, opportunamente interpretato, può dirci infatti molte cose; esso ci rivela intanto quali sono gli elementi chimici presenti alla superficie della stella, poiché riconosciamo nello spettro le righe che sappiamo esserne caratteristiche. Ma lo studio dello spettro ci informa anche sopra la temperatura della stella; così per esempio si trova che la presenza con grande intensità delle righe dell'idrogeno e dell'elio è indice di temperatura elevata; mentre la presenza delle righe emesse dai metalli neutri e ancor più dalle molecole indica invece una temperatura relativamente bassa. Un altro metodo che consente la determinazione della temperatura esterna della stella è il seguente. Se riscaldiamo un corpo fino a renderlo appena incandescente esso ci appare rosso; aumentando la temperatura la sua colorazione si sposta verso il bianco e se potessimo portarne la temperatura fino oltre una decina di migliaia di gradi la sua luce finirebbe con l'apparire bluastra. Ciò dipende dal fatto che nella luce emessa da un corpo incandescente la percentuale della luce di piccola lunghezza d'onda (violetta) va crescendo con la temperatura, in modo che la colorazione è tanto più violacea quanto più alta è la temperatura. E siccome si conosce la legge secondo cui la colorazione dipende dalla temperatura si può, inversamente, dal colore dedurre la temperatura.

Da questi studi è risultato che la temperatura della superficie delle stelle può arrivare fino a venti o trentamila gradi. Sembra anzi che le stelle

subiscano una specie di processo evolutivo incominciando la loro esistenza come corpi di grandi dimensioni (stelle giganti) e di temperatura relativamente bassa; le dimensioni vanno poi decrescendo mentre la temperatura cresce fino a un massimo, oltrepassato il quale la stella incomincia a raffreddarsi mentre le sue dimensioni continuano a decrescere (stelle nane).

Come si intravede anche da questi pochi cenni, lo stato fisico della superficie delle stelle, almeno di molte stelle, è relativamente ben conosciuto. Se invece vogliamo dir qualche cosa dell'interno di esse siamo necessariamente costretti a ricorrere ad ipotesi molto arrischiate. Tutte le teorie sopra l'interno delle stelle sono pertanto assai incerte; esse però concordano nel fatto che nell'interno delle stelle la temperatura deve essere elevatissima; essa è stata valutata dell'ordine di grandezza di decine di milioni di gradi.

A una temperatura così straordinariamente elevata le proprietà della materia diventano assai differenti da quelle che noi conosciamo. Basta riflettere che l'energia cinetica dei moti di agitazione termica, essendo proporzionale alla temperatura, risulta centomila volte maggiore che non lo sia a temperatura ordinaria. Si capisce allora come non possano esistere molecole; poiché, se per caso a un certo momento due atomi si riunissero per formare una molecola, essi verrebbero immediatamente strappati uno dall'altro dagli urti violentissimi contro gli altri corpuscoli. Ma nemmeno la compagine dell'atomo è abbastanza resistente da non infrangersi sotto urti così impetuosi. Consideriamo per esempio un atomo di ferro; in condizioni normali esso è costituito da un nucleo accompagnato da 26 elettroni. Ma sotto l'azione del bombardamento quasi tutti questi elettroni gli vengono strappati e verosimilmente soltanto un paio di essi restano col nucleo mentre gli altri 24 si disperdono nell'ambiente. In conclusione possiamo dunque raffigurarci la materia nell'interno di una stella costituita da una miscela disordinatissima contenente alcuni nuclei accompagnati da due o tre elettroni, e molti elettroni liberi moventisi in tutte le direzioni con velocità dell'ordine di quelle dei raggi catodici. Il tutto in un ambiente compenetrato da una radiazione di enorme frequenza e la cui intensità è tanto grande da produrre una pressione che, secondo Eddington, può in alcuni casi arrivare a spezzare la compagine stessa della stella.

Ma tutto quanto ho detto è forse puro risultato di immaginazione: nessuno ne ha mai avuto e probabilmente nessuno ne potrà mai avere esperienza diretta. D'altra parte la mente umana ha bisogno di figurarsi anche le cose molto lontane e molto riposte; e forse, senza questa tendenza, quel piccolo numero di fenomeni che la scienza degli uomini è riuscita a comprendere sarebbe anche più ristretto.

61.

I FONDAMENTI SPERIMENTALI DELLA NUOVA MECCANICA ATOMICA

« Periodico di Matematiche », *10*, 71–84 (1930).

Quando, nei primi anni del nostro secolo, i fisici incominciarono a interessari seriamente ai problemi atomici, due questioni principali si presentarono al loro studio. Occorreva infatti in primo luogo ricercare quale fossero gli elementi costitutivi dell'atomo; in secondo luogo scoprire le leggi e il comportamento di tali elementi. Il primo problema, già in parte affrontato dai fisici del secolo scorso, trovò la sua risoluzione definitiva grazie principalmente ai lavori di Rutherford. Secondo i suoi risultati, che sono poi sempre stati confermati dalle indagini ulteriori, dobbiamo distinguere nell'atomo un nucleo centrale, cioè un corpuscolo carico di elettricità positiva, ed un certo numero di elettroni carichi negativamente. Ciò che distingue gli uni dagli altri gli atomi dei diversi elementi chimici, è il numero di elettroni che essi contengono, e che prende il nome di *numero atomico*. Così nell'atomo di idrogeno, che ha numero atomico 1, abbiamo il nucleo e un solo elettrone; siccome l'atomo, nel suo complesso, deve essere elettricamente neutro, la carica positiva del nucleo di idrogeno dovrà essere eguale alla carica negativa del suo unico elettrone. L'atomo di elio ha numero atomico 2, e contiene quindi due elettroni e il nucleo; siccome l'atomo deve essere neutro, il nucleo di elio dovrà avere carica doppia, salvo il segno, di quella dell'elettrone. Se si considera infine l'atomo più complesso, l'uranio, si trova che esso contiene 92 elettroni, in modo che la carica elettrica del nucleo di uranio dovrà equivalere a 92 volte la carica elettrica dell'elettrone. In tutti gli atomi la massa del nucleo è sempre molto grande (qualche migliaio di volte) in confronto alla massa di tutti gli elettroni dell'atomo presi insieme; per modo che il centro di gravità dell'atomo viene praticamente a coincidere col nucleo. In conseguenza, se tutto l'atomo non è animato da un movimento di insieme, il nucleo starà fermo, mentre gli elettroni gireranno intorno ad esso in orbite più o meno complicate.

Trovati così gli elementi di cui sono costituiti gli atomi, restava il più arduo problema di determinare le leggi a cui essi soddisfano. Questo secondo problema è ancora in evoluzione, e soltanto oggi si incomincia ad avere la sensazione di non essere lontani dalla sua soluzione.

L'ipotesi più naturale che si è indotti a fare quando ci si trova di fronte a qualche cosa di sconosciuto, è che il suo comportamento sia analogo a quello di cose simili meglio note. Così la prima ipotesi sul comportamento

dell'atomo che abbiamo descritto, sarà che il suo nucleo e i suoi elettroni si muovono, sotto l'azione delle forze attrattive e repulsive che si esercitano tra di essi, secondo la legge di Coulomb, obbedendo ai principî della meccanica classica. Secondo questa ipotesi l'atomo ci si presenterà dunque come un minuscolo sistema planetario (avente il diametro dell'ordine di grandezza di un centomilionesimo di cm.) in cui il nucleo, che sta fermo nel centro dell'atomo, corrisponde al Sole, mentre gli elettroni che girano intorno ad esso corrispondono ai pianeti. Siccome poi gli elettroni non sono altro che delle cariche elettriche in movimento, potremo pensare che essi producano degli effetti magnetici ed elettromagnetici, calcolabili per mezzo delle consuete leggi dell'elettrologia.

Non sfuggirà a nessuno che in questo complesso di ipotesi è contenuta una ardita e pericolosa estrapolazione. Le leggi della meccanica e dell'elettrologia sono state infatti dedotte in base ad esperienze fatte su corpi aventi dimensioni enormi a confronto di quelle di un atomo; e generalizzare tali leggi alla fisica dell'atomo potrà essere lecito soltanto dopo che esse, anche nel campo dell'atomo, saranno state assoggettate a un accurato controllo sperimentale.

Ora è senz'altro evidente che le leggi dell'elettrologia e della meccanica non possono essere valide senza modificazioni nel mondo atomico. Consideriamo per esempio il caso di un atomo di idrogeno; il suo unico elettrone, attirato dal nucleo con forza inversamente proporzionale al quadrato della distanza, descriverà attorno ad esso, secondo le leggi della meccanica, un'orbita ellittica, di cui il nucleo occupa uno dei fuochi. Si sa d'altra parte dalle leggi dell'elettrologia che una carica elettrica, che non si muova di moto rettilineo ed uniforme, irradia sempre nello spazio una certa quantità di energia elettromagnetica; concludiamo dunque che anche l'elettrone che gira intorno al nucleo dell'atomo di idrogeno dovrebbe perdere continuamente energia irradiandola nello spazio sotto forma di onde elettromagnetiche. In conseguenza di questa perdita di energia, l'orbita dell'elettrone dovrebbe andare via via restringendosi, fino a che l'elettrone andrebbe a cadere nel nucleo. Siccome questo fatto, che porterebbe a un completo cambiamento di natura dell'atomo, certamente non avviene, si deve dedurre, che, o le leggi della meccanica, o le leggi dell'elettrologia, oppure le une e le altre, non sono applicabili senza modificazioni nel mondo atomico.

Nel 1913 Niels Bohr di Copenaghen tentò di risolvere queste difficoltà proponendo le sue celebri ipotesi per il calcolo dei fenomeni atomici. Secondo queste ipotesi il calcolo delle orbite degli elettroni di un atomo viene ancora fatto in base alle leggi della meccanica ordinaria: si ammette però che, non tutte le orbite prevedibili per mezzo della meccanica possano venire effettivamente descritte dagli elettroni, ma soltanto una successione discreta, che costituisce la successione degli stati quantici dell'atomo. Ad ogni stato quantico corrisponde anche naturalmente una determinata energia dell'atomo, la cui energia è pertanto suscettibile di assumere soltanto certi valori; discreti, detti livelli energetici.

Bohr ammette che quando l'atomo si trova in uno stato quantico, esso non irradi energia; ciò è in contraddizione coi principî ordinari dell'elettro-

dinamica, poiché, secondo questi, al movimento degli elettroni dell'atomo dovrebbe necessariamente corrispondere una emissione di onde elettromagnetiche. Invece secondo Bohr l'emissione di radiazioni da parte dell'atomo avviene con un processo discontinuo che prende il nome di salto quantico; egli ammette infatti che, quando l'atomo non si trova nello stato quantico di minima energia, esso possa passare bruscamente dallo stato in cui si trova a uno stato di energia inferiore emettendo, sotto forma di radiazione, la differenza tra le energie dei due stati. Secondo la ordinaria elettrodinamica, la frequenza della radiazione emessa dall'atomo, dovrebbe essere eguale a quella dei movimenti degli elettroni interni all'atomo; invece secondo Bohr la frequenza emessa si calcola semplicemente dividendo la quantità di energia emessa nel salto quantico (cioè la differenza tra le energie dei due stati tra cui avviene il salto) per la costante universale h di Planck. La frequenza così calcolata è differente da quella dei moti descritti dagli elettroni, e si può dimostrare che le due frequenze vengono a coincidere solo nel caso limite di frequenze molto piccole.

Il complesso delle ipotesi di Bohr, che abbiamo qui brevemente elencate, si presenta assai insoddisfacente dal lato logico, poiché si ha in esso una mescolanza dei concetti classici e dei nuovi concetti quantistici, senza che sia chiaro il criterio che limita l'applicabilità degli uni e degli altri. Ciò nonostante le ipotesi di Bohr hanno costituito il cardine dello sviluppo della fisica atomica fino agli ultimissimi anni, e si sono mostrate di una fecondità enorme, conducendo qualitativamente all'interpretazione degli spettri di tutti gli atomi e di alcune loro proprietà chimiche; e da esse si è tratto continuamente suggerimento per escogitare nuove esperienze che hanno valso a portare sempre maggior luce nelle nostre conoscenze sul mondo atomico.

Restava tuttavia sempre un notevole disagio concettuale che si andava sempre più accentuando man mano che la teoria veniva applicata a fenomeni sempre più complessi; poiché la soluzione dei diversi problemi si otteneva sempre a prezzo di qualche compromesso tra la teoria classica e quella quantistica, oppure di ipotesi supplementari logicamente in disaccordo tra di loro. Citerò il notissimo esempio della controversia tra la teoria elettromagnetica ondulatoria e la teoria dei quanti di luce, secondo cui è necessario attribuire alla luce una specie di natura corpuscolare. Le due teorie avevano ciascuna il proprio campo di applicazione; precisamente la teoria ondulatoria serviva per l'interpretazione dei fenomeni di interferenza ed affini, mentre la teoria dei quanti di luce veniva applicata quando si dovevano studiare gli scambi energetici tra luce e materia. E non sembrava possibile arrivare alla costruzione di una teoria unica che spiegasse insieme le due classi di fenomeni.

È stato principalmente da questo disagio concettuale che si è maturata poco per volta nei fisici la convinzione che fosse necessario riprendere fin dalle basi lo studio della fisica dell'atomo, costruendo una nuova meccanica atomica, invece di cercare di adattare, con continue ipotesi supplementari la ordinaria meccanica ai fenomeni dell'atomo. Dopo svariati tentativi infruttuosi, che ben presto si mostrarono in disaccordo con l'esperienza,

si arrivò infine alla costruzione di una meccanica atomica, che sembra rendere conto in modo assai soddisfacente di tutti i fenomeni dell'atomo che oggi conosciamo.

Che i tempi fossero maturi per la costruzione della meccanica atomica, è, del resto, avvalorato in qualche modo dal fatto che ad essa si è giunti quasi contemporaneamente seguendo vie affatto diverse in due luoghi differenti. Heisenberg a Copenaghen vi arrivava partendo dal concetto che nella nuova meccanica dovessero trovar posto soltanto grandezze accessibili, almeno in linea teorica, a una misura effettiva (grandezze direttamente osservabili); mentre Schroedinger a Zurigo, perfezionando e sviluppando alcune idee espresse per primo da Louis de Broglie di Parigi, costruiva la nuova meccanica basandosi sopra una analogia formale tra la meccanica classica e l'ottica geometrica. Come si vede da questo accenno, le due vie per la costruzione della nuova meccanica non hanno apparentemente nulla a che vedere tra di loro; e anche gli strumenti matematici di cui esse si servono sono totalmente differenti, poiché Heisenberg usa la teoria delle matrici infinite, mentre Schroedinger si serve solo delle ordinarie equazioni differenziali. Ciò nonostante si è potuto dimostrare che le due teorie sono matematicamente equivalenti tra di loro, e cioè conducono, in tutti i casi possibili, agli identici risultati. Così che ormai non occorre più distinguere tra le due teorie, ma si applica, caso per caso, quella di esse che è matematicamente più comoda. Siccome in quasi tutti i casi il metodo più facile a seguire e più accessibile all'intuito è quello di Schroedinger, accennerò qui ad esso in poche parole. Si può stabilire tra l'ottica geometrica e la meccanica una analogia molto stretta, facendo corrispondere alla traiettoria di un punto materiale il percorso di un raggio di luce. Se il punto materiale si muove senza che su di esso agiscano forze, cioè se esso attraversa una regione dello spazio in cui il potenziale è costante, la sua traiettoria è una linea retta: similmente un raggio di luce che attraversi una regione di indice di rifrazione costante, segue un cammino rettilineo. Dunque a una regione in cui il potenziale è costante corrisponde, nel paragone ottico, una regione in cui è costante l'indice di rifrazione. In una regione dello spazio in cui il potenziale è variabile, un punto materiale descrive una traiettoria curva; e similmente in una regione dello spazio in cui l'indice di rifrazione varia da punto a punto, i raggi di luce seguono dei cammini curvi (si pensi per esempio al fenomeno del miraggio). Data una qualsiasi distribuzione di potenziale, si può sempre immaginare che, in una regione dello spazio, l'indice di rifrazione vari da punto a punto in modo tale che il cammino percorso dalla luce risulti identico a quello percorso da un punto materiale sotto l'azione del dato potenziale. Resta così sviluppata in modo completo l'analogia tra la meccanica classica e l'ottica geometrica. È noto però che tutte le volte che la luce incontra degli ostacoli aventi dimensioni dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda, le leggi dell'ottica geometrica perdono la loro validità e avvengono i fenomeni di diffrazione, che possono spiegarsi soltanto ammettendo una natura ondulatoria della luce. Ora Schroedinger osserva che anche la meccanica classica si mostra in difetto quando si cerca di applicarla a sistemi di dimensioni molto piccole, come sono gli atomi; in questo caso

infatti avvengono i fenomeni peculiari della teoria dei quanti. Egli cerca perciò di spingere oltre l'analogia che abbiamo osservata tra la meccanica e l'ottica ed arriva a costruire la così detta meccanica ondulatoria, analoga all'ottica ondulatoria invece che all'ottica geometrica. Naturalmente come l'ottica ondulatoria, quando viene applicata a problemi di dimensioni grandi, finisce per dare gli stessi risultati dell'ottica geometrica, così anche la meccanica ondulatoria di Schroedinger, applicata allo studio della meccanica di corpi di dimensioni apprezzabili, dà risultati che coincidono con quelli della meccanica classica. Le differenze si manifestano invece quando si studiano, con la meccanica ondulatoria, problemi di dimensioni estremamente piccole come per esempio i problemi della fisica dell'atomo. E in questo campo la nuova meccanica portò ben presto a risultati brillantissimi, poiché i diversi fenomeni atomici, e, in primo luogo, il fatto che l'atomo è suscettibile soltanto di certi stati energetici discreti, risultarono spontaneamente come conseguenze matematiche della teoria, senza bisogno di alcuna ipotesi supplementare; come si è detto, si poté poi dimostrare che la meccanica ondulatoria di Schroedinger è identica all'altra forma della nuova meccanica ideata da Heisenberg.

Da quanto si è detto potrà forse sembrare molto strana l'idea di considerare i fatti meccanici come una manifestazione di un fenomeno ondulatorio. La stessa idea però può venir suggerita anche da un altro tipo di fenomeni. Abbiamo già accennato infatti alla teoria dei quanti di luce che, per la spiegazione di un certo gruppo di fenomeni, era indotta a postulare una specie di natura corpuscolare della luce, e cioè, in qualche modo, a ricondurre i fenomeni dell'ottica a quelli di uno sciame di corpuscoli; anche questo fatto servì certamente a suggerire che l'analogia tra i fenomeni meccanici e quelli ondulatori è più profonda di quanto non sembri a prima vista. Poco dopo la pubblicazione della teoria di Schroedinger, si ebbe del resto, per opera di Davisson e Germer, una brillante conferma sperimentale di questa profonda analogia. Questi fisici poterono infatti osservare che, lanciando un fascetto di elettroni contro un cristallo di nichel, gli elettroni venivano riflessi all'indietro solo in certe direzioni ben determinate. Questo non è altro che un fenomeno di diffrazione degli elettroni, completamente analogo, anche dal lato quantitativo, ai fenomeni di diffrazione presentati dai raggi X che colpiscono un cristallo. In seguito queste esperienze di diffrazione dei fascetti di elettroni nei cristalli furono ripetute anche da altri in svariate condizioni, e risultarono sempre fenomeni analoghi a quelli che si osservano adoprando, invece di un fascetto di elettroni, un raggio di luce di opportuna lunghezza d'onda.

Ma certamente la migliore conferma del fatto che la nuova meccanica ci abbia veramente avvicinati alla comprensione dei fenomeni atomici, sta nell'esame dell'imponente numero di fatti sperimentali svariati che essa ha permesso di interpretare. Senza entrare in particolari circa la spiegazione dei diversi fenomeni, mi propongo qui di passare in rassegna alcuni dei principali di essi.

Dirò anzi tutto che la nuova meccanica ha permesso di confermare tutti i numerosissimi risultati qualitativi che erano stati già interpretati

con la vecchia teoria dei quanti; ciò è stato possibile senza alcun bisogno di quelle ipotesi supplementari continue che erano necessarie nella vecchia teoria, ma semplicemente con una applicazione conseguente dei postulati fondamentali della teoria. Nei casi in cui si è potuto sormontare le difficoltà matematiche, arrivando ad un calcolo quantitativo si è sempre trovato l'accordo quantitativo con i risultati sperimentali; valga l'esempio del calcolo dell'energia dell'atomo di elio, che è stato spinto fino all'approssimazione di oltre l'1 °/$_{00}$ al valore sperimentale. Come questo si potrebbero citare altri numerosi esempi in cui la nuova meccanica ha portato la precisione quantitativa dove la vecchia teoria dava solo dei risultati qualitativi. Così nella teoria degli spettri delle molecole, nella teoria degli atomi con più elettroni, e perfino nella stessa teoria dell'atomo di idrogeno che era sempre stata considerata per così dire la rocca forte della vecchia teoria dei quanti. Notiamo incidentalmente che il fatto che la vecchia teoria, pur non arrivando quasi mai a dare risultati quantitativi, avesse tuttavia permesso di raggiungere conclusioni assai importanti, non sembra oggi casuale; si può infatti dimostrare che la vecchia teoria dei quanti rappresenta una prima approssimazione della nuova meccanica, prima approssimazione che in parecchi casi già si avvicina considerevolmente alla realtà.

Ma non vorrei qui soffermarmi sopra quelle conclusioni della meccanica quantistica che possono in qualche modo considerarsi soltanto come un perfezionamento dei risultati della vecchia teoria; preferisco invece passare all'esame di quanto vi è in essa di essenzialmente nuovo anche dal lato qualitativo.

Nel 1921 Ramsauer scoprì un fenomeno che sembrò al suo tempo inesplicabile. Se si fanno passare degli elettroni attraverso a un gas, le deviazioni che essi subiscono per effetto degli urti contro le molecole del gas dipendono, come è naturale, dalla velocità degli elettroni; elettroni molto veloci non vengono quasi deflessi dall'effetto degli urti contro le molecole, mentre gli elettroni un po' più lenti subiscono una deviazione maggiore. Si penserebbe naturalmente che la deviazione dovesse crescere sempre col diminuire della velocità. Ramsauer scoprì invece che accade l'opposto, e che cioè, quando la velocità degli elettroni scende al di sotto di un certo limite, essi vengono tanto meno deviati quanto più piccola è la loro velocità; in modo che si può dire che elettroni di piccolissima velocità possono attraversare le molecole del gas senza venir in alcun modo deviati dalla loro traiettoria. L'interpretazione di questo fenomeno, incomprensibile nella meccanica classica, si presenta assai semplice e spontanea nella meccanica ondulatoria. Abbiamo detto infatti che, secondo questa teoria, l'elettrone deve farsi corrispondere a un treno di onde; la lunghezza d'onda dipende dalla velocità dell'elettrone e risulta tanto maggiore quanto minore è la velocità. Ad elettroni molto lenti corrisponderanno quindi onde di grande lunghezza Ora la deviazione che l'elettrone subisce nell'urtare contro una molecola corrisponde alla diffrazione che subisce il treno d'onde quando investe la molecola. È ben noto che la diffrazione subìta da un treno di onde che urta un ostacolo di dimensioni molto piccole è considerevole finché la lunghezza d'onda è dell'ordine di grandezza delle dimensioni dell'ostacolo, mentre

diventa trascurabile per lunghezze d'onda molto grandi rispetto a tali dimensioni. Segue quindi che, quando la velocità dell'elettrone diventa piccola, e quindi diventa grande la lunghezza delle onde che ad esso corrispondono, l'effetto degli urti dovrà farsi sempre più piccolo, appunto come risulta dalle esperienze di Ramsauer.

Un'altra applicazione della meccanica ondulatoria, che presenta notevole analogia con quella che abbiamo qui esposto, ma che ha ben maggiore importanza, consiste nel calcolo del cammino libero medio degli elettroni liberi nell'interno dei metalli e nella conseguente determinazione teorica della conducibilità elettrica. La teoria dei metalli ha compiuto negli ultimi anni dei progressi assai importanti, specialmente in seguito ai lavori di Sommerfeld, che ha ripreso, valendosi delle moderne teorie statistiche, la concezione di Drude del gas di elettroni. Sommerfeld ha così potuto interpretare molti fenomeni che sembravano irrisolubili alla luce delle vecchie teorie.

Uno dei problemi più essenziali per la teoria dei metalli era naturalmente quello del calcolo della loro conducibilità elettrica; e per risolverlo era necessario conoscere il valore del cammino libero medio degli elettroni liberi nell'interno del metallo, poiché la resistenza elettrica risulta inversamente proporzionale al cammino libero medio. Ora è facile convincersi che, se gli atomi del metallo fossero disposti in un reticolato perfettamente regolare, la diffusione degli elettroni per effetto degli urti contro di essi dovrebbe annullarsi. Considerando infatti, secondo la concezione di Schroedinger, le proprietà di un elettrone analoghe a quelle di un'onda che si muova in un mezzo di indice di rifrazione variabile, troviamo che la diffusione prodotta da un reticolato perfetto è nulla, così come è nulla la diffusione della luce prodotta da un cristallo perfetto. Alla diffusione nulla corrisponde cammino libero medio degli elettroni infinito, e quindi conducibilità elettrica infinita. Se anche consideriamo però un cristallo costruito in modo perfetto, i suoi atomi non saranno situati perfettamente nei vertici del reticolo, altro che alla temperatura dello zero assoluto. Per tutte le altre temperature essi si discosteranno più o meno da tali posizioni, per effetto dell'agitazione termica, e daranno perciò luogo a un reticolato tanto meno regolare quanto più elevata è la temperatura. L'intensità della diffusione degli elettroni crescerà perciò col crescere della temperatura e si avrà quindi in corrispondenza un aumento della resistenza elettrica. Sopra queste basi è stato possibile costruire una teoria della conducibilità elettrica che si mostra in soddisfacente accordo con l'esperienza. Si osservi anche che, in base ai principî esposti, si spiega il fatto che la conducibilità elettrica delle leghe metalliche è in generale minore di quella dei metalli puri. Infatti, nel mescolare i metalli, si viene a costituire un reticolato atomico alquanto irregolare. A questa irregolarità corrisponde, come abbiamo spiegato, una forte diffusione degli elettroni e quindi una forte resistenza elettrica.

La nuova meccanica ha permesso di raggiungere dei risultati di grande interesse nello studio dei sistemi che contengono due o più corpuscoli identici tra di loro. Tali sono per esempio tutti gli atomi, ad eccezione dell'idrogeno; essi contengono infatti almeno due elettroni e tutti gli elettroni sono eguali. Similmente, in una molecola costituita da due atomi eguali, come per esempio

H_2, N_2, O_2, abbiamo, oltre a tutti gli elettroni, che sono eguali tra di loro anche i due nuclei.

Consideriamo per esempio un atomo che contenga due elettroni. Abbiamo osservato che ogni elettrone può trovarsi soltanto in certi determinati stati quantici. A priori si penserebbe possibile che tutti e due gli elettroni del nostro sistema potessero, in determinate condizioni, trovarsi nello stesso stato quantico. Ora Pauli, dall'osservazione di svariati fatti spettroscopici, era arrivato, già prima che Heisenberg e Schroedinger fondassero la nuova meccanica, ad enunciare il suo principio di esclusione che afferma che non può mai accadere che due elettroni si trovino nello stesso stato quantico. Questo principio è importantissimo e certamente tutte le proprietà della materia resterebbero sostanzialmente modificate, se esso non fosse verificato. Esso ci dà in particolare la ragione per cui tutti gli elettroni di un atomo non si precipitano nell'orbita più stabile, che è quella più vicina al nucleo, ma si dispongono intorno ad esso in orbite svariate, determinando così le particolarità chimiche, che differenziano gli elementi uno dall'altro. Nella vecchia teoria dei quanti il principio di Pauli non poteva in alcun modo venire spiegato; era necessario ammetterlo come una ipotesi supplementare, non sempre conciliabile con le altre ipotesi della teoria. La nuova meccanica ha permesso invece di dimostrare che se si ammette che, ad un certo istante iniziale, ogni stato quantico sia occupato al massimo da un solo elettrone, non può mai accadere, negli istanti successivi, che due elettroni vengano a trovarsi nel medesimo stato quantico; in altre parole, se si ammette che il principio di Pauli sia verificato allo stato iniziale, si è sicuri che esso sarà sempre verificato in seguito.

Dalla nuova meccanica risulta anche spontaneamente un'altra importante proprietà dell'elettrone e cioè quella di possedere un momento magnetico. Questa proprietà invece doveva venire postulata nella vecchia teoria. Anche l'esistenza del momento magnetico ha, sulle proprietà della materia, una importanza assai maggiore di quanto non possa sembrare a prima vista. Se non se ne ammettesse l'esistenza infatti si troverebbe per esempio che l'idrogeno invece di essere, come è, un gas chimicamente molto attivo, si comporterebbe come un gas inerte, press'a poco analogo all'elio. In modo simile verrebbero totalmente alterate le proprietà chimiche di tutte le sostanze; il sistema periodico degli elementi avrebbe i suoi periodi di quattro invece che di otto, così che per esempio il boro, che è una sostanza solida di grande durezza, sarebbe invece un gas nobile. Similmente sarebbe un gas nobile il fluoro, che è invece una delle sostanze chimicamente più attive che si conoscono.

Notevolissimi sono anche gli studi, basati sopra la nuova meccanica, relativi alle proprietà dei composti chimici omeopolari. È noto che i composti chimici si possono classificare in due grandi categorie: composti polari e composti omeopolari. I più caratteristici esempi di composti polari ci sono dati dalle molecole dei sali, degli acidi e delle basi. Per esempio si trova che la molecola di cloruro di sodio, NaCl, è costituita da uno ione positivo di sodio, cioè da un atomo di sodio che, avendo perduto un elettrone, è restato carico di elettricità positiva, e da uno ione negativo di cloro, cioè da un

atomo di cloro che si è appropriato l'elettrone perduto dall'atomo di sodio, restando perciò carico negativamente. I due ioni, carichi di elettricità di segno opposto, si attraggono, per la legge di Coulomb; è appunto questa attrazione elettrostatica che serve a tenere insieme la molecola. Non è invece possibile spiegare per mezzo di un semplice gioco di attrazioni elettrostatiche l'esistenza delle molecole, come per esempio la molecola di idrogeno H_2, o di ossigeno O_2, le quali non sono costituite da due ioni, ma da due atomi, entrambi allo stato neutro; a questa seconda classe di composti chimici si dà il nome di composti omeopolari. Non mi è qui possibile spiegare in poche parole attraverso a quale serie di considerazioni è stato possibile, per mezzo della meccanica quantistica, dimostrare che, in determinate condizioni, anche due atomi, entrambi elettricamente neutri, si possono attirare riunendosi per formare una molecola omeopolare; mi limito ad accennare che tale possibilità è determinata dal fatto che gli elettroni dei due atomi sono assolutamente identici tra di loro, per modo che, senza in alcun modo alterare il sistema, si possono scambiare tra di loro due elettroni uno appartenente al primo atomo e l'altro al secondo. È stato così possibile abbozzare una teoria quantistica delle valenze chimiche omeopolari, che rende conto in modo soddisfacente dei principali fatti osservati. Così per esempio risulta dalla teoria che tra due atomi di idrogeno si esercita una forza attrattiva che determina la formazione della molecola di idrogeno; mentre non esiste una simile forza attrattiva tra due atomi di elio, per modo che, almeno in condizioni normali, non si ha la formazione di una molecola di elio.

Accennerò per concludere a un certo numero di risultati che la nuova meccanica ha permesso di raggiungere nel campo della fisica nucleare, e cioè nello studio di quei corpuscoli, carichi di elettricità positiva che si trovano nel centro dell'atomo ed hanno dimensioni alcune migliaia di volte minori di esso. Abbiamo detto più sopra che gli elettroni hanno tutti un loro momento magnetico proprio. Ora è risultato da studi recenti che anche i nuclei atomici, o meglio alcuni di essi, hanno pure un momento magnetico, che è circa mille volte più piccolo del momento magnetico degli elettroni. L'esistenza di questo momento si manifesta in svariati fenomeni. Così per esempio si osserva che le righe spettrali di molti elementi, specialmente di quelli aventi peso atomico elevato, sono costituite da alcune componenti, assai vicine tra di loro, e distinguibili una dall'altra solo con mezzi spettroscopici di elevatissima risoluzione. Queste diverse righe spettrali corrispondono alle diverse orientazioni che il momento magnetico del nucleo può assumere rispetto al resto dell'atomo. Un'altra manifestazione, anche più appariscente, si ha negli spettri delle molecole costituite da due atomi eguali; si trova infatti che essi sono costituiti in molti casi da successioni di righe aventi alternativamente intensità forte e debole. La nuova meccanica ha permesso di spiegare queste alternanze di intensità osservate già da molto tempo. Risulta infatti che i momenti magnetici dei due nuclei degli atomi che costituiscono la molecola si possono disporre uno rispetto all'altro parallelamente oppure antiparallelamente; le righe forti o deboli corrispondono all'una o all'altra di queste due possibili orientazioni dei due nuclei. In altre parole la molecola può trovarsi in due stati che hanno proprietà notevol-

mente diverse tra di loro; e cioè lo stato in cui i due momenti nucleari sono paralleli e quello in cui essi sono antiparalleli. Così per esempio l'ordinario idrogeno è un miscuglio di molecole coi nuclei paralleli (ortoidrogeno) e molecole coi nuclei antiparalleli (paraidrogeno). In condizioni normali i numeri delle molecole di questi due tipi stanno nel rapporto 3:1. Solo a bassissime temperature si ha una prevalenza delle molecole del paraidrogeno, che hanno una energia un po' minore, sopra quelle dell'ortoidrogeno. Così se si mantiene per alcuni giorni dell'idrogeno allo stato liquido, le sue molecole poco alla volta si vanno tutte trasformando in molecole di paraidrogeno. Quando si fa rievaporare questo idrogeno liquido, si ottiene per qualche tempo del paraidrogeno gassoso quasi puro le cui proprietà fisiche (per esempio il calore specifico) sono diverse dalle proprietà dell'ordinario idrogeno, miscuglio di para e orto–idrogeno.

Oltre a questi fenomeni che descrivono, per così dire, delle proprietà esterne dei nuclei, ne sono noti, già da molto tempo, altri che ci mettono in presenza di fatti che avvengono nell'interno del nucleo. Intendo parlare dei fenomeni radioattivi, che consistono in una disintegrazione del nucleo atomico che proiettando all'esterno una particella α oppure un elettrone, si trasforma in un nucleo differente.

La nuova meccanica ha permesso anche di costruire una teoria, se pure necessariamente molto schematica, dei fenomeni della disintegrazione radioattiva, spiegando come possa accadere che una particella α resti in alcuni casi legata nell'interno di un nucleo per anni o per secoli e poi venga proiettata all'esterno senza l'intervento di alcuna ragione apparente.

Con i nuovi metodi dunque, dopo aver studiato con successo i problemi della fisica dell'atomo, si incomincia ora a trattare la fisica dei nuclei. E come le leggi classiche dovettero venir modificate e approfondite per poter essere applicate allo studio dell'atomo e della molecola, così c'è da attendersi che sia necessario modificare le leggi che valgono per l'atomo prima di poter ottenere una teoria soddisfacente dei fenomeni del nucleo. E così, estendendo il proprio studio a una classe sempre più larga di fenomeni, la Fisica farà forse nell'avvenire un nuovo passo verso la comprensione sempre più profonda delle leggi della natura.

62.

LA FISICA MODERNA

« Nuova Antologia », *65*, 137–145 (1930).

Gli ultimi trenta anni hanno rappresentato per la fisica un periodo di intenso sviluppo, determinato principalmente dalle ricerche sopra la struttura della materia. Il pensiero scientifico dallo studio dei fenomeni macroscopici, si è portato principalmente a quello dei fenomeni che avvengono nelle ultime ed infime particelle che costituiscono i diversi corpi. Le leggi classiche della meccanica e dell'elettrologia, che regolano le proprietà di tutti i corpi di dimensioni apprezzabili, che ci spiegano il movimento degli astri, e ci permettono di comprendere il funzionamento di una macchina, non furono più trovate sufficienti, nel passare allo studio del mondo atomico. Esse dovettero essere integrate e sostituite da nuove leggi più adatte ad eliminare le difficoltà che via via si andavano presentando nella esplorazione di nuovi fenomeni sconosciuti.

Tutta questa evoluzione avvenne attraverso un tumultuoso succedersi e avvicendarsi di ipotesi e di teorie, spesso in contrasto tra di loro, le quali, producendo discussioni e scambi di idee tra le diverse scuole, aprivano la via a nuove indagini e a nuove scoperte.

Ed è stato un periodo bello per chi lo ha vissuto; bello appunto per la sua grande varietà, per le continue sorprese che esso ha riservato al ricercatore e per le conseguenze insperate che, in un tempo relativamente assai breve, ci hanno portato ad una concezione abbastanza chiara del mondo misterioso dell'atomo e della molecola.

Un esame superficiale della situazione della nostra scienza può forse destare l'impressione che tra gli indirizzi della fisica nel nostro secolo e nel secolo scorso esista una discontinuità; e ciò sia in quanto si consideri la scienza di per sé, sia in quanto la si consideri dal punto di vista delle sue applicazioni. Alla fine dell'ottocento le teorie fisiche avevano infatti raggiunto un grado di perfezione formale assai elevato, in singolare contrasto con lo sviluppo rapido, ma confuso e tumultuoso, che ha caratterizzato l'evoluzione della fisica atomica. D'altra parte, salve non molte eccezioni, questa non ha ancora dato luogo a quelle grandiose applicazioni tecniche e pratiche che sono state invece il frutto più appariscente degli studi del secolo scorso. Io credo però che questa discontinuità sia soltanto apparente e che la fisica moderna rappresenti la continuazione logica dell'opera scientifica del diciannovesimo secolo.

Cerchiamo di formarci un quadro della situazione della fisica alla fine del settecento. La meccanica poteva ormai considerarsi praticamente com-

pleta, grazie all'opera degli insigni scienziati Galileo e Newton e dei loro continuatori. Invece gli altri rami della fisica erano in parte ancora assai incompleti, come l'ottica, e in parte avevano di poco sorpassati i primi rudimenti, come l'elettricità. Ma forse più importante dell'eredità di nozioni trasmessa all'ottocento dai secoli precedenti, fu l'eredità del metodo scientifico. I grandi maestri del seicento e del settecento, mentre da un lato avevano insegnato che lo studio della Natura può farsi solo attraverso all'esperienza, avevano d'altro lato costruito in gran parte i mirabili strumenti matematici che consentono di interpretarne e di farne fruttare i risultati. Gli studiosi del diciannovesimo secolo seppero mettere a gran profitto questi insegnamenti costruendo uno dei più mirabili edifici che siano ricordati nella storia delle scienze.

La personalità che domina nel campo della fisica i primi anni dell'ottocento è Alessandro Volta, al cui genio è dovuto se lo studio dei fenomeni elettrici poté diventare concreto e conclusivo e raggiungere in pochi decenni la conoscenza delle leggi fondamentali dell'elettrologia. Fino alla scoperta del grande comasco l'elettricità veniva prodotta per mezzo delle macchine elettrostatiche, le quali potevano bensì generare una corrente elettrica, ma tanto poco intensa che le sue proprietà più interessanti sfuggivano necessariamente all'osservazione. La pila di Volta diede invece ai fisici uno strumento capace di produrre delle correnti elettriche di intensità relativamente grande. Fu così possibile accorgersi che queste creano attorno a sé un campo magnetico; e che, d'altra parte, con opportuni dispositivi, si può produrre corrente elettrica per mezzo di un campo magnetico. Su questi principî un oscuro studioso italiano, il Pacinotti, costruì il primo motore elettrico, che da lui prese il nome di anello di Pacinotti. Esso può funzionare come motore, cioè può produrre energia meccanica per mezzo della corrente elettrica; e viceversa, messo in moto da una sorgente esterna di energia, può generare una corrente.

Sono queste le basi delle grandi applicazioni tecniche dell'elettricità nel secolo scorso. La dinamo permette infatti di ricavare dalla energia delle acque cadenti o da quella dei combustibili, le enormi quantità di corrente elettrica che illuminano le nostre città, azionano i motori delle nostre industrie e ci rendono in mille modi più facile e più comoda la vita.

Un'altra conquista della fisica nei primi decenni del secolo diciannovesimo fu la scoperta del principio della conservazione dell'energia. Questo principio è ormai talmente radicato nel pensiero delle persone, anche più lontane dalla scienza, da sembrar strano che esso sia stato chiaramente compreso solo poco più di un secolo fa. Si deve al medico Mayer l'aver affermato che il calore, ritenuto fino allora un misterioso fluido, è invece una forma di energia. In essa si trasforma per esempio l'energia meccanica di una ruota in movimento, che viene frenata dagli attriti; non si ha dunque sparizione di energia, ma semplicemente trasformazione di essa. Questo principio rappresenta uno dei fondamenti della tecnica delle macchine termiche, che trasformano il calore in energia meccanica; accanto ad esso dobbiamo ricordare il secondo principio della termodinamica, scoperto nello stesso periodo da Carnot. Esso, ponendo una limitazione alla possibilità di trasformare calore in lavoro mec-

canico, ci insegna contemporaneamente come deve essere costituita una macchina termica per dare un rendimento il più possibile elevato.

Con le affermazioni di Carnot e di Mayer nasce un nuovo ramo della fisica, fecondo di applicazioni pratiche: la termodinamica. Essa è uno strumento di grande potenza per prevedere e calcolare le trasformazioni dell'energia, ed i suoi risultati, indipendenti da ipotesi particolari sopra la struttura dei corpi, presentano un grado di attendibilità assai prossimo alla certezza.

Tuttavia la termodinamica non ci spiega l'intimo meccanismo dei fenomeni, ma ci dà, in certo modo, soltanto delle regole per calcolarli. A colmare questa lacuna doveva affermarsi la teoria cinetica del calore. Essa ci insegna che il calore è una forma di energia meccanica: l'energia dei moti invisibili delle molecole e degli atomi che costituiscono i corpi. Si ha così una interpretazione immediata della trasformabilità del calore in energia meccanica. Con le teorie cinetiche, vediamo incominciare a manifestarsi nella fisica la tendenza a passare dallo studio dei fenomeni macroscopici verso quello del mondo molecolare ed atomico.

Dato il numero straordinariamente grande delle molecole che costituiscono un corpo, e la loro enorme piccolezza, perde importanza il comportamento delle singole molecole, ed i fenomeni vengono ad essere determinati sostanzialmente dalle leggi statistiche a cui esse obbediscono. Il concetto di probabilità e le leggi dei grandi numeri vengono perciò a dominare questo ramo della fisica. Il secondo principio della termodinamica trova nelle leggi statistiche la sua naturale spiegazione: esso risulta dipendente dalla circostanza che un sistema tende sempre a trasformarsi verso stati di probabilità via via crescente.

Lo sviluppo della termodinamica e delle teorie cinetiche nella fisica, e i contemporanei progressi della chimica fecero sorgere e prendere rapidamente grande importanza ad un altro ramo della scienza: la chimica fisica. Essa ci dà uno degli esempi più brillanti di quanto sia fecondo lo studio della zona di confine fra due scienze differenti, e di quanto proficuo sia il far convergere gli sforzi di uomini di formazione culturale diversa. Nella chimica fisica il fenomeno atomico viene a prendere sempre maggiore rilievo e ben si può dire che questa scienza è stata una delle cause determinanti lo sviluppo della fisica atomica: in particolare il concetto di ione, cioè di atomo carico di elettricità, introdotto dalla chimica fisica per spiegare le proprietà degli elettroliti, suggerisce spontaneamente l'idea che l'atomo sia costituito da corpuscoli elettrizzati; questa ipotesi è il fondamento delle teorie moderne sopra la struttura dell'atomo.

Che i corpuscoli elettrici fossero uno degli elementi fondamentali della struttura atomica, veniva anche indicato dai fenomeni che si osservano in un gas rarefatto attraversato dalla scarica elettrica. Lo studio di questa, iniziato nella seconda metà del secolo scorso, portò tra l'altro alla scoperta dei raggi catodici: essi sono proiezioni velocissime di corpuscoli carichi di elettricità negativa, detti elettroni. Sono questi che, insieme ad altri corpuscoli carichi positivamente, i nuclei, costituiscono la compagine dell'atomo.

Tra gli studi che precedettero e determinarono l'evoluzione della fisica moderna, ha un posto di grande importanza la teoria delle onde elettroma-

gnetiche, enunciata in questo stesso periodo da Maxwell, e verificata dalle esperienze di Hertz. Questa teoria e queste esperienze, che nel campo tecnico vennero applicate da Marconi nell'invenzione mirabile della radiotelegrafia, ebbero una duplice importanza per la fisica pura. Da una parte infatti, col mostrare l'analogia profonda tra le proprietà delle onde elettromagnetiche e di quelle luminose, esse suggerirono l'ipotesi, di cui si trovarono in seguito continue conferme, che la luce fosse costituita da onde elettromagnetiche di piccola lunghezza d'onda. D'altra parte la teoria di Maxwell, richiamando l'attenzione sopra l'energia irradiata da corpuscoli elettrici in movimento, costituì uno dei punti di partenza per lo studio delle proprietà delle particelle che costituiscono l'atomo.

La storia delle scienze fisiche nel diciannovesimo secolo si conclude con la scoperta di due fenomeni di eccezionale portata. I raggi X, scoperti da Röntgen, ci facevano conoscere un nuovo tipo di radiazioni di frequenza circa mille volte maggiore di quella della luce ordinaria; queste, per la loro proprietà di traversare corpi opachi, e per l'azione da esse direttamente esercitata sopra certi tessuti, trovarono immediatamente un fecondissimo campo di applicazione nella medicina.

La radioattività, d'altra parte, ci metteva in presenza di nuove imprevedibili proprietà della materia le quali, come si scoperse poco alla volta nel seguito, hanno la loro origine negli stessi nuclei degli atomi, cioè nella particella centrale e più profonda dell'edificio atomico.

Vediamo così che quasi tutti i rami della fisica, i quali si svilupparono maggiormente verso la fine del secolo scorso, venivano a convergere verso lo stesso problema: la struttura dell'atomo.

Nella fisica dell'atomo la collaborazione e l'integrazione tra i risultati della teoria e quelli dell'esperienza sono state continue e fecondissime, portando, in trenta anni di studi, da poche idee vaghe, imprecise ed incerte sopra il numero, le dimensioni e perfino la stessa esistenza reale degli atomi, ad una conoscenza relativamente sicura della struttura interna di ciascuno di essi, e dei movimenti delle particelle che lo costituiscono.

Abbiamo già detto come, fin dalla fine del secolo scorso, vari indizi suggerissero l'ipotesi che, nell'interno dell'atomo, fossero contenuti dei corpuscoli elettrici più piccoli. Non è questo il luogo per descrivere le indagini lunghe, difficili e pazienti che permisero di analizzare l'intima natura di questi corpuscoli, portandoci così alla conoscenza dell'elettrone negativo e del nucleo positivo, cioè dei due elementi costitutivi dell'atomo. Il nucleo ne occupa il centro, ed è circondato da alcuni elettroni che girano intorno ad esso. La struttura dell'atomo viene così a ricordare, in dimensioni enormemente piccole, quella del sistema dei pianeti che girano intorno al Sole.

Gli elettroni, che in questo paragone corrispondono ai pianeti, sono tutti eguali tra di loro, qualunque sia la loro origine. Così sono eguali quelli che noi possiamo estrarre da un atomo di ferro o da uno di ossigeno; e questi a loro volta sono identici agli elettroni che vengono proiettati dal Sole e, arrivando sull'atmosfera terrestre, producono il fenomeno dell'aurora boreale. Esistono invece molti nuclei differenti: ogni elemento chimico ha il suo

particolare nucleo; anzi, per parecchi elementi si conoscono più specie di nuclei differenti.

Se la scoperta degli elementi costitutivi dell'atomo e della loro distribuzione fu difficile e laboriosa, ancora più ardua fu la ricerca delle leggi a cui obbediscono, nei loro movimenti, questi corpuscoli. Ci se ne rende facilmente conto se si pensa che l'atomo è oltre mille volte più piccolo del più piccolo corpo di cui sia ancora possibile apprezzare la forma al microscopio; e le dimensioni del nucleo sono verosimilmente ancora diecimila volte più piccole. Si comprende quindi la necessità di ricorrere sempre in questi studi a metodi indiretti: fra questi il più potente è l'analisi spettrale della luce emessa dall'atomo. La spettroscopia fu definita la musica degli atomi: è una musica di non sempre facile interpretazione, il cui studio serve a dirci qualche cosa sopra gli strumenti che l'hanno emessa.

Nei primi tentativi si cercò di comprendere l'atomo in base a quelle stesse leggi che sappiamo valide nella fisica dei fenomeni macroscopici. Si riconobbe ben presto però che esse non sono applicabili a corpi di dimensioni così estremamente piccole; sorse allora la teoria di Bohr, che cercava, modificando le leggi ordinarie, di adattarle ai nuovi problemi, e che permise di raggiungere un grande numero di risultati, specialmente qualitativi. Quasi sempre però, quando si cercava di raggiungere la precisione quantitativa, la teoria di Bohr si mostrava insufficiente; così che i fisici dovettero convincersi che non bastava modificare le vecchie leggi, ma era necessario in gran parte sostituirle con delle nuove.

Desidero qui dire due parole sopra il criterio che è servito di guida nella costruzione di queste nuove leggi, e che è stato uno dei fattori più importanti e caratteristici della fisica del nostro secolo. Questo criterio, pur essendo in sé quasi evidente, ha bisogno, in alcuni casi, di un certo coraggio per essere applicato. Nella fisica di oggi si considera che abbiano un significato preciso soltanto le grandezze suscettibili di una determinazione sperimentale; ben inteso anche se questa possa farsi solo per mezzo di esperienze di esecuzione difficilissima, o anche praticamente impossibile, purché l'impossibilità sia tecnica e non teorica. Ora esistono alcune nozioni che sfuggono ad una precisazione rigorosa e che perciò, dal punto di vista della fisica moderna, debbono venire modificate, anche quando esse ci derivano dall'intuito comune. Così per esempio nella costruzione della nuova meccanica dell'atomo gli stessi concetti di posizione e di velocità hanno dovuto subire delle modificazioni essenziali. Le conseguenze di esse, come è naturale, diventano trascurabili per la meccanica dei corpi comuni, e conducono invece a risultati importanti quando si considerano sistemi di dimensioni piccolissime.

Per illustrare l'applicazione di questo criterio, non mi riferirò all'esempio della fisica atomica, ma a quello della teoria della relatività. Fu appunto in questo interessante capitolo della fisica moderna che esso ha avuta la sua prima affermazione. La teoria della relatività è sorta, come è noto, per spiegare l'insuccesso di alcune esperienze che cercavano di mettere in evidenza un effetto, sopra i fenomeni terrestri, del movimento di traslazione della terra attraverso allo spazio. Le apparenti contraddizioni a cui portavano queste esperienze trovarono la loro risoluzione in una critica e in un

precisamento di una nozione che sembra tra le più primitive e radicate nel nostro intuito: voglio dire il concetto di contemporaneità di due avvenimenti. Tutti noi siamo portati a prima vista a ritenere che l'affermazione che due fenomeni sono contemporanei abbia sempre un significato preciso, del tutto indipendente dalle difficoltà e dai metodi da seguire per provarla. Nei casi più comuni noi consideriamo come contemporanei due fenomeni, se li percepiamo nel medesimo istante. Diciamo così per esempio che due persone parlano contemporaneamente, se udiamo insieme i suoni delle loro voci. È evidente però che questa verificazione della contemporaneità è assai grossolana, poiché viene trascurato in essa il tempo che il suono impiega per giungere a noi. La verificazione può farsi in modo assai più preciso se, invece che del suono, ci serviamo della luce, considerando contemporanei due fenomeni che vediamo nel medesimo istante. Ma anche questo metodo ha bisogno di una correzione, poiché anche la luce impiega un certo tempo se pure assai piccolo, per giungere a noi. Si potrebbe creder possibile di tener conto di questo, correggendo il piccolo errore nei risultati; ma anche per questa via sorge una difficoltà: è facile convincersi infatti che un osservatore fermo dovrebbe portare una correzione differente da quella di un osservatore in movimento.

La conclusione di questa critica è che la contemporaneità di due avvenimenti non ha un senso assoluto, ma solo relativo all'osservatore che la constata; due fenomeni possono risultare contemporanei per un osservatore e non contemporanei per un altro. Einstein ha sviluppato matematicamente i risultati di questo principio e su di esso ha basata la sua teoria della relatività.

Le conseguenze di questa teoria sono sempre estremamente piccole dal lato quantitativo, e diventerebbero considerevoli soltanto per corpi animati da velocità prossime a quella della luce. Ciò non diminuisce a mio parere l'enorme valore speculativo della teoria della relatività; questa ci mostra infatti per la prima volta, nella storia della scienza, la revisione di un concetto che si presenta alla nostra mente con quasi altrettanta evidenza dei principî fondamentali della logica.

Mentre, come abbiamo detto, i risultati sperimentali dedotti dalla teoria della relatività sono quantitativamente assai piccoli, le teorie sopra la struttura dell'atomo hanno invece indirizzato gli sperimentatori verso un campo di indagine assai fecondo, ciò che ha permesso di accumulare un complesso di risultati veramente imponente. Non solo fenomeni che già erano conosciuti hanno trovata la loro interpretazione e il loro posto, ma è stato possibile verificare con l'esperienza nuovi fatti previsti dalla teoria. Citerò tra questi una recente esperienza di due fisici americani, Davisson e Germer; essa ha provato che una proiezione di corpuscoli ha, sotto molti punti di vista, le stesse proprietà che si credevano caratteristiche delle radiazioni costituite da onde analoghe a quelle luminose.

Le nuove teorie hanno esercitato una notevole influenza anche al di fuori della fisica: soprattutto nella chimica. Poiché esse spiegano il meccanismo delle forze che, riunendo tra di loro alcuni atomi determinano la formazione delle molecole delle diverse sostanze, oppure tengono insieme la

compagine di un cristallo. Si tratta per ora di studi che sono soltanto ai loro inizi, ma che promettono di svilupparsi assai rapidamente; e non è facile prevedere fin dove essi potranno condurre.

Ed ora che lo studio dell'atomo e della molecola è bene avviato verso la sua soluzione, l'attenzione dei fisici incomincia a rivolgersi, con sempre maggiore insistenza, verso un nuovo problema: quello della struttura del nucleo. Il nucleo, l'abbiamo già detto, è circa diecimila volte più piccolo dell'atomo; inoltre i suoi elementi sono serrati uno all'altro con forze così grandi, che per spezzarlo occorre concentrare su di esso delle quantità di energia relativamente enormi; così che si conoscono fino ad ora pochi casi isolati in cui si sia riusciti a produrre artificialmente una disintegrazione del nucleo. Vero è che la natura stessa, con i fenomeni radioattivi, ci ha dato un esempio di disintegrazione spontanea di alcuni nuclei. Si tratta però di un fenomeno che noi solo possiamo per ora osservare, senza che si sia riusciti in alcun modo a produrne una accelerazione o un rallentamento, o, comunque ad influenzarlo. Difficilissimo dunque il nuovo problema, e scarsi fino ad oggi i mezzi per il suo studio; ma gli studiosi non debbono lasciarsi sgomentare dalle difficoltà: altrimenti la scienza non potrebbe progredire.

E qui sorgerà spontanea per molti una domanda: quali conseguenze pratiche sono derivate o potranno derivare da un così grande aumento delle nostre conoscenze sulla struttura intima della materia? Il rivoluzionamento della tecnica, determinatosi sotto l'impulso delle scoperte scientifiche del secolo scorso, ha prodotto, nel pensiero di molti uomini, l'impressione che la principale misura dei risultati scientifici sia data dalle immediate applicazioni pratiche che essi permettono. Se, con questo criterio, vogliamo giudicare la scienza di oggi, dobbiamo confessare che le sue applicazioni pratiche sono state fino ad ora alquanto scarse.

Occorre però riflettere che i progressi tecnici che derivano dallo svilupparsi di un capitolo della scienza pura, seguono sempre con un considerevole ritardo l'evoluzione di questa. Gli uomini che si occupano di scienza pura, per una necessaria divisione del lavoro, raramente sono gli stessi che studiano i problemi della tecnica. E prima che le idee degli scienziati si chiariscano, si consolidino e si diffondano in modo da poter venire utilizzate, debbono necessariamente passare alcuni anni e, in qualche caso, alcune decine di anni. Quando Volta scoperse la pila, né lui né i suoi contemporanei potevano intravvedere quali sarebbero state le conseguenze della sua opera; e dovettero trascorrere decine e decine di anni prima che l'elettricità, dall'essere oggetto di studio di pochi scienziati, il cui lavoro poteva sembrare lontano dai problemi e dai bisogni della vita pratica, diventasse il fattore dominante delle meravigliose invenzioni che hanno caratterizzato la fine del secolo scorso.

Non deve dunque sorgere nel pubblico l'impressione che l'opera degli scienziati vada ormai allontanandosi dalla vita, per confondersi nell'inseguimento di idee astruse e puramente astratte. È ben vero che molte volte la loro opera non è direttamente determinata dalla volontà di portare un contributo a una questione tecnica, ma piuttosto da un intimo bisogno di spingere sempre più oltre i confini che limitano la nostra conoscenza. Sor-

geranno tuttavia prima o poi degli altri uomini di ingegno più pratico, i quali troveranno il modo di utilizzare le nuove conoscenze per un ulteriore sviluppo della civiltà.

E i giovani che oggi, negli studi, si affacciano alla soglia della vita, ricordino che il nostro paese ha bisogno sia di coloro che, attraverso ad un lavoro paziente, gettino la fertile semenza delle idee scientifiche, sia di coloro che da questa sappiano far germogliare una messe di risultati fecondi per la vita degli uomini.

N° 63.

Paper N° 63 is an extension of the statistical method developed in papers N° 43, 44, 45 and 48 to the case of ionized atoms. Particular attention is paid to the calculation of the Rydberg corrections for the *s* terms of atoms ionized three times.

The agreement between the results of the calculation and the experimental results is better than that found for neutral atoms, because the different properties of the ions depend on the atomic number of the ion in a more regular manner than the corresponding properties of neutral atoms.

E. SEGRÈ.

63.

SUL CALCOLO DEGLI SPETTRI DEGLI IONI(*)

«Mem. Accad. d'Italia», *1* (Fis.) 149–156 (1930); «N. Cimento», *8*, 7–14 (1931).

Il metodo statistico proposto dall'autore per il calcolo delle proprietà degli atomi neutri, viene esteso in questo lavoro al caso degli atomi ionizzati, e viene applicato in particolare alla determinazione delle correzioni di Rydberg per i termini *s* degli spettri degli atomi tre volte ionizzati.

In alcuni recenti lavori (1) ho mostrato che numerose proprietà degli atomi, qualunque sia il loro numero atomico, possono essere dedotte con discreta approssimazione per mezzo di una considerazione statistica, in cui gli elettroni che circondano il nucleo vengono trattati come una nuvola di gas elettronico, in condizioni di degenerazione completa, la cui distribuzione di densità in funzione della distanza dal nucleo viene determinata statisticamente. Lo scopo del presente lavoro è di estendere quei metodi al calcolo degli atomi ionizzati.

In una prima parte verranno esposti i metodi generali per il calcolo della distribuzione statistica degli elettroni in uno ione; e quindi per la determinazione del potenziale elettrico in funzione della distanza dal nucleo. Il

(*) Presentata nell'Adunanza del 21 marzo 1930–VIII.

(1) E. FERMI, «Rend. Lincei», *6*, 602 (1927) (citata nel seguito come nota I); *7*, 726 (1928); «Zs. f. Phys.», *48*, 73 (1928); «Zs. f. Phys.», *49*, 550 (1928). Cfr. anche F. RASETTI, «Rend. Lincei», *7*, 915 (1928); G. GENTILE e E. MAJORANA, «Rend. Lincei», *8*, 229 (1928).

Questi lavori sono riassunti nella monografia di E. FERMI, in *Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie*, Lipsia 1928. Le applicazioni del metodo statistico ai problemi nucleari sono illustrate in una Memoria di E. FERMI, *Sopra i momenti magnetici dei nuclei atomici*, «Memorie della R. Acc. d'Italia», *1*, 139 (1930).

risultato verrà poi applicato al calcolo degli spettri degli ioni, e precisamente alla determinazione della correzione di Rydberg per i termini s degli atomi tre volte ionizzati.

§ 1. – Indichiamo con V il potenziale elettrico, che sarà funzione della distanza r del punto che si considera dal nucleo. La densità degli elettroni alla distanza r dal nucleo dipende dal valore del potenziale; precisamente si è dimostrato nella Nota I che essa è legata in generale al potenziale dalla relazione

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3}(V - \alpha)^{3/2} \tag{1}$$

in cui α rappresenta una costante. La formola (1) è valida soltanto per $V > \alpha$, nel qual caso essa dà un risultato reale; per $V < \alpha$ si ha invece $n = 0$. Se poniamo

$$V - \alpha = v \tag{2}$$

v ci rappresenterà ancora, a meno di una costante additiva, il potenziale elettrico; la (1) diventerà allora

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} v^{3/2}. \tag{3}$$

Questa formula è valida per $v > 0$; per $v < 0$ la densità degli elettroni è nulla. Ora si trova che, nel caso degli ioni, v risulta positivo fino ad una certa distanza r_0 dal nucleo; mentre per distanze maggiori esso diventa negativo. Ciò significa che la nuvola degli elettroni che circonda il nucleo si estende fino alla distanza r_0 da esso. Siccome v deve soddisfare all'equazione di Poisson, troviamo per esso, come nella Nota I, l'equazione differenziale

$$\Delta v = 4\pi ne = \frac{2^{13/2}\pi^3 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} v^{3/2} \tag{4}$$

valida per $r < r_0$; mentre per $r > r_0$ varrà l'altra equazione

$$\Delta v = 0. \tag{5}$$

Per r molto piccolo il potenziale deve tendere all'espressione limite Ze/r, in cui Z rappresenta il numero atomico; si avrà dunque, come prima condizione limite per la determinazione di v, la seguente:

$$\lim_{r=0} rv = Ze. \tag{6}$$

Se supponiamo poi che il nostro atomo sia ionizzato z volte, esso conterrà $Z - z$ elettroni. Si avrà dunque

$$\int n d\tau = Z - z.$$

E se teniamo conto che la nuvola di elettroni si estende fino alla distanza r_0, e che la sua densità è data dalla (3), possiamo scrivere la relazione

precedente nella forma:

$$\frac{2^{13/2}\,\pi^2\,m^{3/2}\,e^{5/2}}{3\,h^3}\int_0^{r_0} v^{3/2}\,r^2\,dr = (Z-z)\,e. \tag{7}$$

Come nella Nota I possiamo cambiare le variabili r, v in altre due ad esse proporzionali, ponendo

$$r = \mu x \quad ; \quad v = \gamma\psi \tag{8}$$

dove

$$\mu = \frac{3^{2/3}\,h^2}{2^{13/3}\,\pi^{4/3}\,me^2\,Z^{1/3}} \quad ; \quad \gamma = \frac{2^{13/3}\,\pi^{4/3}\,me^3\,Z^{4/3}}{3^{2/3}\,h^2}\,. \tag{9}$$

Tenendo conto che v dipende soltanto da r, le equazioni (4), (5), (6), (7), si potranno scrivere allora nella forma:

$$\begin{cases} \psi'' + \frac{2}{x}\psi' = \psi^{3/2} & \text{per } x < x_0 \\ \psi'' + \frac{2}{x}\psi' = 0 & \text{per } x > x_0 \\ \lim\limits_{x=0} x\psi = 1 \\ \int_0^{x_0} \psi^{3/2}\,x^2\,dx = 1 - \frac{z}{Z} \end{cases} \tag{10}$$

$x = x_0$ rappresenta il valore della x per cui la funzione ψ si annulla.

Cambiando nuovamente variabile, col porre

$$\varphi = x\psi \tag{11}$$

le (10) diventano

$$\begin{cases} \varphi'' = \varphi^{3/2}/\sqrt{x} & \text{per } x < x_0 \\ \varphi'' = 0 & \text{per } x > x_0 \\ \varphi(0) = 1 \\ \int_0^{x_0} \varphi^{3/2}\sqrt{x}\,dx = 1 - \frac{z}{Z} \end{cases} \tag{12}$$

L'ultima condizione può facilmente trasformarsi tenendo conto della prima. Si trova infatti

$$\int_0^{x_0} \varphi^{3/2}\sqrt{x}\,dx = \int_0^{x_0} \varphi''\,x\,dx = |\,x\varphi' - \varphi\,|_0^{x_0}$$

e siccome $\varphi(0) = 1$, $\varphi(x_0) = 0$,

$$\int_0^{x_0} \varphi^{3/2}\sqrt{x}\,dx = x_0\,\varphi'(x_0) + 1\,.$$

L'ultima delle (12) diventa dunque

$$-x_0\,\varphi'(x_0) = \frac{z}{Z}\,. \tag{13}$$

Per arrivare alla costruzione numerica della funzione φ definita dalle condizioni (12) (13) partiremo dalla soluzione, già determinata nella Nota I di una funzione $\varphi_0(x)$ (nella Nota I questa funzione è indicata semplicemente con φ) che soddisfa all'equazione differenziale

$$\varphi_0'' = \frac{\varphi_0^{3/2}}{\sqrt{x}} \tag{14}$$

con le condizioni al limite.

$$\varphi(0) = 1 \quad , \quad \varphi(\infty) = 0\,. \tag{15}$$

Di questa funzione sono state date delle tabelle numeriche abbastanza estese nei lavori citati precedentemente. Le due funzioni φ_0 e φ soddisfano nel tratto da 0 ad x_0 alla stessa equazione differenziale; inoltre esse hanno entrambi il valore 1 per $x = 0$. Per valori di x abbastanza minori di x_0 la loro differenza relativa si mantiene abbastanza piccola, e potrà perciò venir determinata come soluzione dell'equazione alle variazioni dell'equazione differenziale (14). In altre parole potremo porre

$$\varphi = \varphi_0 - k\eta \tag{16}$$

dove k rappresenta una costante, ed η è una soluzione dell'equazione alle variazioni

$$\eta'' = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\varphi_0}{x}}\,\eta$$

e che si annulla per $x = 0$. Il valore della derivata di η per $x = 0$ può fissarsi arbitrariamente, poiché, cambiandolo, la η viene ad alterarsi semplicemente per un fattore di proporzionalità; possiamo prendere per esempio $\eta'(0) = 1$. È facile verificare che l'equazione alle variazioni ha per integrale generale

$$\eta = A\left(\varphi_0 + \frac{x\varphi_0'}{3}\right)\left\{\int \frac{dx}{\left(\varphi_0 + \frac{x\varphi_0'}{3}\right)^2} + B\right\}$$

in cui A e B sono delle costanti arbitrarie. La soluzione particolare che soddisfa alle nostre condizioni limite è la seguente

$$\eta = \left(\varphi_0 + \frac{x\varphi_0'}{3}\right)\int_0^x \frac{dx}{\left(\varphi_0 + \frac{x\varphi_0'}{3}\right)^2}\,. \tag{17}$$

Nonostante si sia così trovata una espressione della funzione cercata per mezzo di quadrature, conviene tuttavia, per la determinazione numerica, non servirsi della (17) ma determinare direttamente la η per mezzo del-

l'equazione differenziale a cui essa soddisfa. Nella tabella seguente sono raccolti i valori numerici della funzione determinati in questo modo:

x	$\eta(x)$	x	$\eta(x)$	x	$\eta(x)$	x	$\eta(x)$
0,0	0,00	1,4	2,23	8	103	20	2080
0,1	0,10	1,6	2,76	9	146	21	2480
0,2	0,21	1,8	3,36	10	201	22	2940
0,3	0,32	2,0	4,04	11	271	23	3460
0,4	0,44	2,5	6,1	12	359	24	4050
0,5	0,56	3,0	8,8	13	467	25	4710
0,6	0,70	3,5	12,3	14	598	26	5450
0,7	0,85	4,0	16,7	15	755	27	6280
0,8	1,01	4,5	22,1	16	942	28	7210
0,9	1,18	5	28,6	17	1160	29	8250
1,0	1,36	6	45,9	18	1420	30	9410
1,2	1,76	7	70,0	19	1730	31	10690

La determinazione della costante k viene fatta per mezzo della condizione (13) nel modo seguente. Presi alcuni valori arbitrari per k (in pratica il calcolo è stato fatto per $k = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}$), si calcola per mezzo della (16) la funzione φ fino a quei valori di x per cui la differenza relativa fra φ e φ_0 si mantiene abbastanza piccola; per esempio non superiore a 1/10. Da questi valori in poi la φ si prolunga, integrando numericamente l'equazione differenziale a cui essa soddisfa, fino a determinare il valore x_0 per cui $\varphi(x_0)$ si annulla; questa parte del calcolo è molto rapida e, con un po' di pratica, la si può fare in pochi minuti. Nella tabella seguente sono riportati in corrispondenza dei diversi valori di k, i valori dell'espressione $-x_0\,\varphi'(x_0)$ determinati nel modo indicato.

$k =$	10^{-3}	;	10^{-4}	;	10^{-5}	;	10^{-6}	;	10^{-7}
$-x_0\,\varphi'(x_0) =$	0,22	;	0,10	;	0,05	;	0,02	;	0,01.

Da questa tabella si ricava immediatamente per interpolazione il valore di k, una volta che sia dato il rapporto z/Z tra il grado di ionizzazione e il numero atomico; questo rapporto infatti, secondo la (13) deve appunto essere eguale a $-x_0\,\varphi'(x_0)$. Con questi procedimenti si può determinare molto rapidamente e con precisione sufficiente la funzione φ fino ad x_0. Dalla seconda della (12) risulta che per $x > x_0$ la φ diventa una funzione lineare di x; e siccome essa deve essere continua insieme alla sua derivata, la sua espressione sarà:

$$\varphi'(x_0)\,(x - x_0)$$

che, tenendo conto della (13), può anche scriversi

$$-\frac{z}{Zx_0}(x-x_0)\,. \tag{18}$$

Determinata la φ si ottiene immediatamente il potenziale elettrico alla distanza r dal nucleo. Dalle equazioni (8), (9) e (11) risulta infatti che esso è dato da

$$v=\frac{Ze}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{19}$$

Conviene tener presente però che se, conformemente alle ordinarie convenzioni, si vuole che il potenziale elettrico si annulli per distanza infinita, occorre alterare per una costante additiva l'espressione (19). Ponendo infatti in essa per φ l'espressione (18) valida per distanza grande, si trova

$$v=\frac{ze}{r}-\frac{ze}{\mu x_0}\,.$$

Dalla quale si riconosce che, per ottenere una espressione del potenziale che si annulli a distanza infinita, occorre aggiungere a v la costante

$$\frac{ze}{\mu x_0}$$

prendendo come espressione del potenziale

$$V=v+\frac{ze}{\mu x_0}=\frac{Ze}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)+\frac{ze}{\mu x_0}\,. \tag{20}$$

§ 2. I metodi che abbiamo qui esposto per la determinazione teorica del potenziale elettrico nell'interno di uno ione, possono venire applicati per il calcolo numerico dei suoi livelli energetici. Per mostrare questa applicazione sopra un esempio concreto, ho calcolato i termini s (o, ciò che è lo stesso, le loro correzioni di Rydberg) per gli spettri degli atomi tre volte ionizzati. Per poter calcolare i livelli energetici di un elettrone, occorre conoscere l'energia potenziale della forza che lo attrae verso il centro dell'atomo. Essa può calcolarsi facilmente per mezzo dell'espressione (20) del valore medio del potenziale elettrico alla distanza r dal nucleo; bisogna naturalmente tener conto del fatto che il potenziale elettrico che agisce sopra un elettrone quando esso si trova alla distanza r dal nucleo non coincide esattamente col potenziale (20), poiché ad esso non contribuisce l'azione dell'elettrone che si sta considerando; con un ragionamento simile a quello applicato per il caso degli atomi neutri, si trova, che, con sufficiente approssimazione, l'energia potenziale di un elettrone dell'atomo si può supporre espressa da

$$U=-\frac{e^2}{r}\left\{1+(Z-1)\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)\right\}-\frac{ze^2}{\mu x_0}\,. \tag{21}$$

Determinata così l'energia potenziale, si può scrivere senz'altro l'equazione di Schroedinger per i termini s. Essa risulta:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E-U(r)]\,\psi=0\,. \tag{22}$$

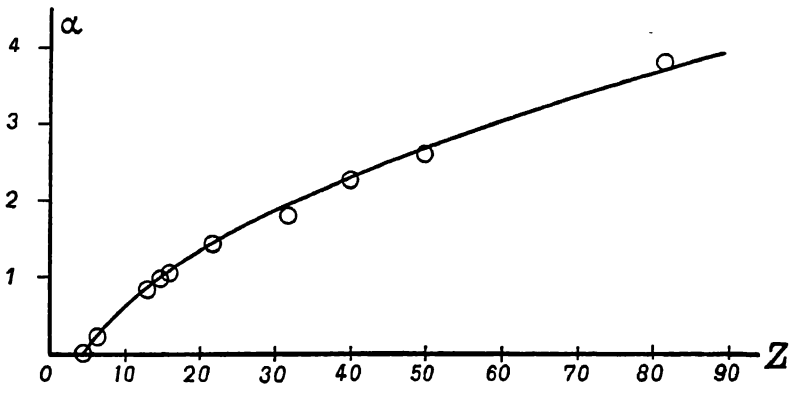
Il calcolo della correzione di Rydberg può farsi allora nel modo seguente. Si effettua l'integrazione numerica dell'equazione precedente, cercando la soluzione che corrisponde al numero quantico infinito, e cioè dal-

l'autovalore E = 0. Questa soluzione si confronta con la corrispondente soluzione dell'equazione di Schroedinger per un atomo idrogenoide avente carica nucleare eguale a $(z + 1)\,e$, eguale cioè alla carica efficace che agisce sopra l'elettrone luminoso del nostro ione, quando esso si trova all'esterno della nuvola degli altri elettroni circostanti al nucleo. Siccome, a partire da un certo valore r_0 di r in poi, l'energia potenziale dell'elettrone dell'atomo idrogenoide viene a coincidere con l'energia potenziale dell'elettrone luminoso del nostro ione, ne deriva che, per r abbastanza grande, le due autofunzioni avranno un andamento simile e in particolare i loro nodi si succederanno ad intervalli eguali. Se supponiamo per esempio che l'n^{esimo} nodo dell'autofunzione per lo ione coincida con l'n'^{esimo} nodo dell'autofunzione dell'atomo idrogenoide, la correzione di Rydberg sarà espressa semplicemente dalla differenza

$$\alpha = n - n'. \tag{23}$$

Se invece i nodi di una delle due autofunzioni occupano posizioni intermedie tra i nodi dell'altra autofunzione, si può tuttavia determinare la correzione di Rydberg con un evidente procedimento di interpolazione. Per i dettagli della descrizione di questo calcolo delle correzioni di Rydberg, rimandiamo al calcolo analogo svolto per il caso degli atomi neutri.

Nella figura è rappresentato il confronto fra i risultati teorici e quelli sperimentali. In ascisse sono riportati i numeri atomici; in ordinate i valori



delle correzioni di Rydberg per i termini s degli atomi tre volte ionizzati. I circoletti rappresentano i valori sperimentali, che sono stati dedotti dai dati dell'opera di Grotrian, *Graphische Darstellung der Spektren*, Berlino 1928. La curva rappresenta i risultati della teoria; essa è stata disegnata per punti, effettuando il calcolo per i numeri atomici 23, 50, 82 e tenendo conto inoltre del dato evidente che la correzione di Rydberg si annulla per Z = 4.

Come si vede, l'accordo fra la teoria e l'esperienza è molto buono; esso risulta anche molto migliore di quello che si era trovato per il caso degli atomi neutri, ciò che può facilmente comprendersi per il fatto che le diverse proprietà degli ioni dipendono dal numero atomico in modo più regolare che non le corrispondenti proprietà degli atomi neutri, e vengono perciò rese più fedelmente da una teoria che, per il suo stesso carattere statistico, non è adatta per il calcolo delle differenze irregolari tra atomo e atomo.