Quantizzazione come problema agli autovalori[1]

E. Schrödinger

(quarta comunicazione[2])

Sommario: §1. Eliminazione del parametro dell'energia nell'equazione delle oscillazioni. La vera equazione d'onda. Sistemi non conservativi. - §2. Estensione della teoria perturbativa a perturbazioni che contengono esplicitamente il tempo. Teoria della dispersione. - §3. Complementi al §2: atomi eccitati, sistemi degeneri, spettro continuo. - §4. Discussione del caso della risonanza. - §5. Generalizzazione per una perturbazione arbitraria. - §6. Generalizzazione relativistico-magnetica delle equazioni fondamentali. - §7. Sul significato fisico dello scalare di campo.

§1. Eliminazione del parametro dell'energia nell'equazione delle oscillazioni. La vera equazione d'onda. Sistemi non conservativi

L'equazione d'onda (18) ovvero (18") di pag. 510 della seconda comunicazione

$$\Delta\psi - \frac{2(E-V)}{E^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \tag{1}$$

ovvero

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E-V)\psi = 0, \tag{1'}$$

che costituisce il *fondamento* dei nuovi principi della meccanica tentati in questa serie di comunicazioni, soffre dell'inconveniente che essa non esprime la legge di variazione dello "scalare di campo meccanico" ψ *univocamente e in generale.* L'equazione (1) contiene infatti il parametro dell'energia o della frequenza E, ed è, come espressamente notato nel luogo citato, valida per un valore *fissato* di E per processi che dipendono dal *tempo* esclusivamente attraverso un fattore periodico *fissato*

$$\psi \approx P.R.\left(\exp \pm \frac{2\pi i E t}{h}\right). \tag{2}$$

L'equazione (1) è quindi in realtà non più generale dell'equazione (1'), che il calcolo produce nella circostanza ora menzionata e che non contiene più il tempo.

Quando abbiamo chiamato incidentalmente l'equazione (1) o (1') "equazione delle onde", è stato propriamente scorretto, avremmo dovuto chiamarla equazione delle "oscillazioni" o delle "ampiezze". Trovavamo con essa le ampiezze, poiché a *queste* si riferisce il problema agli autovalori di Sturm-Liouville - proprio come nel problema matematicamente del tutto analogo delle oscillazioni libere di corde e membrane - e non alla *vera* equazione d'onda.

Abbiamo finora sempre assunto che l'energia potenziale V sia funzione soltanto delle coordinate e *non* dipenda esplicitamente dal tempo. Si ha tuttavia la necessità

[1] Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik **81**, 109-139 (1926).

[2] vedi Ann. d. Phys. **79**, 361, 489; **80**, 437 (1926); inoltre sulla corrispondenza con la teoria di Heisenberg: ibidem **79**, 734.

stringente di estendere la teoria a sistemi *non conservativi*, perché solo in questo modo si può studiare il comportamento del sistema sotto l'azione di forze esterne assegnate, per esempio un'onda luminosa o un atomo esterno che sopraggiunge. Ma se V dipende esplicitamente dal tempo è evidentemente *impossibile* soddisfare l'equazione (1) o (1') mediante una funzione ψ che dipenda dal tempo solo secondo la (2). Non si tratta più di trovare le ampiezze con l'equazione delle ampiezze, ma bisogna attenersi alla vera equazione d'onda.

Essa si ottiene facilmente per sistemi conservativi. La (2) è equivalente a

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2}\psi. \tag{3}$$

Dalla $(1')$ e dalla (3) si può eliminare E per differenziazione e si ottiene, con scrittura simbolica facilmente comprensibile

$$\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2}V\right)^2 \psi + \frac{16\pi^2}{h^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0. \tag{4}$$

Quest'equazione deve essere soddisfatta da ogni ψ che dipenda dal tempo secondo la (2), ma con E *arbitrario*; quindi anche da ogni ψ che si possa sviluppare in serie di Fourier rispetto al tempo (naturalmente con funzioni delle coordinate come coefficienti). L'equazione (4) è pertanto evidentemente l'*equazione d'onda unica* e *generale per lo scalare di campo* ψ.

Essa è, come si vede, niente di più rispetto al tipo semplicissimo della membrana vibrante; inoltre è del *quart*'ordine e di un tipo assai simile a quella che interviene[3] in moltissimi problemi di teoria dell'elasticità. Non c'è da temere nessuna eccessiva complicazione della teoria, nè la necessità di una revisione dei metodi dati prima, connessi all'equazione (1'). Se V *non* dipende dal tempo si può, a partire dalla (4), introdurre l'ipotesi (2) e dividere l'operatore nella (4) nel modo seguente:

$$\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2}V + \frac{8\pi^2}{h^2}E\right)\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2}V - \frac{8\pi^2}{h^2}E\right)\psi = 0. \tag{4'}$$

Si può *tentativamente* dividere quest'equazione in due equazioni connesse da un "aut-aut", cioè nell'equazione (1') e in un'altra, che si distingue dalla (1'), perché in essa il parametro dell'autovalore *risulta* meno E invece che più E, cosa che per la (2) non porta a nuove soluzioni. La suddivisione della (4') non è necessaria, perché per gli operatori non vale la legge, che "un prodotto si può annullare solo se si annulla almeno *un* fattore". Questa mancanza di necessarietà è strettamente inerente ai metodi per la soluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali. Il procedimento trova la sua giustificazione a posteriori con la dimostrazione della *completezza* delle autofunzioni trovate come funzioni delle coordinate. È possibile soddisfare condizioni iniziali arbitrarie per ψ e per $\partial\psi/\partial t$, grazie al fatto che non solo la parte reale, ma anche la parte immaginaria della (2) soddisfa l'equazione (4).

Vediamo quindi che l'equazione d'onda (4), la quale contiene la legge della dispersione, può essere assunta come fondamento della teoria finora sviluppata dei sistemi

[3]per esempio per una piastra vibrante: $\Delta\Delta u + \partial^2 u/\partial t^2 = 0$. Vedi Courant-Hilbert, Cap. V, §8, pag. 256.

conservativi. La sua generalizzazione per il caso di una funzione potenziale variabile nel tempo richiede pur sempre una certa precauzione, poiché possono comparire termini con derivate temporali di V, riguardo ai quali l'equazione (4), per il modo in cui è stata ottenuta, non ci può dare naturalmente alcuna informazione. Difatto ci si distoglie dal tentativo di estendere l'equazione (4) così com'è a sistemi non conservativi per complicazioni che appaiono derivare da un un termine con $\partial V/\partial t$. Nel seguito ho considerato una via alquanto diversa, che dal punto di vista dei calcoli è straordinariamente più semplice e che ritengo essenzialmente corretta.

Non occorre elevare l'ordine dell'equazione d'onda fino al quarto per eliminare in essa il parametro dell'energia. La dipendenza della ψ dal tempo richiesta per la validità della (1') si può esprimere, invece che con la (3), con

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \pm\frac{2\pi i}{h}E\psi. \tag{3'}$$

Si arriva allora ad una delle due equazioni

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2}{h^2}V\psi \mp \frac{4\pi i}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{4''}$$

Richiederemo che la funzione d' onda complessa ψ soddisfi una di queste due equazioni. Poiché poi la funzione complessa coniugata $\bar{\psi}$ soddisfa all'*altra* equazione, si potrà considerare come funzione d'onda reale (quando sia necessario) la parte reale di ψ. - Nel caso di un sistema conservativo la (4") è essenzialmente identica alla (4) poiché, se V non contiene il tempo, l'operatore reale si può decomporre nel prodotto di due complessi coniugati.

§2. Estensione della teoria perturbativa a perturbazioni che contengono esplicitamente il tempo. Teoria della dispersione

L'interesse principale non si rivolge a sistemi nei quali l'ordine di grandezza delle variazioni temporali dell'energia potenziale V sia lo stesso che per le variazioni spaziali, ma piuttosto a sistemi che, in sé conservativi, siano *perturbati* per l'aggiunta di una piccola funzione assegnata del tempo (e delle coordinate) all'energia potenziale. Poniamo quindi

$$V = V_0(x) + r(x,t) \tag{5}$$

dove x, come ripetutamente prima, sta a rappresentare il complesso delle coordinate configurazionali. Diamo per *risolto* il problema agli autovalori imperturbato ($r = 0$). Allora il problema perturbativo si può risolvere con *quadrature.*

Non tratteremo tuttavia il problema generale, ma nel gran numero di sviluppi importanti, che rientrano nel problema su impostato, a causa del suo particolare significato, sceglieremo quello che in ogni caso merita una trattazione separata, il problema della *teoria della dispersione.* L'azione perturbante provenga da un campo elettrico alternato che oscilla in modo omogeneo e sincrono nella regione dell'atomo; dobbiamo quindi, quando si tratti di luce monocromatica polarizzata linearmente di frequenza ν, assumere per il potenziale perturbativo:

$$r(x,t) = A(x)\cos 2\pi\nu t \tag{6}$$

quindi

$$V = V_0(x) + A(x) \cos 2\pi\nu t. \tag{5'}$$

Qui $A(x)$ è il prodotto cambiato di segno dell'ampiezza della luce per quella funzione delle coordinate che *secondo* la *meccanica consueta* rappresenta la componente del momento elettrico dell'atomo nella direzione del vettore elettrico della luce ($-F \sum e_i z_i$, dove F è l'ampiezza della luce, e_i, z_i sono le cariche e le coordinate z dei punti materiali, e la luce è polarizzata nella direzione z (prendiamo la parte *variabile nel tempo* della funzione potenziale dalla meccanica solita con altrettanta o altrettanto poca ragione, come prima quella *costante*, per esempio nel problema di Keplero)).

Con la posizione (5') l'equazione (4') si scrive:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2}{h^2}(V_0 + Acos 2\pi\nu t)\psi \mp \frac{4\pi i}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{7}$$

Per $A = 0$ queste equazioni con la posizione:

$$\psi = u(x) \exp \pm \frac{2\pi i E t}{h}, \tag{8}$$

(che ora *non* va intesa come "pars realis", ma nel senso vero) si trasformano nell'equazione delle ampiezze (1') del problema imperturbato, e si sa (vedi §1) che in questo modo si trova la totalità delle soluzioni del problema imperturbato. Siano:

$$E_k \text{ ed } u_k(x); \ k = 1, 2, 3 \ldots$$

gli autovalori e le autofunzioni normalizzate del problema imperturbato, che assumiamo *noti*, e che per non smarrirci in questioni ulteriori, che richiedono una trattazione particolare, assumeremo *discreti e distinti* (sistema non degenere senza spettro continuo).

Le soluzioni del problema perturbato le dobbiamo cercare, proprio come nel caso di un potenziale di perturbazione indipendente dal tempo, in prossimità di *ogni* possibile soluzione del problema imperturbato, quindi in prossimità di una combinazione lineare arbitraria a coefficienti costanti degli $u_k(x)$ [a cui vanno aggiunti secondo la (8) i corrispondenti fattori temporali $\exp(\pm 2\pi i E_k t/h)$]. La soluzione del problema perturbato in prossimità di una *determinata* combinazione lineare avrà fisicamente il significato, che *essa* è quella che si realizza subito, quando all'arrivo dell'onda luminosa le oscillazioni proprie libere presentano esattamente questa determinata combinazione lineare (forse con piccole variazioni dovute alla "testa d'onda").

Poiché anche l'equazione del problema perturbato è *omogenea* - questo difetto nell'analogia con le "oscillazioni forzate" dell'acustica va sottolineato! - basta evidentemente cercare la soluzione perturbata nell'intorno di ogni *singola*

$$u_k(x) \exp \pm \frac{2\pi E_k t}{h}, \tag{9}$$

ed esse possono poi essere combinate linearmente ad libitum, esattamente come le soluzioni imperturbate.

Poniamo quindi per la soluzione della prima equazione (7)

$$\psi = u_k(x) \exp \frac{2\pi i E_k t}{h} + w(x,t). \tag{10}$$

[Il segno inferiore, cioè la seconda equazione (7), lo lasciamo perdere d'ora in poi, perché non darebbe niente di nuovo]. Il termine aggiuntivo $w(x,t)$ lo si considererà piccolo, e il suo prodotto con il potenziale di perturbazione sarà trascurabile. Sostituendo la (10) nella (7) e tenendo conto che $u_k(x)$ ed E_k sono autofunzione ed autovalore del problema imperturbato, risulta:

$$\Delta w - \frac{8\pi^2}{h^2} V_0 w - \frac{4\pi i}{h}\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{8\pi^2}{h^2} A cos 2\pi\nu t \cdot u_k \exp \frac{2\pi i E_k t}{h}$$

$$= \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k \left[\exp \frac{2\pi i t(E_k + h\nu)}{h} + \exp \frac{2\pi i t(E_k - h\nu)}{h} \right]. \tag{11}$$

Questa equazione si soddisfa semplicemente ed essenzialmente *solo* con la posizione:

$$w = w_+(x) \exp \frac{2\pi i t(E_k + h\nu)}{h} + w_-(x) \exp \frac{2\pi i t(E_k - h\nu)}{h}, \tag{12}$$

ove le due funzioni $w_\pm$ soddisfano rispettivamente alle due equazioni

$$\Delta w_\pm + \frac{8\pi^2}{h^2}(E_k \pm h\nu - V_0) w_\pm = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k. \tag{13}$$

Questo risultato è essenzialmente *unico.* In un primo momento parrebbe possibile aggiungere alla (12) una combinazione arbitraria di oscillazioni proprie imperturbate. Ma questa combinazione deve risultare piccola del prim'ordine (poiché si è fatta questa ipotesi per w) e non presenta per il momento alcun interesse, poiché richiede tutt'al più perturbazioni del second'ordine.

Troviamo finalmente nelle equazioni (13) delle equazioni *non omogenee*, che potevamo aspettarci di incontrare - malgrado il summenzionato difetto nell'analogia con le vere oscillazioni forzate. Questo difetto nell'analogia è straordinariamente importante e si manifesta nelle equazioni (13) con le seguenti due circostanze. *In primo luogo* compare come "secondo membro" ("forza eccitatrice") non *soltanto* la funzione perturbante $A(x)$, ma il suo *prodotto* per l'ampiezza di oscillazione libera. È irrinunciabile, per render conto correttamente dei fatti fisici, che la reazione dell'atomo ad un'onda luminosa incidente dipenda in modo essenziale dallo *stato* nel quale l'atomo si trova, mentre le oscillazioni forzate di una membrana, di un disco, eccetera, sono notoriamente del tutto indipendenti da eventuali oscillazioni proprie sovrapposte, e dunque produrrebbero una descrizione del tutto inadatta. *In secondo luogo* al primo membro della (13) appare al posto dell'autovalore, cioè come "frequenza d'eccitazione" non *solo* la frequenza ν della forza perturbante, ma in un caso questa sommata, nell'altro caso questa sottratta a quella dell'oscillazione libera. Anche questo è un requisito irrinunciabile, perché altrimenti le frequenze proprie, che corrispondono alle frequenze dei *termini*, agirebbero da *frequenze di risonanza*, e non come bisogna richiedere, e come l'equazione (13) realmente dà, le *differenze* delle frequenze proprie, e, come inoltre si riconosce con soddisfazione:

solo le differenze tra una frequenza propria, *che è realmente eccitata*, e tutte le altre, *non* le differenze tra coppie di frequenze, delle quali *nessuna* sia eccitata.

Per comprendere questo più precisamente, terminiamo il procedimento di soluzione. Con metodi noti[4] troviamo come soluzioni *uniche* della (13):

$$w_{\pm}(x) = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{a'_{kn}u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} \tag{14}$$

con

$$a'_{kn} = \int A(x)u_k(x)u_n(x)\rho(x)dx. \tag{15}$$

$\rho(x)$ è la "funzione densità", cioè quella funzione delle coordinate per la quale l'equazione (1') va moltiplicata, per farla diventare autoaggiunta. Le $u_n(x)$ sono assunte normalizzate. Si assume inoltre che $h\nu$ *non coincida esattamente con nessuna delle differenze degli autovalori* $E_k - E_n$. Di questo "caso risonante" si parlerà in seguito (vedi §4).

Costruiamo ora dalla (14) secondo la (12) e la (10) l'oscillazione complessiva perturbata; si ottiene:

$$\psi = u_k(x)\exp\frac{2\pi i E_k t}{h}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}a'_{kn}u_n(x)\left(\frac{\exp\frac{2\pi i t(E_k+h\nu)}{h}}{E_k - E_n + h\nu} + \frac{\exp\frac{2\pi i t(E_k-h\nu)}{h}}{E_k - E_n - h\nu}\right). \tag{16}$$

Nel caso di perturbazione quindi *assieme* a ciascuna oscillazione *libera* $u_k(x)$ oscillano con piccola ampiezza tutte quelle oscillazioni $u_n(x)$ per le quali $a'_{kn} \neq 0$. Sono proprio quelle che, quando coesistono con u_k come oscillazioni libere, danno luogo ad una radiazione che (totalmente o parzialmente) è polarizzata nella direzione di polarizzazione della radiazione incidente. Ma a'_{kn} è proprio, a meno d'un fattore, nient'altro che la componente dell'ampiezza in questa direzione di polarizzazione del *momento elettrico* dell'atomo *secondo* la *meccanica ondulatoria*, oscillante con la frequenza $(E_k - E_n)/h$, che compare per la coesistenza[5] di u_k e di u_n. - Le oscillazioni aggiuntive non si trovano però alla frequenza propria E_n/h originaria di queste oscillazioni, e neppure alla frequenza ν della luce, ma in corrispondenza della somma o della differenza di E_k/h (cioè della frequenza della *singola* oscillazione *libera* esistente) e di ν.

Come soluzione *reale* si può considerare la parte reale o la parte immaginaria della (16). - Opereremo tuttavia nel seguito con la soluzione complessa.

Per riconoscere il significato dei nostri risultati per la teoria della dispersione si deve cercare la radiazione che origina dalla coesistenza delle oscillazioni forzate eccitate con l'oscillazione libera preesistente. Allo scopo costruiamo secondo il procedimento prima usato[6] - una critica segue nel §7 - il prodotto della funzione

---

[4]vedi III comunicazione §§1 e 2, testo dall'equazione (8) alla (24).

[5]vedi il seguito e il §7.

[6]vedi Ann. d. Phys. **79**, 755 (1926); inoltre il calcolo delle intensità dell'effetto Stark nella terza comunicazione. Nel primo luogo citato veniva proposta invece di $\psi\bar{\psi}$ la parte reale di $\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t}$. Era una mossa falsa che è stata corretta nella terza comunicazione.

d'onda complessa (16) per il valore complesso coniugato, quindi la norma della funzione d'onda complessa ψ. Teniamo conto che i termini perturbativi sono piccoli, cosicchè i loro quadrati e i prodotti tra loro si possono trascurare. Si ottiene con una facile riduzione[7]:

$$\psi\bar{\psi} = u_k(x)^2 + 2\cos 2\pi\nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_k - E_n)a'_{kn}u_k(x)u_n(x)}{(E_k - E_n)^2 - h^2\nu^2}. \tag{17}$$

Secondo l'*ipotesi euristica* sul significato elettrodinamico dello scalare di campo ψ, che nel caso dell'effetto Stark dell'idrogeno ci ha portato alle corrette regole di selezione e di polarizzazione e ad una soddisfacente descrizione dei rapporti delle intensità, la presente quantità - a meno di una costante moltiplicativa - rappresenta la densità dell'elettricità in funzione delle coordinate spaziali e del tempo, *quando x rappresenta solo tre coordinate*, cioè quando si tratta del problema a *un* elettrone. Con generalizzazione sensata di questa ipotesi - sulla quale ulteriormente al §7 - consideriamo ora, come densità dell'elettricità che è "accoppiata" con *uno* dei punti materiali della meccanica classica, o che "deriva da esso", o che "ad esso corrisponde secondo la meccanica ondulatoria", quanto segue: a meno di una certa costante moltiplicativa, uguale alla "carica" classica del punto materiale considerato, l'*integrale* di $\psi\bar{\psi}$ esteso a tutte quelle coordinate del sistema, che determinano secondo la meccanica classica la posizione dei *restanti* punti materiali. La densità di carica complessiva in un punto dello spazio sarà rappresentata dalla *somma* dei suddetti integrali estesa a tutti i punti materiali.

Per trovare una qualche componente spaziale del *momento di dipolo* complessivo secondo la meccanica ondulatoria in funzione del tempo, secondo questa ipotesi si deve moltiplicare l'espressione (17) per quella funzione delle coordinate, che *secondo* la *meccanica classica* dà il corrispondente momento di dipolo in funzione della configurazione dei punti del sistema, ossia per esempio per

$$M_y = \sum e_i y_i, \tag{18}$$

quando si tratti del momento di dipolo nella direzione y. Poi si deve integrare su *tutte* le coordinate configurazionali.

Eseguiamo. Poniamo per abbreviazione

$$b_{kn} = \int M_y(x)u_k(x)u_n(x)\rho(x)dx. \tag{19}$$

Esplicitiamo inoltre la definizione di a'_{kn} secondo la (15), ricordando che, quando il vettore elettrico della luce è dato da

$$\mathfrak{E}_z = F cos 2\pi\nu t, \tag{20}$$

$A(x)$ significa

$$A(x) = -F \cdot M_z(x), \quad \text{dove} \quad M_z(x) = \sum e_i z_i. \tag{21}$$

[7]Assumiamo per semplicità, come sempre prima, che le autofunzioni $u_n(x)$ siano *reali,* ma osserviamo che in certi casi risulta assai più comodo lavorare con combinazioni complesse delle autofunzioni reali, per esempio nel caso delle autofunzioni del problema di Keplero con $\exp(\pm m\varphi i)$ invece che con $\cos m\varphi$ e con $\sin m\varphi$.

Si ponga, in analogia con la (19)

$$a_{kn} = \int M_z(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx, \tag{22}$$

allora $a'_{kn} = -F a_{kn}$ e si trova, eseguendo l'integrazione progettata:

$$\int M_y \psi \bar{\psi} \rho dx = a_{kk} + 2F cos 2\pi\nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_n - E_k) a_{kn} b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2\nu^2} \tag{23}$$

per il *momento elettrico risultante, che va attribuito alla radiazione secondaria*, alla quale dà origine l'onda incidente (20).

La radiazione deriva naturalmente solo dalla seconda parte variabile nel tempo, mentre la prima rappresenta il momento di dipolo costante nel tempo, al quale è eventualmente associata l'originaria oscillazione libera. Questa parte variabile è del tutto ragionevole e può soddisfare tutti i requisiti che si suole imporre ad una "formula di dispersione". Si consideri tra l'altro la comparsa anche di quei termini cosidetti "negativi" che - secondo il consueto modo di esprimersi - corrispondono alla possibilità di transizione ad un livello più profondo ($E_n < E_k$) ed alla quale per primo Kramers[8] sulla base di considerazioni di corrispondenza ha rivolto l'attenzione. Va sottolineato soprattutto che la nostra formula - malgrado la notazione e l'interpretazione assai diverse - è formalmente identica alla formula della radiazione secondaria di Kramers. L'importante connessione tra i coefficienti della radiazione secondaria e i coefficienti della radiazione spontanea a_{kn}, b_{kn} è posta in evidenza e inoltre la radiazione secondaria è descritta correttamente anche riguardo ai suoi stati di polarizzazione[9].

Per quanto riguarda il valore assoluto della radiazione reirraggiata ovvero del momento di dipolo indotto, posso credere che anch'esso sia dato correttamente dalla formula (23), sebbene esista la possibilità di un errore di fattore numerico nell'assunzione dell'ipotesi euristica prima introdotta. La dimensione fisica è senz'altro quella giusta, quindi, poiché l'integrale del quadrato delle autofunzioni è normalizzato ad uno, gli a_{kn}, b_{kn} sono secondo le (18), (19), (21), (22) momenti elettrici. Il rapporto tra il momento di dipolo indotto e quello spontaneo, quando ν è lontano dalla frequenza di emissione considerata, è come ordine di grandezza uguale al rapporto tra l'energia potenziale aggiuntiva Fa_{kn} e il "termine d'energia" $E_k - E_n$.

§3. Complementi al §2: atomi eccitati, sistemi degeneri, spettro continuo

Per chiarezza nel paragrafo precedente si sono fatte alcune assunzioni speciali e si sono tralasciate alcune questioni, che ora vanno considerate.

[8]H.A. Kramers, Nature 10 maggio 1924; ibidem 30 agosto 1924; H.A. Kramers e W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 681 (1925). La descrizione secondo il principio di corrispondenza della polarizzazione della luce diffusa (Eq.27) data nell'ultimo luogo citato è formalmente quasi identica alla nostra.

[9]È quasi superfluo dire che le due direzioni, che abbiamo contrassegnato come "direzione z" e "direzione y", non vanno intese come necessariamente perpendicolari. Una è la direzione di polarizzazione dell'onda incidente, l'altra corrisponde alla componente della polarizzazione di cui ci si occupa.

In primo luogo: che cosa accade, quando l'onda luminosa incontra l'atomo in uno stato nel quale non è eccitata, come prima assunto, *una sola* oscillazione libera u_k, ma più d'una, diciamo stavolta due, u_k ed u_l? Come osservato prima, nel caso perturbativo le due soluzioni perturbative (16) corrispondenti agli indici k ed l vanno semplicemente unite additivamente, dopo averle dotate di coefficienti costanti (eventualmente complessi), che corrispondono alle *intensità* preassegnate per le oscillazioni libere e al rapporto di fase delle loro eccitazioni. Si vede subito, senza fare effettivamente il calcolo, che allora nell'espressione per $\psi\bar{\psi}$ e anche nell'espressione (23) per il momento elettrico risultante non compare *soltanto* la combinazione lineare dei termini che si ottenevano prima, cioè delle espressioni (17) e rispettivamente (23), scritte una volta con k, una seconda volta con l, ma compaiono inoltre dei "termini di combinazione", e in particolare *in primo luogo*, all'ordine di grandezza più alto, un termine con

$$u_k(x)u_l(x)\exp\left[2\pi i(E_k - E_l)t/h\right] \tag{24}$$

che rappresenta la radiazione *spontanea*, associata alla coesistenza delle due oscillazioni *libere*; *in secondo luogo* dei termini perturbativi al prim'ordine, che sono proporzionali all'ampiezza del campo perturbante e corrispondono all'azione congiunta delle oscillazioni forzate associate a u_k con l'oscillazione libera u_l - e delle oscillazioni forzate associate a u_l con u_k. La *frequenza* di questi nuovi termini che compaiono nella (17) e rispettivamente nella (18), come si vede anche senza eseguire il calcolo, *non* è ν, bensì

$$|\nu \pm (E_k - E_l)/h|. \tag{25}$$

(*Non* compaiono tuttavia in questi termini nuovi *"denominatori di risonanza"*). Si ha quindi a che fare con una radiazione secondaria la cui frequenza non coincide nè con la frequenza della luce eccitante, nè con una frequenza spontanea del sistema, ma con una frequenza combinazione di queste due.

L'esistenza di questo tipo singolare di radiazione secondaria è stato per la prima volta postulato da Kramers e Heisenberg nel luogo citato in base a considerazioni fondate sul principio di corrispondenza, e poi da Born, Heisenberg e Jordan in base alla meccanica quantistica di Heisenberg[10]. Per quanto mi risulta, non ve n'è in alcun caso prova sperimentale. La *presente* teoria consente ora anche di riconoscere assai chiaramente che la comparsa di questa radiazione è associata a condizioni particolari, che richiedono esperimenti da realizzarsi apposta per questo scopo. In primo luogo devono essere *fortemente* eccitate *due* oscillazioni proprie u_k e u_l, di modo che si eliminano tutti gli esperimenti che sono stati compiuti con atomi nello stato fondamentale - e questi sono la stragrande maggioranza. In secondo luogo deve *esistere* almeno *un* terzo stato di oscillazione propria u_n (s'intende *possibile*, non occorre che sia *eccitato*), che in combinazione sia con u_k che con u_l dia luogo a emissione spontanea robusta. Allora il prodotto dei coefficienti di emissione spontanea in questione ($a_{kn}b_{ln}$ e $a_{ln}b_{kn}$) è proporzionale alla radiazione diffusa straordinaria da trovarsi. La combinazione (u_k, u_l) non dovrebbe di per sé emettere fortemente, non nuocerebbe se - nel linguaggio della vecchia teoria - questa fosse una "transizione proibita". In pratica si deve aggiungere anche questa condizione, che la linea (u_k, u_l) durante l'esperimento sia fortemente irraggiata,

[10] Born, Heisenberg e Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 572 (1926).

poiché questo è veramente il solo mezzo per assicurarsi che davvero siano eccitate fortemente *entrambe* le oscillazioni proprie, e in particolare in uno stesso individuo atomico, e per un numero sufficiente di questi. Se si pensa ora che nelle serie di termini forti e più studiate, cioè nelle solite serie $s-$, $p-$, $d-$, $f-$, i rapporti per lo più sono tali che due termini, che si combinano fortemente con un terzo, non lo fanno tra loro, appare davvero necessaria una scelta particolare dell'oggetto da sperimentare e delle condizioni dell'esperimento, per potersi aspettare con certezza la radiazione diffusa di cui si parla, in particolare perché essa ha un'altra frequenza rispetto alla luce incidente e *perciò* non dà luogo a dispersione o a polarizzazione rotatoria, ma può essere osservata solo come luce diffusa in ogni direzione.

La succitata teoria della dispersione quantomeccanica di Born, Heisenberg e Jordan non consente, per quanto vedo, malgrado la sua grande somiglianza formale con la presente, *nessuna* considerazione del tipo ora introdotto. Essa parla solo di *un* modo di reagire dell'atomo alla radiazione incidente. Essa tratta l'atomo come un tutto senza tempo e non permette finora di dire come questo fatto indubitabile, che l'atomo a tempi diversi si può trovare in stati *diversi* e quindi come è stato dimostrato reagisce in modo diverso alla radiazione incidente[11], si può esprimere nel suo linguaggio,.

Ci rivolgiamo ora ad un'altra questione. Nel §2 tutti gli autovalori sono stati assunti *discreti* e tra loro *distinti.* Lasciamo cadere la seconda ipotesi e chiediamo: che cosa cambia quando intervengono autovalori *multipli*, cioè quando si ha *degenerazione*? Ci si aspetta forse che compaiano complicazioni analoghe a quelle che si incontrano nel caso di una perturbazione costante nel tempo (terza comunicazione, §2), cioè che in primo luogo si debba determinare con la soluzione di una "equazione secolare" un sistema di autofunzioni dell'atomo imperturbato adattato alla particolare perturbazione, e lo si debba usare nell'esecuzione del calcolo perturbativo. Questo capita infatti nel caso di una perturbazione *arbitraria* $r(x, t)$ come è stata assunta nell'equazione (5), ma proprio nel caso di perturbazione mediante un'onda luminosa, Eq. (6), ciò non accade, almeno nella prima approssimazione precedentemente sviluppata e purchè ci si attenga all'ipotesi che la frequenza ν della luce non coincida con nessuna delle frequenze di emissione spontanea che intervengono. Allora infatti il parametro nella doppia equazione (13) per l'ampiezza della parte perturbativa delle oscillazioni *non* è un autovalore e la coppia di equazioni ha sempre la coppia unica di soluzioni (14), nelle quali non compare alcun denominatore nullo, anche quando E_k è un autovalore multiplo. Inoltre i termini della somma per i quali $E_n = E_k$ *non* vanno soppressi, esattamente come per il termine $n = k$ stesso. È notevole che tramite questi termini - quando compaiano realmente, ossia con un a_{kn} non nullo - anche la frequenza $\nu = 0$ appaia tra le frequenze di risonanza. Questi termini *non* danno certamente contributo alla "consueta" radiazione diffusa, come si riconosce dalla (23), poiché $E_k - E_n = 0$. La semplificazione, che non si debba dedicare particolare attenzione ad una eventuale degenerazione, almeno in prima approssimazione, vale sempre, come mostreremo nel seguito (vedi §5), come nel caso dell'onda luminosa, quando il valor medio temporale della funzione perturbante è nullo oppure, il che è lo stesso, quando il suo sviluppo temporale in serie di Fourier non contiene un termine costante, cioè indipendente dal tempo.

[11]Su questa difficoltà a comprendere l'*evoluzione temporale* di un processo, si consideri in particolare la conclusione nella più recente presentazione fatta da Heisenberg della sua teoria, Math. Ann. **95**, 683 (1926).

Mentre la nostra *prima* ipotesi sugli autovalori - che siano *semplici* - si è rivelata una precauzione superflua, l'abbandono della seconda - che essi siano tutti discreti - non produce modificazioni *di principio*, ma modifiche importanti nella forma esteriore del calcolo, in quanto si aggiungono nelle (14), (16), (17), (23) alle somme discrete degli *integrali* sullo spettro continuo dell'equazione (1'). La teoria di una tale rappresentazione integrale è stata sviluppata da H. Weyl[12], anche se soltanto per le equazioni differenziali ordinarie, ma essa si può estendere a quelle alle derivate parziali. In tutta brevità il problema è il seguente[13]. Quando l'equazione omogenea associata all'equazione non omogenea (13), cioè l'equazione delle oscillazioni (1') del sistema imperturbato, possiede accanto ad uno spettro discreto anche uno spettro continuo, che può andare da $E = a$ ad $E = b$, una funzione arbitraria $f(x)$ non può più evidentemente essere sviluppata con le sole autofunzioni normalizzate discrete $u_n(x)$:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) \quad \text{con} \quad \varphi_n = \int f(x) u_n(x) \rho(x) dx, \tag{26}$$

ma si deve aggiungere uno sviluppo integrale sulle autosoluzioni $u(x, E)$ che corrispondono agli autovalori $a \leq E \leq b$:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) + \int_a^b u(x, E) \varphi(E) dE, \tag{27}$$

dove per sottolineare l'analogia scegliamo intenzionalmente per la "funzione dei coefficienti" $\varphi(E)$ la stessa lettera che per i coefficienti discreti φ_n. Si sia ora *normalizzata* l'autosoluzione $u(x, E)$ una volta per tutte moltiplicandola per un'opportuna funzione di E in modo che

$$\int dx \rho(x) \int_{E'}^{E'+\Delta} u(x, E) u(x, E') dE' = 1 \text{ oppure } 0, \tag{28}$$

a seconda che E *appartenga* o meno all'intervallo E', $E' + \Delta$; allora nello sviluppo (27) si deve porre sotto il segno d'integrale:

$$\varphi(E) = \lim_{\Delta=0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) f(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi, \tag{29}$$

dove il *primo* segno d'integrale come sempre si riferisce al dominio del gruppo di variabili x[14]. Supposto che la (28) possa essere soddisfatta e che lo sviluppo (27) esista, il che, come detto, è stato dimostrato da Weyl per le equazioni differenziali

[12] H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220 (1910); Gött. Nachr. 1910. Vedi anche E. Hilb, Sitz.-Ber. d. Physik. Mediz. Soc. Erlangen **43**, 68 (1911); Math. Ann. **71**, 76 (1911). Ringrazio H. Weyl non solo per questi riferimenti, ma anche per ammaestramenti verbali assai prezioni su queste cose per niente facili.

[13] Per l'esposizione qui data ringrazio E. Fues.

[14] Come mi comunica E. Fues, assai di frequente nella pratica si può eliminare il processo di limite e scrivere al posto dell'integrale più interno $u(\xi, E)$; e questo sempre, se $\int \rho(\xi) f(\xi) u(\xi, E) d\xi$ esiste.

ordinarie - la determinazione della "funzione dei coefficienti" secondo la (29) appare altrettanto immediata della ben nota determinazione dei coefficienti di Fourier.

Il problema più importante e più difficile nei singoli casi concreti è l'esecuzione della normalizzazione di $u(x, E)$, cioè la ricerca di quella funzione di E per la quale va moltiplicata l'autofunzione dello spettro continuo, perché possa poi soddisfare la condizione (28). Anche per questo problema pratico i lavori prima citati di Weyl contengono una guida preziosa ed alcuni esempi calcolati. Un esempio relativo alla dinamica atomica è esposto in un articolo di Fues sulle intensità dello spettro continuo che appare contemporaneamente su questi Annalen.

Rivolgiamoci ora al nostro problema, cioè alla soluzione della coppia di equazioni (13) per le ampiezze $w_\pm$ della parte perturbativa delle oscillazioni, alla quale come prima assumeremo che corrisponda la *singola* oscillazione *libera* eccitata u_k dello spettro discreto. Sviluppiamo il secondo membro della (13) secondo lo schema (27)

$$\frac{4\pi^2}{h^2} A(x) u_k(x) = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} a'_{kn} u_n(x) + \frac{4\pi^2}{h^2} \int_a^b u(x, E) \alpha'_k(E) dE, \tag{30}$$

dove a'_{kn} è dato dalla (15) ed $\alpha'_k(E)$ secondo la (29) da

$$\alpha'_k(E) = \lim_{\Delta=0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) A(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi. \tag{15'}$$

Si pensi lo sviluppo (30) sostituito nella (13), si sviluppi poi anche la soluzione cercata $w_\pm(x)$ in modo del tutto analogo con le autosoluzioni $u_n(x)$ ed $u(x, E)$, e si tenga conto che per queste ultime funzioni il primo membro della (13) assume il valore

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_n) u_n(x)$$

oppure

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E) u(x, E),$$

allora "uguagliando i coefficienti" si trova come generalizzazione della (14)

$$w_\pm(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a'_{kn} u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} + \frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha'_k(E) u(x, E)}{E_k - E \pm h\nu} dE. \tag{14'}$$

Gli ulteriori sviluppi sono del tutto analoghi a quelli nel §2. Si trova in definitiva come *termine aggiuntivo* alla (23)

$$+2 \cos 2\pi\nu t \int d\xi \rho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \int_a^b \frac{(E_k - E) \alpha'_k(E) u(\xi, E)}{(E_k - E)^2 - h^2\nu^2} dE. \tag{23'}$$

Qui non si può sempre senz'altro scambiare l'ordine di integrazione, perché l'integrale in ξ è possibile che non converga. Si può tuttavia - un surrogato intuitivo del limite esatto, che qui si può sostituire - suddividere l'integrale $\int_a^b$ in molti intervalli piccoli, diciamo di lunghezza Δ, abbastanza piccoli perché tutte le funzioni di E che compaiono si possano assumere costanti su ognuno di tali intervalli, con l'eccezione di $u(x, E)$, per la quale, come segue dalla teoria generale, è impossibile ottenere la suddivisione in intervalli indipendente da ξ. Si possono allora estrarre le restanti funzioni dagli integrali sugli intervalli, e si ottiene infine esattamente come *termine aggiuntivo al momento di dipolo dell'irraggiamento secondario* (23) il seguente risultato:

$$\text{(23")} \qquad 2F\cos 2\pi\nu t \int_a^b \frac{(E-E_k)\alpha_k(E)\beta_k(E)}{(E_k-E)^2-h^2\nu^2}dE$$

con

$$\text{(22')} \qquad \alpha_k(E) = \lim_{\Delta=0}\frac{1}{\Delta}\int \rho(\xi)M_z(\xi)u_k(\xi)\cdot\int_E^{E+\Delta} u(\xi,E')dE'\cdot d\xi$$

$$\text{(19')} \qquad \beta_k(E) = \lim_{\Delta=0}\frac{1}{\Delta}\int \rho(\xi)M_y(\xi)u_k(\xi)\cdot\int_E^{E+\Delta} u(\xi,E')dE'\cdot d\xi$$

(prego di osservare la completa analogia con le formule contrassegnate con lo stesso numero, ma senza apice, del §2).

Il presente schema di calcolo non può evidentemente essere nient'altro che un inquadramento generale, si deve dimostrare che la molteplice influenza dello spettro continuo sulla dispersione, che sperimentalmente appare esistere[15], è richiesta dalla presente teoria proprio nella forma che ci si aspetta, e bisogna tracciare la strada per la quale il problema può essere affrontato dal punto di vista del calcolo.

§4. Discussione del caso della risonanza

Abbiamo finora assunto che la frequenza ν dell'onda luminosa incidente non coincida con nessuna delle frequenze di emissione che intervengono. Assumiamo ora che sia circa

$$\text{(31)} \qquad h\nu = E_n - E_k > 0,$$

e che si ritorni, per semplificare il discorso, alle ipotesi restrittive del §2 (autovalori semplici e discreti, una sola oscillazione libera u_k eccitata). Nella coppia d'equazioni (13) il parametro dell'autovalore assume quindi il valore

$$\text{(32)} \qquad E_k \pm E_n \mp E_k = \left\{ \begin{matrix} E_n \\ 2E_k - E_n \end{matrix} \right\}$$

Per il segno superiore compare pertanto un *autovalore*, cioè E_n. - Allora sono possibili due casi. O il secondo membro di questa equazione moltiplicato per $\rho(x)$ è *ortogonale* alla funzione $u_n(x)$, cioè

$$\text{(33)} \qquad \int A(x)u_k(x)u_n(x)\rho(x)dx = a'_{kn} = 0$$

[15]K.F. Herzfeld e K.L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 567 (1925); H. Kollmann e H. Mark, Die Naturwissenschaften **14**, 648 (1926).

ovvero, dal punto di vista fisico: u_k ed u_n, se coesistessero come oscillazioni libere, o non darebbero luogo ad alcuna emissione spontanea, o ne produrrebbero una polarizzata perpendicolarmente alla direzione di polarizzazione della luce incidente. In questo caso anche l'equazione critica (13) possiede come prima una soluzione, che come prima è data dalla (14), ove il termine catastrofico è nullo. Ciò significa dal punto di vista fisico - nel vecchio linguaggio - che una "transizione proibita" non può essere eccitata per risonanza, oppure che una "transizione", anche quando non è proibita, non può essere eccitata da luce, che oscilla ortogonalmente alla direzione di polarizzazione di quella luce, che sarebbe emessa per "transizione spontanea".

Nel secondo caso invece la (33) *non* è soddisfatta. Allora l'equazione critica *non* ammette soluzione. L'ipotesi (10), che assume una oscillazione, che solo *poco* - per quantità dell'ordine dell'ampiezza F della luce - si discosti dall'oscillazione libera originariamente esistente, e che *sotto questa ipotesi sia la più generale possibile, non ci fa raggiungere lo scopo.* Non esiste nessuna soluzione che si discosti dall'oscillazione libera originariamente esistente per quantità dell'ordine F; la luce incidente ha quindi sullo stato del sistema *un altro effetto, che non* è *in alcun rapporto col valore dell'ampiezza della luce.* Quale? Anche questo si può valutare senza un nuovo calcolo, se noi passiamo al caso, che la condizione di risonanza (31) non sia soddisfatta esattamente, ma solo in modo approssimato. Si vede allora dalla (16) che $u_n(x)$ a causa del denominatore piccolo viene eccitata a compiere un'oscillazione forzata assai ampia e che - cosa non meno importante - la frequenza di questa oscillazione si approssima alla frequenza propria naturale E_n/h dell'oscillazione propria u_n. Tutto ciò è assai *simile*, ma tuttavia in un modo caratteristico *diverso* da quanto accade negli altri fenomeni di risonanza noti, altrimenti non ne parlerei così estesamente.

Con il graduale approssimarsi alla frequenza critica l'oscillazione propria u_n che prima non era eccitata, la possibilità della quale è responsabile della crisi, si eccita sempre più fortemente e contemporaneamente si avvicina sempre più alla sua frequenza vera. A differenza di quanto succede nei consueti fenomeni di risonanza arriva tuttavia, quando si sta per raggiungere la frequenza critica, un momento nel quale la nostra soluzione non descrive più lo svolgimento dei fatti, almeno nell'ipotesi che la nostra legge delle onde, evidendemente "priva di smorzamento", sia proprio esatta. Noi abbiamo infatti assunto che l'oscillazione forzata w fosse piccola e [nell'equazione (11)] abbiamo trascurato un termine quadratico.

Credo che le presenti considerazioni lascino già intravvedere con sufficiente chiarezza che la teoria nel caso della risonanza darà realmente quei risultati che deve dare, per essere in accordo con il fenomeno della risonanza di Wood: un riaggiustamento dell'oscillazione propria u_n che dà luogo alla crisi a valori finiti confrontabili a quelli della u_k esistente originariamente, da cui poi naturalmente deriva "emissione spontanea" della riga spettrale (u_k, u_n). Non posso tuttavia a questo punto cercare di sviluppare realmente il calcolo per il caso della risonanza, perché il risultato sarebbe soltanto di scarso valore, dal momento che la *reazione* della radiazione emessa sul sistema emittente non è tenuta in conto. Una siffatta reazione deve esistere, non solo perché non c'è alcuna base per fare una distinzione di principio tra l'onda luminosa che arriva dall'esterno e l'onda luminosa emessa dal sistema stesso, ma anche perché altrimenti in un sistema lasciato a se stesso, quando fossero simultaneamente eccitate più oscillazioni proprie, l'emissione spontanea continuerebbe senza fine. L'accoppiamento reattivo da richiedersi deve far sì che in questo caso, col progredire dell'emissione luminosa, le oscillazioni proprie più alte si smorzino progressivamente e rimanga solo alla fine l'oscillazione fondamentale, che corrisponde allo stato normale del sistema. L'accoppiamento reattivo è evidentemente proprio l'analogo della forza di reazione della radiazione $2e^2\ddot{\mathfrak{v}}/3mc^3$ per l'elettrone classico. Questa analogia placa anche la crescente apprensione per il fatto che si è trascurata finora la retroazione. L'effetto del termine in questione verosimilmente non più lineare nell'equazione d'onda dovrebbe essere in generale piccolo, proprio come nel caso dell'elettrone la forza di reazione della radiazione è in generale assai piccola rispetto alla forza d'inerzia ed alle forze del campo esterno. Tuttavia nel caso della risonanza - proprio come nella teoria dell'elettrone - l'accoppiamento con l'onda luminosa propria dovrebbe essere dello stesso ordine di grandezza di quello con l'onda incidente, e dovrebbe essere tenuto in conto quando si volesse calcolare correttamente la "condizione d'equilibrio" tra le diverse oscillazioni proprie, che si instaura con una radiazione assegnata.

Osservo tuttavia espressamente: *per evitare la catastrofe della risonanza* il termine di accoppiamento reattivo *non* sarebbe necessario! Una tale catastrofe non può avvenire in ogni caso, perché secondo la legge della *persistenza della normalizzazione* introdotta in seguito nel §7 l'integrale sullo spazio delle configurazioni di $\psi\bar{\psi}$ risulta sempre normalizzato allo stesso valore anche sotto l'azione di forze esterne arbitrarie - e in modo del tutto automatico, come conseguenza delle equazioni d'onda (4"). Le ampiezze delle oscillazioni ψ non possono crescere senza limite, esse hanno "in media" sempre lo stesso valore. Quando *una* oscillazione propria viene eccitata, un'altra deve di conseguenza diminuire.

§5. Generalizzazione per una perturbazione arbitraria

Se si ha a che fare con una perturbazione *arbitraria*, come si è assunto nell'Eq. (5) all'inizio del §2, si sviluppa l'energia di perturbazione $r(x,t)$ in una serie di Fourier o in un integrale di Fourier rispetto al tempo. I termini di questo sviluppo hanno allora la forma (6) del potenziale perturbativo di un'onda luminosa. Si vede immediatamente che si ottengono semplicemente al secondo membro dell' equazione (11) due *serie* o eventualmente integrali con esponenziali a esponente immaginario al posto dei soli due termini. Se nessuna delle frequenze eccitatrici coincide con una frequenza critica, la soluzione si ottiene esattamente nel modo descritto nel §2, e come serie di Fourier o eventualmente integrale di Fourier del tempo. Non c'è scopo a scrivere qui gli sviluppi formali, ed una trattazione dettagliata di problemi particolari esce dall'ambito della presente comunicazione. Tuttavia si deve menzionare una circostanza importante che è stata toccata nel §3.

Tra le frequenze critiche dell'equazione (13) figura in generale anche la frequenza $\nu = E_k - E_k = 0$. Allora risulta in questa come parametro dell'autovalore a primo membro un autovalore, ossia E_k. Se nello sviluppo di Fourier della funzione perturbativa $r(x,t)$ appare la frequenza 0, cioè un termine indipendente dal tempo, non si raggiunge il risultato per la via di prima. Si riconosce tuttavia facilmente come si debba modificare il procedimento, poiché il caso di una perturbazione costante nel tempo ci è noto da prima (vedi terza comunicazione). Si ha allora un piccolo spostamento ed eventualmente una suddivisione dell'autovalore o degli autovalori delle oscillazioni libere eccitate da considerare, cioè si deve scrivere al posto di E_k negli esponenti degli esponenziali del primo termine a secondo membro: E_k più una piccola costante, la perturbazione dell'autovalore. Questa perturbazione dell'autovalore, proprio come descritto nei §1 e 2 della terza comunicazione, è determinata dalla condizione che il secondo membro della componente di Fourier critica dell'attuale Eq. (13) sia ortogonale ad u_k, eventualmente: a *tutte* le autofunzioni che corrispondono a E_k.

Il numero di questioni particolari che cadono nell'ambito della formulazione del problema del presente paragrafo è assai grande. Con la sovrapposizione delle perturbazioni dovute ad un campo elettrico e magnetico costante e ad un'onda luminosa si arriva alla doppia rifrazione magnetica ed elettrica, e alla polarizzazione rotatoria dovuta a un campo magnetico. Anche la radiazione risonante in un campo magnetico deriva da qui, si deve quindi allo scopo prima fornire una soluzione esatta del caso della risonanza discusso nel §4. Inoltre si può trattare nel modo prima dato l'interazione di un atomo con particelle α o elettroni incidenti[16], quando l'incontro non è ravvicinato, in modo che si possa calcolare la perturbazione di ciascuno dei due sistemi dal moto imperturbato dell'altro. Tutti questi problemi sono una pura questione di calcolo, purchè gli autovalori e le autofunzioni del sistema imperturbato siano note. Si deve davvero sperare che si riesca a determinare queste funzioni almeno in modo approssimato anche per gli atomi complessi, in analogia con la determinazione approssimata delle orbite di Bohr che appartengono a tipi di termini diversi.

§6. Generalizzazione relativistico-magnetica delle equazioni fondamentali

In connessione con i problemi fisici citati da ultimi, per i quali il *campo magnetico*, finora trascurato in questa serie di comunicazioni, gioca un ruolo importante, posso fare qui un cenno assai breve sulla possibile generalizzazione relativistico-magnetica delle equazioni fondamentali (4"), sebbene solo per il problema ad un elettrone e solo con grandissime riserve. Queste ultime per due ragioni. In primo luogo la generalizzazione si fonda per ora su una pura analogia formale. In secondo luogo essa, come si è ricordato nella *prima* comunicazione[17], nel caso del problema di Keplero porta formalmente alla formula di struttura fine di Sommerfeld e con quanti radiali e azimutali "seminteri", come oggi in generale si ritiene corretto; *manca* soltanto il necessario *completamento* per riprodurre in modo numericamente corretto le suddivisioni delle righe dell'idrogeno, che nella rappresentazione di Bohr si ottengono con il momento angolare dell'elettrone di Goudsmit-Uhlenbeck. L'equazione differenziale alle derivate parziali di Hamilton per l'elettrone di Lorentz si può scrivere semplicemente nella forma seguente:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial W}{\partial ct}+\frac{eV}{c}\right)^2-\left(\frac{\partial W}{\partial x}-\frac{e\mathfrak{U}_x}{c}\right)^2-\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{e\mathfrak{U}_y}{c}\right)^2&\\ -\left(\frac{\partial W}{\partial z}-\frac{e\mathfrak{U}_z}{c}\right)^2-m^2c^2=0.&\end{aligned} \tag{34}$$

Qui e, m, c sono la carica, la massa dell'elettrone e la velocità della luce; V, $\mathfrak{U}$ sono i potenziali elettromagnetici dei campi elettromagnetici esterni nella posizione dell'elettrone. W è la funzione d'azione.

[16] Un tentativo assai interessante e coronato da successo di trattare l'interazione con particelle cariche incidenti, tramite lo sviluppo in serie del loro campo, come interazione con onde luminose, si trova in: E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **29**, 315 1924.

[17] Ann. d. Phys. **79**, 372 1926.

Dall'equazione classica (relativistica) (34) cerco ora di derivare l'*equazione d'onda* per l'elettrone con il seguente procedimento *puramente formale* che, come si vede facilmente, porterebbe alle equazioni (4") se venisse applicato all'equazione di Hamilton per un punto materiale, che si muova in un campo di forza arbitrario della meccanica solita (non relativistica). - Sostituisco nella (34) *dopo* aver fatto i quadrati le *quantità*

$$\frac{\partial W}{\partial t},\ \frac{\partial W}{\partial x},\ \frac{\partial W}{\partial y},\ \frac{\partial W}{\partial z},$$

(35) rispettivamente con gli operatori

$$\pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}.$$

L'operatore lineare doppio così ottenuto, applicato ad una funzione d'onda ψ, lo pongo uguale a zero:

$$\begin{aligned}\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} \mp \frac{4\pi i e}{hc}\left(\frac{V}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi\right)\\ + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2c^2}\left(V^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2c^4}{e^2}\right)\psi = 0.\end{aligned} \tag{36}$$

(I simboli Δ e grad hanno qui il significato elementare tridimensionale). La coppia di equazioni (36) sarebbe la presunta generalizzazione relativistico-magnetica della (4") nel caso di un elettrone singolo e sarebbe da intendere sempre nel senso che la funzione d'onda complessa deve soddisfare l'una o l'altra equazione.

Per l'atomo di idrogeno si può ottenere dalla (36) la formula di Sommerfeld con il metodo descritto nella prima comunicazione, e parimenti si possono derivare (trascurando i termini con $\mathfrak{A}^2$) l'effetto Zeeman normale, ed anche le ben note regole di selezione e di polarizzazione assieme alle formule delle intensità; esse derivano dalle relazioni integrali tra le funzioni sferiche citate alla fine della terza comunicazione.

Per le ragioni addotte al primo capoverso di questo paragrafo rinuncio provvisoriamente a riportare per esteso questi calcoli e mi attengo anche nei seguenti paragrafi conclusivi alla versione "classica" e non all'incompleta versione relativistico-magnetica della teoria.

§7. Sul significato fisico dello scalare di campo

Nel §2 l'ipotesi euristica prima introdotta per il problema ad *un* elettrone sul significato elettrodinamico dello scalare di campo ψ è stata generalizzata senz'altro ad un sistema qualsiasi di punti materiali carichi e si è promessa una discussione più approfondita di questo procedimento. Abbiamo là calcolato la densità dell'elettricità in un punto qualsiasi dello spazio nel modo seguente: si sceglie *un* punto materiale, si tiene fissa la terna di coordinate che determina la posizione *di questo* secondo la meccanica solita, si integra $\psi\bar{\psi}$ su tutte le rimanenti coordinate del sistema e si moltiplica il risultato per una data costante, la "carica" del punto materiale scelto; nello stesso modo si procede con ciascun punto materiale (terna di coordinate), attribuendo al punto materiale di volta in volta scelto sempre la stessa posizione, ovvero la posizione del punto dello *spazio*, nel quale si vuole conoscere la densità di elettricità. Quest'ultima è uguale alla somma algebrica dei risultati parziali.

Questa prescrizione è equivalente alla seguente interpretazione, che fa meglio risaltare il vero significato di ψ. $\psi\bar{\psi}$ è in un certo senso una *funzione peso* nello spazio delle configurazioni del sistema. La configurazione del sistema *secondo* la *meccanica ondulatoria* è una *sovrapposizione* di molte, a rigore di *tutte* le configurazioni cinematiche possibili secondo la meccanica dei punti. Ogni configurazione della meccanica dei punti contribuisce con un certo *peso* alla configurazione vera secondo la meccanica ondulatoria, peso dato da $\psi\bar{\psi}$. Se si amano i paradossi, si può dire che il sistema si trova in un certo senso contemporaneamente in tutte le posizioni pensabili dal punto di vista cinematico, ma non in tutte "con ugual intensità". Nei moti macroscopici la funzione peso si ritira in pratica in un piccolo dominio di posizioni praticamente indistinguibili, il cui baricentro nello spazio delle configurazioni percorre traiettorie macroscopicamente percettibili. Nei problemi del moto microscopici interessa comunque *anche*, e per certe questioni perfino *in primo luogo*, la *distribuzione* variabile sul dominio.

Questa diversa interpretazione può a prima vista lasciare interdetti, poiché abbiamo finora spesso parlato in un modo concreto così intuitivo di "oscillazioni ψ" come di qualcosa del tutto reale. Qualcosa di percepibile come realtà sta tuttavia alla base anche della presente interpretazione, ossia le assai reali, elettrodinamicamente attive fluttuazioni della densità elettrica nello spazio. La funzione ψ deve nè più nè meno essere o agire come ciò che permette di governare e prevedere la totalità di queste fluttuazioni mediante una sola equazione differenziale alle derivate parziali. Che la funzione ψ stessa in generale non si possa interpretare direttamente in uno spazio tridimensionale, sebbene il problema di un elettrone molto induca a questo, perché essa in generale è una funzione nello spazio delle configurazioni, non nello spazio reale, è stato rilevato ripetutamente[18].

Da una funzione peso nel senso prima esposto si desidera che il suo integrale sull'intero spazio delle configurazioni sia costantemente normalizzato ad un valore fisso, preferibilmente uno. Infatti ci si persuade facilmente che ciò è necessario perché secondo le definizioni precedenti la carica totale del sistema risulti costante. E questa condizione va naturalmente imposta anche per sistemi non conservativi. Evidentemente la carica di un sistema non può cambiare, se per esempio arriva un'onda luminosa, dura per un certo intervallo di tempo e poi cessa. NB: ciò vale anche per i processi di ionizzazione. Una particella estratta va considerata ancora nel sistema finchè l'estrazione non sia realizzata anche *logicamente*, - mediante suddivisione dello spazio delle configurazioni.

Ci si domanda ora se la *persistenza della normalizzazione* da richiedersi sia davvero garantita dalle equazioni d'evoluzione (4"), alle quali ψ deve soddisfare. Che questo non succedesse, sarebbe per l'intera nostra interpretazione abbastanza catastrofico. Fortunatamente succede. Costruiamo

$$\frac{d}{dt}\int \psi\bar{\psi}\rho dx = \int \left(\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t} + \bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\rho dx. \tag{37}$$

Ora ψ soddisfa ad una delle due equazioni (4"), $\bar{\psi}$ all'altra. Pertanto il presente integrale vale, a meno di una costante moltiplicativa:

$$\int \left(\psi\Delta\bar{\psi} - \bar{\psi}\Delta\psi\right)\rho dx = 2i\int \left(J\Delta R - R\Delta J\right)\rho dx, \tag{38}$$

[18] Ann. d. Phys. **79**, 526, 754, 1926.

dove per il momento si è posto

$$\psi = R + iJ.$$

L'integrale (38) si annulla identicamente per il teorema di Green; la sola condizione che le funzioni R e J per questo devono soddisfare - che vadano a zero abbastanza rapidamente all'infinito - non significa fisicamente nient'altro, che il sistema considerato è praticamente racchiuso in una regione *finita.*

Si può sviluppare altrimenti quanto precede se non si integra sull'intero spazio delle configurazioni, ma soltanto si trasforma la derivata temporale della funzione peso in una divergenza mediante la trasformazione di Green. Si arriva a conoscere così il comportamento della corrente, in primo luogo della funzione peso e, tramite questa, dell'elettricità. Si moltiplichino le due equazioni

$$\text{(4")} \qquad \begin{aligned} \frac{\partial\psi}{\partial t} &= \frac{h}{4\pi i}\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2}V\right)\psi \\ \frac{\partial\bar\psi}{\partial t} &= -\frac{h}{4\pi i}\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2}V\right)\bar\psi \end{aligned}$$

rispettivamente per $\rho\bar\psi$ e per $\rho\psi$ e le si sommino:

$$\text{(39)} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\psi\bar\psi\right) = \frac{h}{4\pi i}\rho\cdot\left(\bar\psi\Delta\psi - \psi\Delta\bar\psi\right).$$

Per eseguire la trasformazione del secondo membro in extenso, bisogna ricordarsi della forma esplicita del nostro operatore laplaciano multidimensionale non euclideo[19]:

$$\text{(40)} \qquad \rho\Delta = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left[\rho T_{p_k}\left(q_l, \frac{\partial\psi}{\partial q_l}\right)\right].$$

Si trova facilmente con una piccola trasformazione:

$$\text{(41)} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\psi\bar\psi\right) = \frac{h}{4\pi i}\sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left[\rho\bar\psi T_{p_k}\left(q_l, \frac{\partial\psi}{\partial q_l}\right) - \rho\psi T_{p_k}\left(q_l, \frac{\partial\bar\psi}{\partial q_l}\right)\right].$$

Il secondo membro appare come la divergenza di un vettore reale multidimensionale, che si interpreta evidentemente come la *densità di corrente della funzione peso* nello spazio delle configurazioni. L'equazione (41) è l'*equazione di continuità* della funzione peso. Da questa si può ottenere l'*equazione di continuità dell'elettricità*, e in particolare ne vale una singolarmente per la densità di carica che "deriva da ogni singolo punto materiale". Consideriamo l'α-esimo punto materiale, sia e_α la sua "carica", m_α la sua massa, il suo spazio delle coordinate sia per semplicità

[19]Ann. d. Phys. **79**, 748 1926, equazione (31). La quantità là contrassegnata con $\Delta_p^{-1/2}$ è la nostra"funzione densità" $\rho(x)$ (per esempio $r^2\sin\vartheta$ per una terna di coordinate polari). T è l'energia cinetica in funzione delle coordinate spaziali e dell'*impulso*, l'indice in T significa la derivata rispetto ad una coordinata dell'impulso. - Nelle equazioni (31) e (32) del luogo citato per una svista purtroppo si adopera l'indice k due volte, una come indice di sommatoria, l'altra come indice rappresentativo nell'argomento delle funzioni.

descritto con coordinate cartesiane, x_α, y_α, z_α. Indichiamo per brevità il prodotto dei differenziali delle *restanti* coordinate con dx'. Integriamo su di esse l'equazione (41), con x_α, y_α, z_α *fissi*. Con questa integrazione spariscono al secondo membro tutti i termini salvo tre, e si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left[e_\alpha \int \psi\bar{\psi}dx'\right] &= \frac{he_\alpha}{4\pi i m_\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\int\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_\alpha}\right)dx'\right] \\ &\quad + \frac{he_\alpha}{4\pi i m_\alpha}\frac{\partial}{\partial y_\alpha}\left[\int\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y_\alpha} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y_\alpha}\right)dx'\right] + \ldots \\ &= \frac{he_\alpha}{4\pi i m_\alpha}\operatorname{div}_\alpha\left[\int\left(\bar{\psi}\operatorname{grad}_\alpha\psi - \psi\operatorname{grad}_\alpha\bar{\psi}\right)dx'\right]. \end{aligned} \tag{42}$$

In questa equazione div e grad hanno il consueto significato tridimensionale euclideo e x_α, y_α, z_α si devono interpretare come coordinate cartesiane dello spazio reale. Questa equazione è l'equazione di continuità *della* densità di carica che "deriva dal punto materiale α-esimo". Costruendo analogamente i termini restanti e sommandoli tutti si ottiene l'equazione di continuità complessiva. Si deve sottolineare che, come sempre in questi casi, l'interpretazione degli integrali al secondo membro come *componenti della densità di corrente* non è obbligatoria in assoluto, poiché si può aggiungere un vettore a divergenza nulla.

Per dare un esempio, nel problema conservativo ad *un* elettrone, quando ψ è data da

$$\psi = \sum_k c_k u_k \exp\left(2\pi i\nu_k t + i\vartheta_k\right) \ (c_k,\ \vartheta_k \text{ costanti reali}) \tag{43}$$

si ottiene come *densità di corrente* J

$$\begin{aligned} J = \frac{he_1}{2\pi m_1}\sum_{(k,l)} c_k c_l \left(u_l \operatorname{grad} u_k - u_k \operatorname{grad} u_l\right) \\ \cdot \sin\left[2\pi\left(\nu_k - \nu_l\right)t + \vartheta_k - \vartheta_l\right]. \end{aligned} \tag{44}$$

Si vede, e ciò vale in generale per sistemi conservativi - che quando una sola oscillazione propria è eccitata le componenti della corrente sono nulle e la distribuzione dell'elettricità è costante nel tempo; quest'ultima circostanza si nota immediatamente, poiché $\psi\bar{\psi}$ è costante nel tempo. Questo accade anche quando siano eccitate più oscillazioni proprie, ma tutte corrispondano allo stesso autovalore. Non occorrerà più allora che la densità di corrente si annulli, ma potrà esservi e in generale vi sarà una distribuzione di corrente *stazionaria.* Poiché nello stato fondamentale imperturbato succede sempre o l'una o l'altra cosa, si può parlare in un certo senso di un *ritorno a un modello atomico elettrostatico e magnetostatico.* L'assenza di radiazione dello stato fondamentale trova altresì in questo modo una soluzione sbalorditivamente semplice.

Spero e credo che le presenti ipotesi si rivelino utili per spiegare le proprietà magnetiche degli atomi e delle molecole e inoltre per spiegare la corrente elettrica nei corpi solidi.

Una certa difficoltà si trova senza dubbio nell'introdurre una funzione d'onda *complessa.* Se essa risultasse *fondamentalmente* inevitabile, e non una pura agevolazione per il calcolo, vorrebbe dire che esisterebbero fondamentalmente *due* equazioni, che soltanto *insieme* danno informazioni sullo stato del sistema. Questo sviluppo un tantino antipatico ammette, come credo, l'interpretazione assai più simpatica, che lo stato del sistema è dato da una funzione reale e dalla sua derivata rispetto al tempo. Che su questo punto noi non possiamo dare per ora nessuna spiegazione più precisa dipende dal fatto che abbiamo nella coppia di equazioni (4") soltanto il *surrogato* - per il calcolo tuttavia straordinariamente conveniente - di un'equazione d'onda reale probabilmente del quart'ordine, la cui determinazione tuttavia nel caso non conservativo non m'è riuscita.

Zürich, Physikalischen Institut der Universität.

(ricevuto il 21 giugno 1926)