

# Sulla diffusione della radiazione da parte degli atomi<sup>1</sup>

H. A. Kramers e W. Heisenberg a Copenaghen

*Quando un atomo è esposto a radiazione esterna di frequenza  $\nu$  esso non invia soltanto onde sferiche monocromatiche secondarie della stessa frequenza, coerenti con la radiazione incidente, ma in generale saranno emesse anche onde sferiche di altre frequenze. Queste frequenze sono tutte della forma  $|\nu \pm \nu^*|$ , dove  $h\nu^*$  indica la differenza di energia dell'atomo nello stato considerato ed in un qualche altro stato. La radiazione diffusa incoerente corrisponde in parte a certi processi che recentemente sono stati considerati da Smekal in rapporto ad una trattazione che implica l'idea dei quanti. Nella dissertazione si mostrerà come un'analisi secondo la teoria delle onde dell'azione diffusiva degli atomi mediante il principio di corrispondenza si può condurre in modo naturale e apparentemente univoco. La realizzazione di ciò si costruisce sull'idea del legame del radiazione ondulatoria degli atomi con gli stati stazionari, che è trattata in un nuovo lavoro di Bohr, Kramers e Slater, e le conseguenze, qualora dovessero essere confermate, potrebbero costituire un supporto interessante per questa idea.*

## § 1. Introduzione

I fenomeni ottici della dispersione e dell'assorbimento, che si manifestano al passaggio di luce monocromatica in un gas, si possono notoriamente interpretare in base ad un'idea atomistica, che ogni atomo irraggiato invii onde sferiche secondarie la cui frequenza sia la stessa della luce incidente, e che siano coerenti con questa luce. La conseguenza, che secondo quest'idea una debole luce diffusa sarebbe inviata in tutte le direzioni, è stata confermata brillantemente nella teoria di Rayleigh dell'azzurro del cielo ed anche in esperimenti di laboratorio diretti. Un sostegno straordinariamente forte all'idea teorica consiste innanzitutto nel fatto che le osservazioni relative consentono una

---

<sup>1</sup>Zeitschr. f. Phys. **31**, 681 (1925).

determinazione del numero di Avogadro.

Con la teoria degli elettroni costruita sull'elettrodinamica classica si deve riuscire a dare una descrizione teorica più precisa dell'azione diffusiva degli atomi. Così l'idea che nell'atomo elettroni legati in modo quasi elastico possano eseguire oscillazioni armoniche attorno ad uno stato di equilibrio, e che questi elettroni possano essere posti in oscillazione dalla forza elettrica in un campo di radiazione, porta ad una teoria della dispersione che rende i tratti essenziali della dispersione osservata, non solo nell'ambito della dispersione normale, ma anche nell'ambito della dispersione anomala in prossimità delle righe di assorbimento, le cui frequenze sono poste uguali alle frequenze proprie degli elettroni. La teoria prevede, in accordo con le osservazioni, massimi pronunciati nell'intensità della radiazione diffusa proprio per queste frequenze (radiazione di risonanza).

Nondimeno il tentativo di dare un'interpretazione precisa dei fenomeni di dispersione in base alla teoria classica si scontra notoriamente con difficoltà, che sono strettamente connesse alle difficoltà che si contrappongono all'interpretazione con questa teoria degli spettri degli elementi, la cui soluzione è tuttavia mostrata dalla teoria quantistica delle righe spettrali. Pertanto ci si presenta il compito di descrivere le azioni diffuse e dispersive degli atomi in connessione con l'idea secondo la teoria dei quanti della struttura dell'atomo. In questa idea la comparsa di una riga spettrale non è associata alla presenza di elettroni oscillanti in modo elastico, ma a transizioni da uno stato stazionario ad un altro. Il principio di corrispondenza di Bohr dà tuttavia un'indicazione significativa sulla possibilità di descrivere la reazione dell'atomo al campo di radiazione mediante idee classiche. In un lavoro recentemente apparso di Bohr, Kramers e Slater<sup>2</sup> si mostra a grandi linee come una tale descrizione si possa sviluppare in modo relativamente semplice. Caratteristica di questa teoria è soprattutto l'ipotesi che la reazione dell'atomo al campo di radiazione si debba considerare in primo luogo come

---

<sup>2</sup>Zeitschr. f. Phys. **24**, 69 (1924); Phil. Mag. **47**, 785 (1924).

una reazione dell'atomo in un determinato stato stazionario; le transizioni tra due stati stazionari devono durare assai poco, e la natura precisa di queste transizioni non deve giocare alcun ruolo nella descrizione dei fenomeni ottici. Il primo passo per descrivere ciò che succede quando un atomo in un certo stato stazionario è irraggiato con luce monocromatica avverrebbe secondo tale ipotesi nel caso più semplice nel modo seguente.

Si immagini che incidano sull'atomo onde piane monocromatiche polarizzate; il vettore elettrico  $\mathcal{E}(t)$  di queste onde sia rappresentato alla posizione dell'atomo dalla parte reale di un vettore:

$$\mathcal{E}(t) = \mathbf{R}(\mathcal{E} \exp[2\pi i \nu t]) , \quad (1)$$

dove le componenti del vettore indipendente dal tempo  $\mathcal{E}$  sono in generale quantità complesse, e dove  $\nu$  qui e in generale nel seguito in questo lavoro è una quantità positiva. Sotto l'influenza di queste onde l'atomo invia onde sferiche nello spazio circostante. Il momento  $\mathcal{B}(t)$  del dipolo oscillante, mediante il quale queste onde sferiche si possono rappresentare, è sempre dato dalla parte reale dell'espressione:

$$\mathcal{B}(t) = \mathbf{R}(\mathcal{B} \exp[2\pi i \nu t]) , \quad (2)$$

dove  $\mathcal{B}$  in generale è un vettore complesso, che per un dato stato stazionario dipende da  $\nu$  e da  $\mathcal{E}$ ; la sua direzione dipende dalla direzione di  $\mathcal{E}$ , mentre il suo valore assoluto, almeno nel caso limite di debole irraggiamento, è proporzionale al valore assoluto di  $\mathcal{E}$ , cioè  $\mathcal{B}$  è una funzione vettoriale lineare di  $\mathcal{E}$ . L'espressione (2) ha valore finchè l'atomo permane nello stato stazionario considerato.

L'ipotesi qui fatta consente in misura notevole di dar conto dei fenomeni della dispersione, dell'assorbimento e della diffusione della luce da parte di un vapore, come appare chiaro dalle circostanze ricordate all'inizio di questo lavoro. Per quanto riguarda in particolare l'intensità complessiva della luce diffusa, si tenderebbe a porre semplicemente che l'energia  $S$  diffusa nell'unità di tempo sia semplicemente uguale a

$$S = [(2\pi\nu)^4 / 3c^3] (\mathcal{B}\bar{\mathcal{B}}) , \quad (3)$$

dove  $\bar{\mathfrak{B}}$  rappresenta il vettore complesso coniugato di  $\mathfrak{B}$ . In quei casi in cui l'atomo può fare uno o più salti spontanei a stati stazionari di contenuto d'energia più basso, bisogna tuttavia essere preparati a che questa espressione non risulti quella giusta. Secondo il punto di vista della dissertazione summenzionata di Bohr, Kramers e Slater infatti l'atomo in un tale stato anche in assenza di radiazione esterna agisce come una sorgente di onde sferiche, le cui frequenze  $\nu_q$  sono associate ad ogni salto mediante la condizione delle frequenze di Bohr (radiazione spontanea). L'ipotesi più semplice per la descrizione di questa radiazione è l'ipotesi che l'atomo agisca come un dipolo classico, il cui momento è rappresentato dalla parte reale dell'espressione

$$\sum_q \mathbf{u}_q \exp[2\pi i \nu_q t] , \quad (4)$$

dove i vettori ampiezza  $\mathbf{u}$  sono collegati ai coefficienti di probabilità  $a_q$  di Einstein dalla relazione

$$a_q h \nu_q = [(2\pi \nu_q)^4 / 3c^3] (\mathbf{u}_q \bar{\mathbf{u}}_q) . \quad (5)$$

Nel caso di irraggiamento con luce monocromatica la radiazione (4) in generale può dar luogo a interferenze con la radiazione (2), che a motivo del tempo di vita finito dell'atomo causano la comparsa di ulteriori termini nell'espressione per l'energia della radiazione diffusa, che in certe circostanze non sono trascurabili rispetto al termine (3) (vedi pagina 705). Senza considerare la questione dei limiti di validità dell'ipotesi (2) uno di noi ha affrontato da qualche tempo il problema di come si possa rappresentare la dipendenza della quantità  $\mathfrak{B}$  dalla frequenza  $\nu^3$ . I due pensieri conduttori in questa ricerca sono stati da un lato l'applicabilità all'esperienza delle formule che si danno per  $\mathfrak{B}$  secondo la teoria della dispersione classica, quando si pensino introdotti nell'atomo degli oscillatori classici, le cui frequenze proprie coincidano con le frequenze delle righe di assorbimento, dall'altro lato il principio di corrispondenza. Secondo questo principio esiste una stretta connessione tra il comportamento

---

<sup>3</sup>H.A. Kramers, Nature **113**, 673 (1924); **114**, 310 (1924).

reale di un sistema atomico e il modo di agire del sistema, come lo si aspetterebbe in base alla sua struttura secondo la teoria classica degli elettroni. In particolare il principio richiede che nella regione degli alti numeri quantici le proprietà effettive dell'atomo si possano descrivere asintoticamente mediante le leggi dell'elettrodinamica classica. Partendo da questa prescrizione è stato possibile, mediante il confronto delle formule di dispersione classiche con il comportamento classico di un sistema multiplamente periodico rispetto a radiazione incidente, stabilire una formula di dispersione adatta alla teoria dei quanti. Nel caso che l'atomo si trovi nello stato fondamentale, questa formula coincide con una proposta molto prima da Ladenburg sulla base di considerazioni d'altro tipo<sup>4</sup>.

Lo scopo di questo lavoro è di mostrare come seguendo rigorosamente quest'idea di corrispondenza si arrivi ad un risultato sorprendente, che l'ipotesi (2) per la reazione dell'atomo alla radiazione incidente è restrittiva, e che in generale va estesa nel modo seguente mediante una serie di termini:

$$\mathfrak{B}(t) = \mathbf{R} \left( \mathfrak{B} \exp[2\pi i \nu t] + \sum_k \mathfrak{B}_k \exp[2\pi i (\nu + \nu_k) t] + \sum_1 \mathfrak{B}_1 \exp[2\pi i (\nu - \nu_1) t] \right) \quad (6)$$

dove  $h\nu_k$  ed  $h\nu_1$  indicano la differenza di energia dell'atomo in due stati stazionari, dei quali uno è sempre identico allo stato dell'atomo in quell'istante, mentre i vettori  $\mathfrak{B}_k$  e  $\mathfrak{B}_1$  dipendono inoltre da  $\mathfrak{C}$  e da  $\nu$ , e inoltre dalla prima quantità nella forma di una funzione vettoriale lineare. Espresso in parole questo risultato suona: *sotto l'effetto di un irraggiamento con luce monocromatica un atomo non emette soltanto onde sferiche coerenti della stessa frequenza della luce incidente, ma anche sistemi di onde sferiche non coerenti, le frequenze delle quali si possono rappresentare come combinazioni di quella frequenza con altre frequenze, che corrispondono a transizioni pensabili ad altri stati stazionari.* Questo sistema aggiuntivo di onde sferiche deve evidentemente comparire come luce diffusa; esso non può tuttavia

---

<sup>4</sup>R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 451 (1921). Vedi anche R. Ladenburg e F Reiche, Naturwissenschaften **11**, 584 (1923).

contribuire alla dispersione ed all'assorbimento della luce incidente.

Smekal<sup>5</sup> è da qualche tempo giunto mediante una trattazione associata all'idea dei quanti proprio allo stesso risultato, cioè che da parte di un atomo possa venire una radiazione diffusa di frequenza  $\nu + \nu_k$  oppure  $\nu - \nu_1$ . Possiamo riprodurre il pensiero iniziale di Smekal all'incirca nel modo seguente. L'assorbimento ovvero l'emissione di luce da un atomo si può descrivere come un processo nel quale un quanto di luce di frequenza  $\nu$  viene assorbito o emesso da un atomo; l'atomo passa con ciò ad uno stato stazionario più alto o più basso e varia la sua energia di una quantità  $h\nu$ , e il suo impulso di una quantità  $h\nu/c$ . La diffusione solita della luce da un atomo si può d'altra parte descrivere come il contemporaneo assorbimento di un quanto di luce di frequenza  $\nu$  e l'emissione di un quanto di luce di frequenza  $\nu'$ . L'atomo non passa ad un altro stato stazionario, ma subisce in generale una variazione di velocità. In un sistema di riferimento scelto a piacere le frequenze  $\nu$  e  $\nu'$  sono in generale diverse. Ciò vale in particolare in un sistema di riferimento nel quale l'atomo inizialmente è a riposo (effetto Compton). Più in generale Smekal esprime la supposizione che nell'atomo possano darsi anche processi nei quali simultaneamente un quanto di luce è assorbito ed emesso, ma nei quali, a differenza che nei salti diffusivi su ricordati, non solo cambi lo stato di moto dell'atomo, ma anche l'atomo passi ad un altro stato stazionario. Tralasciamo la piccola variazione di velocità dell'atomo nel salto, e indichiamo la variazione di energia nel salto con  $h\nu_k$  o con  $h\nu_1$ ; a seconda che questa variazione sia in senso negativo o positivo, la frequenza del quanto di luce emesso nel processo è data evidentemente da  $\nu + \nu_k$  o da  $\nu - \nu_1$ , dove  $\nu$  indica la frequenza del quanto di luce incidente. Questo risultato va interpretato nel senso che, per irraggiamento con luce della frequenza  $\nu$ , sarà emessa dall'atomo luce delle frequenze  $\nu + \nu_k$  o  $\nu - \nu_1$ , mentre contemporaneamente l'atomo acquista una probabilità di diminuire la sua energia di  $h\nu_k$  o di accrescerla di  $h\nu_1$ .

---

<sup>5</sup>A. Smekal, Naturwissenschaften, **11**, 873 (1923).

Il ragionare con il quanto di luce ha soprattutto il significato che esso ci mette in condizione di porre in connessione in modo semplice ed istruttivo le leggi di conservazione macroscopiche dell'energia e dell'impulso con le idee della teoria dei quanti. La natura della questione non permette tuttavia di trarre da queste considerazioni alcuna conclusione su un'eventuale struttura corpuscolare della luce, perchè dobbiamo sempre richiedere che i risultati così ottenuti si possano mettere d'accordo in modo esente da contraddizioni con la descrizione ondulatoria dei fenomeni ottici. Si vede senz'altro che questo requisito è soddisfatto nel nostro caso, e che l'ipotesi della teoria ondulatoria (6) corrisponde proprio al risultato di Smekal. Si deve tuttavia ricordare a questo punto che le nostre considerazioni successive mostreranno che i processi introdotti da Smekal non sono gli unici che si possano associare all'azione diffusiva degli atomi. Per raggiungere la completezza, dobbiamo introdurre processi nei quali, per rimanere nel linguaggio dei quanti di luce, l'atomo per effetto dell'irraggiamento è indotto a emettere due quanti di luce; l'uno ha la frequenza  $\nu$  della luce incidente, l'altro una frequenza  $\nu'$ , che corrisponde alla transizione dell'atomo ad uno stato di energia più bassa con perdita d'energia  $h(\nu+\nu')$ .

A questo riguardo è d'interesse notare che anche quando non trascuriamo le variazioni d'impulso dell'atomo nei salti, il requisito in questione della descrivibilità del fenomeno secondo la teoria ondulatoria è soddisfatto. Introduciamo infatti un sistema di riferimento nel quale la quantità d'impulso dell'atomo nel suo stato stazionario sia uguale ad  $h\nu/c$ , mentre la sua direzione sia opposta a quella della luce incidente (anche nei processi non discussi da Smekal deve avere la stessa direzione); allora secondo il calcolo con il quanto di luce la frequenza della luce diffusa che corrisponde ad un salto determinato risulta la stessa in tutte le direzioni dello spazio, in accordo con l'idea secondo la teoria ondulatoria di un treno d'onde monocromatiche che hanno la loro sorgente in una regione spaziale molto piccola. Riguardo alla circostanza singolare, che il centro di queste onde sferiche è in moto rispetto all'atomo eccitato, non vogliamo qui addentrarci. Si osserverà solo che essa porta un forte argomento

perchè leggi del tipo (2), (4) e (6) non possano avere validità rigorosa, e che se ne deve ottenere una modificazione appropriata. Tali modifiche tuttavia hanno solo un effetto inessenziale sulle considerazioni seguenti.

L'idea di porre in connessione secondo il principio di corrispondenza l'azione diffusiva dell'atomo introdotta da Smekal con l'azione diffusiva di un sistema atomico che ci si deve aspettare nella teoria classica è venuta in mente per la prima volta a Kramers in connessione con il suo lavoro sulla teoria della dispersione. L'elaborazione di questi pensieri, che è esposta in questo lavoro, è la conseguenza di una discussione comune degli autori.

## § 2. L'influenza della radiazione esterna su un sistema periodico secondo la teoria classica

Consideriamo un sistema periodico non degenero, il cui moto si possa descrivere mediante le variabili canoniche uniformi  $J_1 \dots J_s, w_1 \dots w_s$ . Il momento elettrico del sistema in funzione di queste variabili sia rappresentato mediante la seguente serie di Fourier multipla:

$$\mathfrak{M}(t) = \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} (1/2) \mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} \exp[2\pi i (\tau_1 w_1 + \dots + \tau_s w_s)] . \quad (7)$$

La somma va estesa su tutti i valori positivi e negativi dei numeri interi  $\tau_1 \dots \tau_s$ . I coefficienti  $\mathfrak{C}$  sono vettori complessi, la cui componenti dipendono solo da  $J_1 \dots J_s$ . Indichiamo inoltre le quantità complesse coniugate mediante una soprilineatura, e si ha quindi

$$\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} = \overline{\mathfrak{C}_{-\tau_1 \dots -\tau_s}} . \quad (8)$$

L'energia del sistema dipende in ogni caso solo da  $J$ . Le frequenze fondamentali siano indicate con

$$\omega_k = \partial H / \partial I_k \quad (k=1 \dots s) . \quad (9)$$

Introduciamo la seguente abbreviazione per un operatore differenziale che compare spesso:

$$\partial/\partial J = \tau_1 \partial/\partial I_1 + \dots + \tau_s \partial/\partial J_s, \quad (10)$$

ed inoltre introduciamo per le frequenze delle componenti armoniche che compaiono nel moto l'abbreviazione

$$\omega = \tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s = \partial H / \partial J. \quad (11)$$

Il nostro compito consiste nel trovare il momento elettrico del sistema in funzione del tempo, quando l'atomo è posto in un treno monocromatico di onde piane, la cui lunghezza d'onda sia grande rispetto alle dimensioni del sistema.

Il vettore di luce della luce monocromatica incidente sia ancora dato dall'espressione (1). Sia  $J_1^* \dots J_s^*$ ,  $w_1^* \dots w_s^*$  un nuovo sistema di variabili uniformi, che risulta dalle vecchie variabili mediante una trasformazione di contatto infinitesima

$$J_k^* - J_k = \partial K / \partial w_k^*, \quad w_k^* - w_k = -\partial K / \partial J_k^* \quad (k=1 \dots s). \quad (12)$$

E' allora possibile scegliere la funzione  $K(J_1^* \dots J_s^*, w_1^* \dots w_s^*, t)$  in modo tale che in prima approssimazione i  $J_k^*$  siano indipendenti dal tempo, mentre i  $w_k^*$  crescano linearmente col tempo e in modo tale che sia  $dw_k^*/dt = \omega_k$ . Si trova che la funzione  $K$  si può scrivere nel modo seguente come la parte reale di un'espressione complessa:

$$K = \mathbf{R} \left( \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} (-1/2) \frac{(\mathfrak{C} \tau_1 \dots \tau_s)}{2\pi i (\omega + \nu)} \exp[2\pi i (\tau_1 w_1^* + \dots + \tau_s w_s^* + \nu t)] \right) \quad (13)$$

dove  $\mathfrak{C}$  ed  $\omega$  rappresentano qui le stesse funzioni di  $J^*$ , che prima dei  $J$ . Introduciamo nella (7) le nuove variabili uniformi definite dalle (12) e (13), e sostituiamo inoltre  $w_k^*$  mediante l'espressione  $\omega_k t$ ; arriviamo infine all'espressione del momento elettrico dell'atomo in funzione del tempo:

$$\mathfrak{M}(t) = \mathfrak{M}_0(t) + \mathfrak{M}_1(t), \quad (14)$$

$$\text{dove} \quad \mathfrak{M}_0(t) = \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} (1/2) \mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s} \exp[2\pi i \omega t].$$

Qui e nel seguito tralascieremo gli asterischi nelle nuove variabili uniformi;  $\mathfrak{M}_0$  corrisponde al moto dell'atomo imperturbato.  $\mathfrak{M}_1$  si può scrivere nel modo seguente come la parte

reale di una somma doppia:

$$\mathfrak{M}_1(t) = \mathbf{R} \left( \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} \sum_{\tau'_1 \dots \tau'_s} (1/4) \left[ (\partial \mathfrak{C} / \partial J') e^{2\pi i \omega t \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu}} e^{2\pi i (\omega' + \nu) t} - \mathfrak{C} e^{2\pi i \omega t \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu}} e^{2\pi i (\omega' + \nu) t} \right] \right) . \quad (15)$$

La somma va estesa su tutte le coppie di combinazioni di valori interi di  $\tau_1 \dots \tau_s, \tau'_1 \dots \tau'_s$ ;  $\mathfrak{C}$  e  $\mathfrak{C}'$  sono scritte come abbreviazione di  $\mathfrak{C}_{\tau_1 \dots \tau_s}$  e di  $\mathfrak{C}_{\tau'_1 \dots \tau'_s}$ ;  $\partial / \partial J'$  in analogia con il simbolo (10) come abbreviazione di  $\tau'_1 \partial / \partial I_1 + \dots + \tau'_s \partial / \partial J_s$ , ed  $\omega'$  come abbreviazione di  $\tau'_1 \omega + \dots + \tau'_s \omega_s$ . Trasformiamo l'espressione (15), raccogliendo quei termini per i quali le somme

$$\tau_1 + \tau'_1 = \tau_1^0 \quad \dots \quad \tau_s + \tau'_s = \tau_s^0 \quad (16)$$

hanno lo stesso valore. Poniamo l'abbreviazione

$$\tau_1^0 \omega + \dots + \tau_s^0 \omega_s = \omega^0 , \quad (17)$$

otteniamo in questo modo

$$\mathfrak{M}_1(t) = \mathbf{R} \left( \sum_{\tau_1^0 \dots \tau_s^0} \sum_{\tau_1 \dots \tau_s} (1/4) \left[ (\partial \mathfrak{C} / \partial J') \cdot \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} - \mathfrak{C} \cdot \frac{(\mathfrak{C} \mathfrak{C}')}{\omega' + \nu} \right] e^{2\pi i (\omega^0 + \nu) t} \right) . \quad (18)$$

Nella sommatoria su  $\tau_1 \dots \tau_s$  si deve sostituire al posto di  $\tau'_1 \dots \tau'_s$  sempre il sistema di valori dato dalla (16). Facciamo rilevare che  $\omega'$  e  $\omega^0$  possono assumere valori sia positivi che negativi, poichè le sommatorie vanno estese a tutti i valori positivi e negativi di  $\tau_k$  e di  $\tau_k^0$ . E' condizione per la validità di questa formula che la frequenza  $\nu$  della luce non coincida con nessuna delle frequenze  $\omega$  nel moto imperturbato.

La formula (18) dice che il sistema sotto l'influenza di una radiazione incidente emetterà una radiazione diffusa, la cui intensità è proporzionale all'intensità della luce incidente; scomposta in componenti armoniche, essa contiene oltre alla frequenza  $\nu$  della luce incidente anche le frequenze che si possono

rappresentare come la somma o la differenza di  $\nu$  e di una frequenza  $\omega^0$  dalla forma data dalla (17). La frequenza  $\omega^0$  stessa può non comparire nel moto del sistema imperturbato. Inoltre si vede dalla (15) che  $\omega^0$  è sempre della forma  $\pm|\omega|\pm|\omega'|$ , dove  $|\omega|$  e  $|\omega'|$  sono due frequenze che intervengono realmente nel moto imperturbato.

### § 3. La teoria dei quanti e la diffusione coerente

Poniamoci nell'ambito della teoria quantistica dei sistemi periodici; abbiamo allora a che fare con una molteplicità discreta di stati stazionari, che sono dati mediante le condizioni quantiche

$$J_k = n_k h . \quad (19)$$

La radiazione, che il sistema imperturbato in un dato stato stazionario invia, corrisponde a possibili transizioni tra stati stazionari. Secondo il principio di corrispondenza questa si deve malgrado ciò considerare come qualcosa di ragionevolmente analogo alla radiazione che ci si aspetta secondo la teoria classica. Mentre questa si può ricavare dall'espressione (14) per il momento elettrico oscillante  $\mathfrak{M}_0$  dell'atomo imperturbato, la radiazione secondo la teoria dei quanti va rappresentata come originante da un momento oscillante dato all'incirca da un'espressione della forma (4). Ogni frequenza  $\nu_q$  in questa espressione corrisponde ad una frequenza classica  $\tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s$ , e precisamente in modo tale che

$$\tau_k = n_k^{(1)} - n_k^{(2)} , \quad (20)$$

dove  $n_k^{(1)}$  e  $n_k^{(2)}$  rappresentano i valori dei numeri quantici nello stato iniziale e nello stato finale. La frequenza classica

$$\omega = (\tau_1 \partial / \partial I_1 + \dots + \tau_s \partial / \partial J_s) H = \partial H / \partial J \quad (21)$$

non coincide con la corrispondente frequenza della teoria dei quanti  $\nu_q$ , poichè questa è data da

$$\nu_q = (H^{(1)} - H^{(2)}) / h . \quad (22)$$

Tuttavia nel limite di alti numeri quantici questa espressione si

può scrivere in approssimazione nella forma:

$$\nu_q = \Delta H/h = (1/h) \left( \Delta J_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \dots + \Delta J_s \frac{\partial}{\partial J_s} \right) H, \quad (23)$$

dalla quale secondo le (19) e (20) segue immediatamente che in questo limite le frequenze della teoria dei quanti tendono asintoticamente a coincidere con le frequenze classiche. Nella regione dei piccoli numeri quantici  $\nu_q$  rappresenta un semplice valor medio dei corrispondenti  $\omega$ .

Inoltre nel limite di grandi numeri quantici le ampiezze  $\mathbf{u}_q$  delle componenti armoniche della radiazione devono coincidere con le ampiezze  $\mathcal{C}$  delle oscillazioni classiche, mentre nella regione dei quanti piccoli  $\mathbf{u}$  si può considerare come una sorta di valor medio di  $\mathcal{C}$ . Si potrebbe indicare il vettore complesso  $\mathbf{u}_q$  come l'*ampiezza caratteristica* della transizione in esame. Il suo valore è determinato, tenendo conto dell'arbitrarietà nella fase, a meno di un fattore complesso di valore assoluto 1, e contiene quindi cinque costanti. E' evidentemente in rapporto con i coefficienti di Einstein  $a_q$  per la probabilità di una transizione spontanea mediante la relazione (5):

$$a_q h\nu_q = [(2\pi\nu_q)^4 / 3c^3] (\mathbf{u}_q \bar{\mathbf{u}}_q). \quad (24)$$

Come Bohr<sup>6</sup> ha di recente notato, nel caso di un sistema degenerare lo stato di polarizzazione della radiazione emessa non è fissato univocamente dallo stato iniziale della transizione in esame, di modo che in questo caso non si può definire un'ampiezza caratteristica univocamente determinata. Tuttavia in questa dissertazione ci siamo limitati esclusivamente alla considerazione di sistemi non degeneri, nei quali si suppone che il carattere della radiazione spontanea sia sempre univocamente fissato dallo stato dell'atomo.

Il nostro compito è ora di proporre un'espressione della teoria dei quanti analoga alla formula classica (18) per l'azione diffusiva del sistema sottoposto a radiazione esterna, e inoltre in modo tale che questa diffusione tenda asintoticamente a coincidere con la diffusione classica nel limite di grandi numeri

---

<sup>6</sup>N. Bohr, Naturwissenschaften, **12**, 1115 (1924).

quantici. Mostriamo che se ne può ottenere una siffatta, che in modo analogo a come è stato fatto da Bohr per le frequenze, le derivate che compaiono nella (18) si interpretano come differenze di due quantità, e inoltre in modo tale, che si ottengano formule semplici, nelle quali intervengono solo le frequenze e le ampiezze caratteristiche della transizione, mentre tutti i simboli relativi alla teoria matematica dei sistemi periodici svaniscono.

Cominceremo con quella parte della luce diffusa che possiede la stessa frequenza della luce incidente. Ciò corrisponde nel caso classico a quei termini nella (18) per i quali  $\tau_1^0 = \dots = \tau_s^0 = 0$ ,  $\tau_k' = -\tau_k$ , e che quindi danno luogo ad un momento diffondente

$$\mathfrak{M}_{kl}(t) = \mathbf{R} \sum_{\tau_k} (1/4) \left[ (\partial \mathfrak{C} / \partial J) \cdot \frac{(\mathfrak{C}\bar{\mathfrak{C}})}{\omega - \nu} + \mathfrak{C} \cdot \partial / \partial J \left( \frac{(\mathfrak{C}\bar{\mathfrak{C}})}{\omega - \nu} \right) \right] e^{2\pi i \nu t} . \quad (25)$$

L'espressione nelle parentesi quadre si può scrivere evidentemente nella forma di una semplice derivata. Prendiamo inoltre ogni volta insieme due termini, per i quali le quantità  $\tau_k$  siano numericamente uguali ma abbiano valori opposti, così la (25) assume la forma seguente:

$$\mathfrak{M}_{kl}(\nu) = \mathbf{R} \sum'_{\tau_k} (1/4) \partial / \partial J \left[ \frac{\mathfrak{C}(\bar{\mathfrak{C}})}{\omega - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{C}}(\mathfrak{C})}{\omega + \nu} \right] e^{2\pi i \nu t} , \quad (26)$$

dove il simbolo di sommatoria primato deve significare che si deve sommare solo su quelle combinazioni di  $\tau$  per le quali  $\omega$  risulta positivo. Si ottiene un'espressione secondo la teoria dei quanti per il momento diffondente con la frequenza  $\nu$  attivo in un dato stato stazionario, che nel limite di grandi numeri quantici tende a coincidere asintoticamente con la (26), e che contemporaneamente si adatta all'esperienza, se si scrive

$$\mathfrak{M}_{qu}(\nu) = \mathbf{R} \left[ \sum_a (1/4h) \left( \frac{\mathfrak{u}_a(\bar{\mathfrak{C}}\bar{\mathfrak{u}}_a)}{\nu_a - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{u}}_a(\mathfrak{C}\mathfrak{u}_a)}{\nu_a + \nu} \right) - \sum_e (1/4h) \left( \frac{\mathfrak{u}_e(\bar{\mathfrak{C}}\bar{\mathfrak{u}}_e)}{\nu_e - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{u}}_e(\mathfrak{C}\mathfrak{u}_e)}{\nu_e + \nu} \right) \right] e^{2\pi i \nu t} , \quad (27)$$

dove la prima sommatoria va estesa su tutte le frequenze  $\nu_a$  per le quali il sistema presenta assorbimento selettivo, mentre la seconda sommatoria si estende a tutte le frequenze  $\nu_e$  che

intervengono nell'irraggiamento spontaneo. Le quantità  $u_a$  ed  $u_e$  sono le ampiezze caratteristiche per i processi di assorbimento e di emissione. La formula (27) si ottiene dalla (26) quando si provi ad interpretare le derivate che compaiono in ogni termine nella (26) come la differenza di due quantità che si riferiscono a due stati di moto, per i quali i valori delle quantità  $J_1 \dots J_s$  differiscano di  $\tau_1 h \dots \tau_s h$ . Non ha alcun senso considerare in particolare due stati stazionari, da un lato perchè in questo modo non si otterrebbe nessuna quantità che corrisponda in modo naturale alla reazione dell'atomo in un dato stato stazionario, dall'altro perchè ai valori delle ampiezze  $\mathcal{C}$  negli stati stazionari non va annesso un particolare significato. Piuttosto è a un valor medio simbolico di  $\mathcal{C}$ , esteso all'intervallo tra due stati stazionari, che si deve attribuire un significato, cioè, come sopra osservato, il significato di ampiezza caratteristica della transizione corrispondente. Si giunge così ad interpretare le derivate che compaiono nella (26) come la differenza divisa per  $h$  tra due quantità, che si riferiscono a due transizioni caratterizzate da  $\tau_1 \dots \tau_s$ , nelle quali lo stato stazionario considerato costituisce lo stato finale di una transizione e lo stato iniziale dell'altra.

La Fig. 1 serve da illustrazione di questo processo. Il sistema ha due gradi di libertà, e gli stati di moto sono rappresentati mediante punti in un piano  $J_1, J_2$ , il piano del disegno della figura. Gli stati stazionari costituiscono un reticolo di punti, e P sia lo stato stazionario, la cui reazione vogliamo trovare, mentre Q e R rappresentano due stati stazionari, i valori di J dei quali  $h\tau_1$  e  $h\tau_2$  siano rispettivamente più grandi e più piccoli di quelli di P. La derivata che appare nella (26) si interpreta allora come la differenza tra una quantità che si riferisce alla transizione a ed una che si riferisce alla transizione e.

Per il caso semplice, nel quale il vettore  $\mathcal{C}$  e tutti i vettori  $\bar{u}_a$  e  $u_e$  siano reali e mutuamente paralleli, cioè nel quale la luce incidente è polarizzata rettilineamente, e il vettore elettrico in tutte le radiazioni corrispondenti alle transizioni a ed e è parallelo al vettore della luce, scriveremo l'espressione (27) in un modo un po' diverso. Introduciamo il tempo di

smorzamento  $\tau_\nu$  di un elettrone classico che oscilla con la frequenza  $\nu$ :

$$\tau_\nu = 3c^3 m / (8\pi^2 e^2 \nu^2) \quad (28)$$

e definiamo la "forza" di una transizione mediante il numero dato da

$$f = a\tau_\nu$$

dove  $a$  indica il coefficiente di probabilità di Einstein che compare nella (24). Possiamo ora scrivere per la (27):

$$\mathfrak{M}_{qu}(t) = \mathfrak{C} \frac{e^2}{4\pi^2 m} \left( \sum_a \frac{f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2} \right) \cos 2\pi\nu t. \quad (29)$$

Questa formula, che fa trasparire chiaramente l'analogia con la formula classica, è stata data da Kramers nella sua prima nota<sup>7</sup> sulla teoria quantistica della dispersione, mentre in una seconda nota<sup>8</sup> è brevemente delineata la formula data qui. I termini che si riferiscono alle righe di assorbimento corrispondono alla formula data precedentemente da Ladenburg.

Nel caso generale, in cui i vettori  $\mathfrak{C}$  ed  $\mathfrak{U}$  non siano reali e non siano mutuamente paralleli, la direzione di  $\mathfrak{M}$  non coincide più con quella di  $\mathfrak{C}$ , e la possibilità di una scrittura così semplice come la (29) non esiste più in generale.

Quando la frequenza della radiazione incidente si approssima alla frequenza  $\nu_a$  di una riga di assorbimento o alla frequenza  $\nu_e$  di una riga di emissione, il momento cresce fortemente, ma nell'immediata vicinanza di questa frequenza la formula (27), quand'anche per il resto potesse esser giusta, deve perdere evidentemente la sua validità, così come la formula classica cessa di essere valida quando  $\nu$  si avvicina ad  $\omega$ . Nel caso di una quasi coincidenza con una riga di assorbimento troviamo tuttavia in ogni caso il risultato, che luce della frequenza di questa riga verrà diffusa in modo estremamente intenso. Una parte della radiazione

<sup>7</sup>Nature **113**, 673 (1924).

<sup>8</sup>Nature **114**, 310 (1924). Vedi anche J.H. van Vleck, Phys. Rev. **24**, 344 (1924).

di risonanza da vapori metallici osservata da Wood e da altri deve corrispondere sicuramente a queste intense onde diffuse coerenti, della presenza delle quali del resto ben testimonia il fatto dell'assorbimento delle stesse, come anche della riflessione metallica ad alta pressione. In parte la radiazione di risonanza deriverà tuttavia anche dagli stati eccitati, nei quali alcuni atomi sono portati dall'irraggiamento. Riguardo alla radiazione di risonanza non ci addentreremo ulteriormente; si ricorderà qui soltanto di notare come la forma dell'espressione (27) sia adatta a rappresentare con una formula il carattere delle righe di assorbimento come punti singolari per la diffusione.

Quando d'altra parte  $\nu$  si trova quasi a coincidere con una frequenza di emissione  $\nu_e$ , l'espressione (27) sarà molto grande, ma a causa della presenza di un'emissione spontanea alla frequenza  $\nu_e$  e a causa della nostra ignoranza di come si comporta la fase della luce diffusa nel caso di quasi risonanza, non possiamo concludere senz'altro che sarà rinforzata dall'irraggiamento di onde sferiche di frequenza  $\nu_e$ : certi argomenti, nei quali non vogliamo addentrarci qui, suggeriscono esattamente il contrario.

Che la radiazione diffusa rappresentata dalla (27) sia coerente con la radiazione incidente, lo si vede immediatamente dalla circostanza che in ogni termine compare sia l'ampiezza  $\mathbf{u}$  sia l'ampiezza coniugata  $\bar{\mathbf{u}}$ , il che sopprime l'indeterminazione nella fase di  $\mathbf{u}$  stessa. Questa coerenza è la causa della dispersione, e si trova facilmente che il raggio incidente si divide in generale in due componenti polarizzate, alle quali corrispondono due indici di rifrazione diversi. I termini sotto il secondo segno di sommatoria nella (27) ovvero nella (29) corrispondono ad una dispersione negativa, che corrisponde all'"assorbimento negativo" di Einstein nelle posizioni  $\nu = \nu_e$ , proprio come la dispersione consueta o positiva corrisponde alle consuete righe di assorbimento nelle posizioni  $\nu = \nu_a$ <sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup>Wentzel ha di recente cercato di dare in una interessante dissertazione (Zeitschr. f. Phys. **29**, 306 (1924)) una trattazione secondo la teoria dei quanti della dispersione, che ha poco in comune con quella qui trattata. Wentzel sostiene un'ipotesi,

#### § 4. La radiazione diffusa non coerente

.  
. .  
.

---

secondo la quale la formula della dispersione della teoria dei quanti in generale non può essere rappresentata nella forma semplice di Helmholtz-Ketteler, ma dev'essere considerata come una formula di dispersione classica distorta in un certo modo. Questa possibilità merita tutta l'attenzione, perchè non si potrebbe allora parlare di una derivazione rigorosa della formula del momento di dipolo indotto secondo la nostra trattazione fondata sul principio di corrispondenza. Tuttavia secondo noi non c'è base sperimentale sufficiente per mettere in dubbio la validità di una formula semplice del tipo (27) o (29). Wentzel porta in particolare come esempio la dispersione nell'elio, poichè in questo caso la frequenza di assorbimento "efficace" sta sul lato delle lunghezze d'onda piccole rispetto al limite della serie di assorbimento (essa è quasi del 5% più grande della frequenza limite). Una simile situazione non parla tuttavia in alcun modo a disfavore della formula classica, poichè alla dispersione non contribuiscono soltanto le righe di assorbimento dell'elio, ma anche l'assorbimento continuo, che si estende al di là del limite della serie nella direzione delle onde corte. Un calcolo semplice, che si fonda su considerazioni teoriche sulla grandezza dell'assorbimento continuo (vedi H.A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836 (1923)) o anche su un'estrapolazione al caso dell'elio delle formule empiriche per l'assorbimento dei raggi Roentgen, mostra infatti che utilizzando le formule classiche l'effetto di questo assorbimento continuo sulla dispersione nella regione ottica è lo stesso di quello di una riga di assorbimento, la cui frequenza sia circa 1,2 volte la frequenza del limite della serie, e la cui "intensità" può comportare parecchie unità, cioè può corrispondere ad un numero di parecchi elettroni di dispersione. Nel caso dell'elio pertanto l'esperienza non consente di decidere un rifiuto della formula di dispersione classica. (vedi anche K.F. Herzfeld e K.L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71 (1925)).