

PARTE II: HEISENBERG, BORN, DIRAC SCHRÖDINGER, WHEELER FEYNMAN, KUBO

Prefazione alla seconda parte

In questa seconda parte veniamo alla fase eroica in cui la MQ venne costituita nella sua forma sostanzialmente definitiva. Questa seconda fase ebbe il suo apice tra il 1925 e il 1927, e nacque in maniera subitanea con due colpi di genio, dovuti l'uno ad Heisenberg (29 luglio 1925), subito seguito e completato da Born e Jordan e da Dirac, e l'altro a Schrödinger (27 gennaio 1926). Notevole è il fatto che anche la sistemazione finale ebbe luogo in maniera rapidissima, venendo codificata in quella che si può ben chiamare la bibbia della meccanica quantistica, ovvero il libro *The Principles of Quantum Mechanics* di Dirac, pubblicato nel 1930, parallelo al libretto *The Physical Principles of the Quantum Theory* di Heisenberg, dove sono raccolte le sue lezioni a Chicago del 1929.¹

Mentre nella prima fase i concetti fondamentali della fisica erano rimasti inalterati, e ad essi erano state sovrapposte dall'esterno, in maniera pragmatica, delle condizioni di quantizzazione che selezionavano orbite particolari o valori particolari di quantità osservabili, tipicamente l'energia, nella seconda fase si ebbe invece una completa rivoluzione dei concetti elementari della fisica. Tipicamente la posizione di una particella diventa un operatore in uno spazio di dimensione

¹Gli altri grandi libri sono *Elementare Quantenmechanik* di M. Born e P. Jordan, del 1930, quello di von Neumann del 1932, con traduzione inglese *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (esiste anche una traduzione italiana), e quello di H. Weyl, *The theory of Groups and Quantum Mechanics*, pubblicato a Londra nel 1931. L'articolo originale di Heisenberg e gran parte degli altri articoli rilevanti si trovano raccolti (tradotti e commentati) nel volume dell'algebrista van der Waerden, *Sources of Quantum Mechanics*. Bellissimo è anche il libretto M Born, *Problems of Atomic Dynamics*, Dover (2004), ristampa delle lezioni tenute da Born al MIT di Boston nell'inverno 1925-1926. Le lezioni sono divise in due argomenti: I, *The structure of the Atom*; II, *The lattice theory of rigid bodies*.

infinita, e così le orbite delle particelle diventano inconcepibili tranne che nei casi limite di un sasso o di un pianeta. Compare poi una funzione d'onda complessa il cui modulo al quadrato fornisce le probabilità rilevanti, ed hanno inizio le imbarazzanti discussioni sul mitico gatto di Schrödinger.

Per inciso, si può osservare che, curiosamente, anche questa fase come la prima ha una sua omologazione ufficiale a livello internazionale con una conferenza Solvay. Infatti, parallelamente a quella del 1911 dedicata sostanzialmente alla legge di Planck, ora si ha quella del 1927. Ma mentre nella prima conferenza si era trovato un consenso unanime², qui già comincia a manifestarsi un aperto dissenso tra la cosiddetta scuola ortodossa o di Copenhagen (Bohr, Born, Heisenberg, ..) da una parte, ed Einstein (e in seguito anche Schrödinger) dall'altra.

Abbiamo visto come nella prima fase il tema centrale era la termodinamica statistica in relazione ai calori specifici e alla legge del corpo nero, e la crisi della teoria classica era legata al principio di equipartizione. Nella seconda fase invece il tema dominante era quello degli spettri, e più in generale quello dei fenomeni di dispersione della radiazione elettromagnetica, mentre la crisi fu la scoperta, fatta da Rutherford nel 1911, che l'atomo ha un nucleo di carica positiva, con raggio dell'ordine di 10^{-13} cm. Infatti, fin da poco dopo la scoperta dell'elettrone del 1897 l'atomo era concepito come una specie di focaccia costituita da una carica positiva uniformemente sparpagliata entro un raggio dell'ordine dell'Angstrom (10^{-8} cm). L'esistenza degli spettri veniva allora "spiegata" pensando che la carica positiva dell'atomo (di numero atomico Z) fosse neutralizzata dalla carica negativa portata da Z elettroni liberi di oscillare entro l'atomo attorno a Z punti fissi, verso i quali erano attirati da molle di opportune frequenze, uguali alle frequenze osservate, oppure interagenti tramite molle, costituendo in tal modo un sistema i cui modi normali di oscillazione avessero frequenze uguali a quelle osservate³. Naturalmente, si ha qui il problema che il numero di righe è in generale diverso da Z . In ogni caso, in tale modello gli elettroni anzitutto rimanevano a riposo, e quindi non irraggiavano, fintanto che non erano disturbati da sollecitazioni esterne (agitazioni termiche o campi elettrici incidenti), mentre emettevano o assorbivano le corrette frequenze quando venissero sollecitati. È questa la cosiddetta teoria di Drude (si veda il bellissimo libro *Theory of Optics* del 1905), ancor oggi di notevole valore per una descrizione, mediante semplici formule analitiche, degli spettri osservati.

È ovvio allora perché la "teoria" di Drude venne scovolta dalla scoperta di Rutherford. Il punto è che, essendo l'atomo sostanzialmente "vuoto", per gli elettroni (che "devono" essere presenti dentro l'atomo per neutralizzare la carica positiva del nucleo) per esso resta concepibile soltanto una struttura di tipo planetario, in cui gli elettroni "girano" attorno al nucleo, e dunque compiono moti accelerati anche in assenza di sollecitazioni esterne. In tal modo, dovendo comportarsi necessariamente come delle antenne anche in assenza di sollecita-

²Tranne forse che in Jeans, il quale tuttavia fece in seguito una pubblica ritrattazione.

³Si veda H. A. Lorentz, *The theory of electrons*, Dover, section 97: *Thomson's model of the atom*.

zioni esterne, secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico gli elettroni dovrebbero necessariamente irraggiare e quindi cadere sul nucleo. Nel manuale del "divino Landau" è lasciato al lettore l'esercizio di calcolare il tempo di caduta sul nucleo, e si trova un risultato dell'ordine di 10^{-8} sec. Questa **instabilità dell'atomo** costituisce la crisi per eccellenza della teoria classica nell'ambito della fisica atomica.

Ancora, quando anche ci si dimenticasse del problema della instabilità dell'atomo, resterebbe poi il fatto che, secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico, la frequenza emessa dovrebbe coincidere con la frequenza orbitale $k\omega$ superiori. Invece risulta che le "frequenze spettrali" (quelle empiriche, quelle osservate) sono diverse da quelle orbitali e non contengono armoniche. Inoltre, esse hanno una loro struttura caratteristica. Si tratta del cosiddetto principio di Rydberg-Ritz (secondo cui la frequenza di ogni riga appare come la differenza di due "termini"), del quale non si vedeva nessuna traccia nelle leggi dell'elettromagnetismo classico.

La soluzione di questa crisi avvenne poi con la creazione della MQ. Dapprima con i prodromi di Bohr (1913), e infine, con la rivoluzione degli anni 1925-1927. Una rivoluzione, in quanto veniva dichiarato ideologicamente che erano banditi concetti classici familiari come quelli di orbite di particelle.

Ma anche qui, in analogia con quanto avvenne con il lavoro FPU in relazione alla prima fase, si ebbe poi una riapertura del problema classico. Un evento paradigmatico (del 2015) fu il calcolo dello spettro dei cristalli ionici, ottenuto senza fare alcun riferimento ad energie quantizzate, e facendo invece riferimento alle traiettorie degli ioni, soluzioni di equazioni di Newton.

Questo risultato fu reso possibile per il fatto che anche il problema degli spettri, come già abbiamo visto per il calore specifico, deve essere riguardato come un problema di meccanica statistica (quindi, dipendente dalla temperatura) che deve essere formulato nell'ambito della teoria della risposta lineare alla Green-Kubo (del 1957). In particolare, anche i processi di emissione e di assorbimento sono fenomeni coinvolgenti sistemi macroscopici di atomi o molecole, e non singoli atomi o molecole, come una lettura ingenua del formalismo quantistico potrebbe far credere. Inoltre le formule di Kubo in nessun modo fanno uso esplicito della quantizzazione dell'energia, e anzi sono espresse nei termini consueti della Meccanica Statistica dei sistemi di particelle, coinvolgendo ancora delle funzioni di autocorrelazione temporale, in questo caso della polarizzazione, espressa in termini di posizioni di particelle (anziché dell'energia del sottosistema di interesse). Queste formule, non coinvolgendo livelli energetici, hanno perfettamente senso anche in ambito classico, e in effetti possono essere agevolmente calcolate.⁴ È molto interessante ricostruire come penoso fu, in ambito quantistico, il

⁴Anzi possono essere calcolate più agevolmente che nel caso quantistico, perché l'evoluzione temporale classica è ben riproducibile con metodi di Dinamica Molecolare (cioè con integrazione numerica delle equazioni di Newton), mentre l'analogo calcolo quantistico, che richiede la soluzione dell'equazione temporale di Schrödinger per tempi lunghi, è in effetti concretamente impraticabile.

passaggio che permette di esprimere lo spettro in termini di posizioni di particelle, quando si parta dalle formule del 1926 che erano espresse in termini di probabilità di transizione tra livelli energetici.⁵

Ma l'aspetto più significativo di questi progressi in ambito classico, che permettono di esprimere lo spettro in termini di posizioni di particelle, è che essi furono possibili soltanto dopo una preliminare ricomprensione dell'interazione radiazione-materia in ambito classico. Tale ricomprensione in effetti era già avvenuta fin dal 1945, con il lavoro di Wheeler e Feynman, che è effettivamente celebre per i nomi egli autori, ma non altrettanto seriamente preso in considerazione nella comunità scientifica. Questo è quasi certamente dovuto al fatto che in tale lavoro un ruolo centrale è svolto dalla celebre "*forza di reazione di radiazione*", che costituisce in qualche modo l'oggetto misterioso di tutta l'elettrodinamica, e fu studiato con grandissima intensità dallo stesso Dirac nel 1938, dieci anni dopo egli aveva creato la QED (elettrodinamica quantistica). In particolare la cosiddetta indentità di Wheeler e Feynman comporta l'eliminazione della crisi dell'instabilità dell'atomo di Rutherford: solo oggetti macroscopici forzati (come le antenne) irradiano, mentre non irraggia un sistema macroscopico, isolato, di cariche. Ci pare che abbis un ruolo simbolico il fatto che la nostra personale comprensione di queste proprietà dell'interazione radiazione-materia in ambito classico ebbe inizio con un lavoro del 2003 nel quale per la prima volta ci capitò di riscoprire l'identità di WF in un problema concreto, venendo così costretti a comprenderne la portata. Il fatto simbolico è che tale lavoro era motivato da una critica al modello di corpo nero di Planck. cui ci aveva condotto uno studio dei suoi lavori originali, illustrati nella prima parte di queste note. Sembra quindi che la storia della fisica, talvolta considerata appannaggio dagli storici, possa svolgere un ruolo essenziale per i fisici.

In questa seconda parte daremo dapprima una illustrazione del calcolo classico dello spettro del Fluoruro di Litio. e poi un richiamo sulla fenomenologia della dispersione della luce e sulla teoria di Drude. Poi verremo alla parte storica, illustrando prima i contributi di Bohr, poi quelli del circolo di Göttingen-Cambridge (Heisenberg, Born, Jordan e Dirac), e infine quelli di Schrödinger. Verremo poi alla ricerca moderna riguardante l'interazione radiazione-materia in ambito classico, con la teoria di WF e la teoria microscopica di Kubo per lo spettro.

⁵Si vedano gli articoli di Gordon ...

Capitolo 7

Le righe spettrali del Fluoruro di Litio nell'infrarosso

In questo Capitolo iniziale proveremo a rispondere alla domanda di come sia possibili ottenere le righe in ambito classico. Faremo in realtà di più, illustrando un lavoro moderno¹ in cui si esibisce un modello microscopico classico che riproduce le righe (infrarosse) effettivamente misurate in un sistema concreto, un cristallo di Fluoruro di Litio. In un certo senso questo lavoro è la controparte del lavoro di Fermi descritto nel Capitolo 1: là si trattava di mettere in luce che la fisica classica poteva essere compatibile con il terzo principio della termodinamica (annullarsi del calore specifico), qui con l'esistenza di uno spettro a righe. La differenza è che l'esistenza dello spettro a righe è stata dimostrata.

In effetti l'esistenza stessa delle righe nello spettro, sembra essere il fenomeno per eccellenza in cui si manifesta la natura quantistica del mondo microfisico: infatti la frequenza delle righe (emesse o assorbite) è data dalla differenza di energia dei livelli, divisa per \hbar . Ma non si può pensare che il sistema passi con continuità da un livello di energia all'altro, pena la comparsa di una banda di emissione invece di una stretta riga. Il sistema deve "scompare" dallo stato con una data energia e "ricomparire" (dopo essere rimasto per un piccolissimo periodo in uno stato di sovrapposizione) in uno stato con energia diversa.

La descrizione classica del processo è ovviamente completamente diversa, ma comunque capace di rendere conto delle righe, con la loro larghezza, a tal punto da essere completamente in accordo con i dati sperimentali. In questo senso abbiamo un parallelo con il lavoro di Fermi: non sappiamo ancora cosa affermi la meccanica classica, se non in pochi casi, come lo spettro dei cristalli ionici. In questi pochi casi, però, la distanza delle previsioni classiche da quelle quantistiche e dai dati sperimentali è minima.

¹F. Gangemi, A. Carati, L. Galgani, R. Gangemi e A. Maiocchi, *Agreement of classical Kubo theory with the infrared dispersion curves $n(\omega)$ of ionic crystals*, Europhys. Lett. **110**, (2015) 47003.

7.1 L'indice di rifrazione secondo la meccanica statistica classica

L'indice di rifrazione (in termini del quale sono espresse le righe spettrali) può essere calcolato a partire dalla dinamica microscopica attraverso il calcolo delle autocorrelazioni temporali di un'opportuna variabile dinamica. In questo il calcolo è molto simile a quello che abbiamo illustrato per il calore specifico. Questo fatto sarà illustrato nel capitolo "Interazione radiazione-materia II". Qui, cominciamo con il ricordare che l'indice di rifrazione è semplicemente la radice quadrata del tensore di permittività dielettrica $\varepsilon = \varepsilon_{ij}(\omega)$, che a sua volta risulta legato al tensore di suscettività dielettrica $\chi_{ij}(\omega)$ dalla relazione

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}(\omega). \quad (7.1.1)$$

Queste relazioni saranno illustrate meglio nel prossimo capitolo. Qui ci basta ricordare che ε è la costante di proporzionalità tra il campo \mathcal{D} di induzione elettrica e il campo elettrico \mathcal{E} , ed è un tensore perché nei mezzi cristallini normalmente \mathcal{E} e \mathcal{D} non sono paralleli.

Ora il tensore $\chi_{ij}(\omega)$ di suscettività dielettrica, è la funzione di risposta di un mezzo ad un campo elettrico esterno. Dunque la teoria della risposta lineare di Green-Kubo permette di calcolarlo tramite l'autocorrelazione di una variabile dinamica microscopica, la polarizzazione $\mathbf{P}(t)$. Per un cristallo ionico, il contributo alla polarizzazione nel range infrarosso proviene essenzialmente dal moto degli ioni carichi, mentre il contributo degli elettroni risulta costante. La polarizzazione dovuta al moto degli ioni si può scrivere come

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h},s} e_s \mathbf{q}_{s,\mathbf{h}}, \quad (7.1.2)$$

dove $\mathbf{q}_{s,\mathbf{h}}$ è lo spostamento dello ione della specie $s = 1, 2$ (avente cioè carica e_s) nella cella \mathbf{h} -esima dalla sua posizione di equilibrio,² e la somma è estesa a tutti gli ioni di un volume V "piccolo" su scala macroscopica (pensiamo ad esempio ad un cubo di lato pari ad 0.1μ). Allora, come vedremo nel Capitolo "Interazione radiazione-materia II", in base la teoria classica il contributo ionico alla suscettibilità si esprime tramite la trasformata di Fourier dell'autocorrelazione della polarizzazione, e precisamente vale la formula

$$\chi_{ij}(\omega) = \beta V \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle P_i(t) \dot{P}_j(0) \rangle dt. \quad (7.1.3)$$

Qui si è introdotto al solito $\beta = 1/k_B T$ come l'inverso della temperatura, mentre k_B è la costante di Boltzmann, e infine abbiamo indicato con $\langle \dots \rangle$ la media di una

²Posizioni di equilibrio che formano un ben determinato reticolo caratteristico di ogni cristallo. Nel caso del Fluoruro di Litio si tratta di un reticolo cubico a facce centrate.

variabile dinamica secondo la distribuzione di Gibbs, esattamente come facemmo nel capitolo sul calore specifico. Come ricordato più sopra il contributo dovuto agli elettroni si riduce invece ad un tensore costante, isotropo nel caso di cristalli aventi la struttura della salgemma, $\chi_{ij} = \chi^{(\infty)}\delta_{ij}$. Il valore della costante $\chi^{(\infty)}$ deve prendersi dalla letteratura.

Quindi il calcolo dell'indice di rifrazione e del coefficiente di assorbimento si riduce, via le equazioni (7.1.3) e (7.1.2), a determinare il moto classico degli ioni. Questo può essere fatto una volta che si definisca un opportuno modello che fornisca le equazioni di moto. Queste ultime possono poi essere integrate ad esempio numericamente per una certo numero di dati iniziali in modo da poter calcolare le medie indicate. Il modello che si adotta è una generalizzazione al caso tridimensionale del modello di Fermi–Pasta–Ulam, che tiene conto delle interazioni elettriche (anche lontane) tra gli ioni.

7.2 Il modello di cristallo

Il cristallo viene modellizzato come un reticolo cubico a facce centrate di $2N$ particelle (gli ioni Fluoro e Litio con le rispettive masse atomiche) racchiuse in una scatola cubica di lato $L = l_0(N/4)^{\frac{1}{3}}$, dove l_0 è la costante del reticolo, cioè la dimensione della cella unitaria.³ Tale valore è stato preso dalla letteratura. Come comunemente si fa negli studi in questo ambito, a partire dai primi lavori di Born, si ammette che gli ioni interagiscano non solo attraverso le forze elettriche mutue (dato che sono carichi), ma anche attraverso un potenziale fenomenologico repulsivo V_{rep} a due corpi di tipo centrale, che sarà specificato meglio in seguito, che tiene implicitamente conto della presenza degli elettroni (si veda sotto). Come è standard in questo tipo di lavori, si impongono condizioni periodiche al bordo, a differenza di quanto avevano fatto Fermi–Pasta–Ulam nel loro lavoro. In tutte le simulazioni numeriche si è preso $2N = 4096$.

Le posizioni di equilibrio $\mathbf{x}_{s,h}$ delle particelle sono quelle ricavate sperimentalmente mediante gli studi di diffrazione dei raggi X.

Per stimare le forze elettriche agenti tra gli ioni, bisogna ricordarsi che questi non sono distribuzioni rigide di carica, ma sono in un certo senso deformabili. Questa porta al fatto che gli ioni possono essere trattati come particelle puntiformi solo se si sostituisce alla carica vera dello ione una opportuna "carica efficace" e_{eff} che differisce caso per caso. In letteratura si trova che, nel caso del Fluoruro di Litio, si deve porre $e_{eff} = 0.81e$, essendo e la carica dell'elettrone. Vi è poi il fatto fondamentale che le forze elettriche sono a lungo raggio d'azione, e questo richiede di adottare uno speciale artificio (detto metodo di risommazione di Ewald) affinché il modello risulti ben definito. Non discutiamo qui questo

³Si ricordi che la cella *primitiva* di un cristallo cubico a facce centrate, non è affatto cubica ma tetraedrica, e che la cella unitaria cubica risulta dall'arrangiamento oppurtono di quattro celle primitive.

punto, rimandando ad un capitolo successivo l'analogo studio nel caso di un ben più semplice modello monodimensionale.

Per quanto riguarda il potenziale repulsivo a corto raggio, esso è dovuto all'azione degli elettroni, ed in linea di principio dovrebbe essere calcolato a partire da un modello più completo che tenga conto anche di questi. Al momento non siamo in grado di fare questo calcolo, e semplicemente lo prendiamo nella forma funzionale seguente, proposta da Born: detta r la distanza tra i due ioni, si prende $V_{rep}(r) = a r^{-p}$, se $r < 5 \text{ \AA}$, nullo altrimenti. I due parametri a e p potrebbero essere determinati in linea di principio dai dati termodinamici disponibili di energia interna e comprimibilità, ma nel lavoro sono determinati a partire dalle costanti elastiche ottenute in un precedente lavoro.⁴ Poichè le costanti elastiche sono legate alle derivate prima e seconda del potenziale fenomenologico V_{rep} calcolate alla distanza di equilibrio, questa informazione, assieme alla richiesta che p sia un intero, ha permesso di determinare i valori $a = 1.25$ (se le distanze sono espresse in Ångstrom) e $p = 6$.

7.3 I risultati delle simulazioni

La formula per la suscettività richiede il calcolo della media canonica della quantità $P_j(t)\dot{P}_k(0)$: in linea di principio ciò potrebbe essere fatto estraendo un gran numero di dati iniziali secondo la distribuzione di Gibbs e poi effettuando una semplice media aritmetica. Dal punto di vista numerico questo è impossibile per un sistema con un numero di particelle così elevato. Nell'articolo si è fatto ricorso ad un metodo ibrido, estraendo un modesto numero di dati iniziali (dieci per la precisione) e sostituendo la media canonica con la media temporale $(1/\tau) \int_0^\tau ds P_j(t+s)\dot{P}_k(s)$ calcolata fino a un fissato tempo τ ulteriormente mediata sui dati iniziali estratti. Si calcola quindi, sempre numericamente, la trasformata di Fourier della polarizzazione, ottenendo infine la suscettività.

I risultati sono riportati nelle figure 7.1 e 7.2: nella prima viene riportata, a tratto continuo, la parte reale della suscettività in funzione della frequenza (espressa in Kaiser⁵), nella seconda, sempre a tratto continuo, la parte immaginaria della suscettività ancora in funzione della frequenza. Come si può vedere dalla figura 7.2, la parte immaginaria presenta un unico picco molto accentuato: come vedremo nel prossimo capitolo, questo vuol dire che il Fluoruro di Litio assorbe, oppure emette, solo le frequenze che appartengono a quella stretto intervallo di frequenze. Dunque, nello spettro è presente una riga di assorbimento o di emissione. Nelle stesse figure sono riportati come circoletti i dati sperimentali.

⁴A. Lerose, A. Sanzeni, A. Carati and L. Galgani, Eur. Phys. J. D **68**, 35 (2014). In questo lavoro viene per la prima volta data una deduzione microscopica per l'esistenza dei cosiddetti *polaritoni*. Tale deduzione viene data in ambito classico. In ambito quantistico tale deduzione è a tutt'oggi mancante.

⁵La frequenza di un Kaiser corrisponde alla frequenza di un'onda luminosa che ha lunghezza d'onda di un cm^{-1} . Questa unità di misura è molto usata dagli spettroscopisti, particolarmente quelli che si occupano di spettroscopia infrarossa.

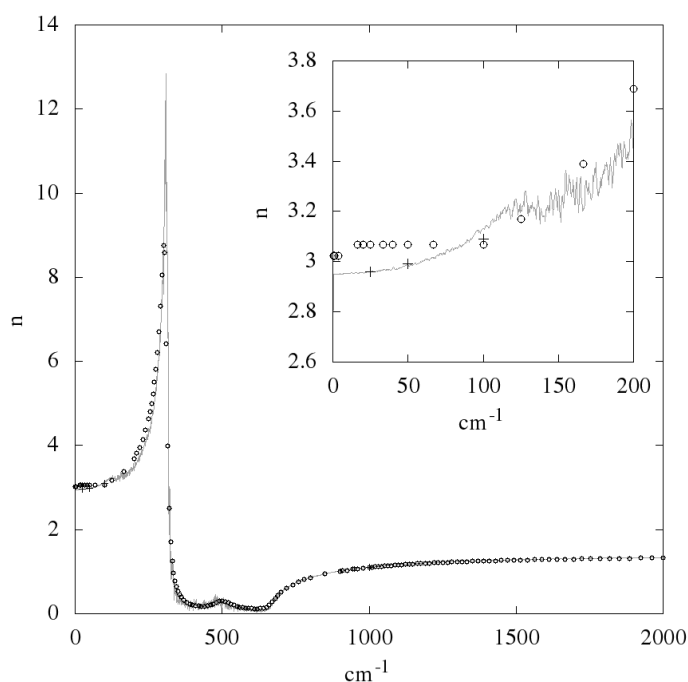


Figura 7.1: Real part of the refractive index versus frequency for a LiF crystal at 300 K. Circles and diamonds are experimental data. Solid line is obtained, through Green-Kubo theory, from MD simulations for the motions of a system of 4096 ions. The inset is a zoom of the leftmost part of the figure.

tali. L'accordo tra teoria ed esperimento è buonissimo. Dunque, i calcoli teorici riescono a riprodurre molto bene la riga caratteristica del Fluoruro di Litio. È pertanto possibile avere uno spettro a righe anche usando moti classici, che non coinvolgono livelli di energia.

Il motivo per cui questo accade sarà discusso nel capitolo "Interazione radiazione-materia II". Qui accenniamo solo al fatto che la presenza di uno spettro a righe è il segno che la dinamica del sistema non è caotica. Vediamo di nuovo giocare in maniera fondamentale le proprietà di tipo ergodico delle soluzioni. Nel caso caotico si ha equipartizione dell'energia e spettro continuo, in contrasto con quello che si osserva. Nel caso ordinato non si ha equipartizione, e si ha spettro a righe. Se si sia nel caso ordinato o no dipende dalla temperatura. Alzando questa, il sistema diventa più caotico e la linea diventa meno evidente, sia nelle simulazioni sia nei dati sperimentali. Notiamo che, a differenza del modello di Fermi-Pasta-Ulam, se si alza troppo la temperatura il nostro cristallo fonde, per cui il comportamento completamente caotico non si riesce mai a raggiungere. Lo studio degli spettri nel caso di basse temperature è stato compiuto nel lavoro

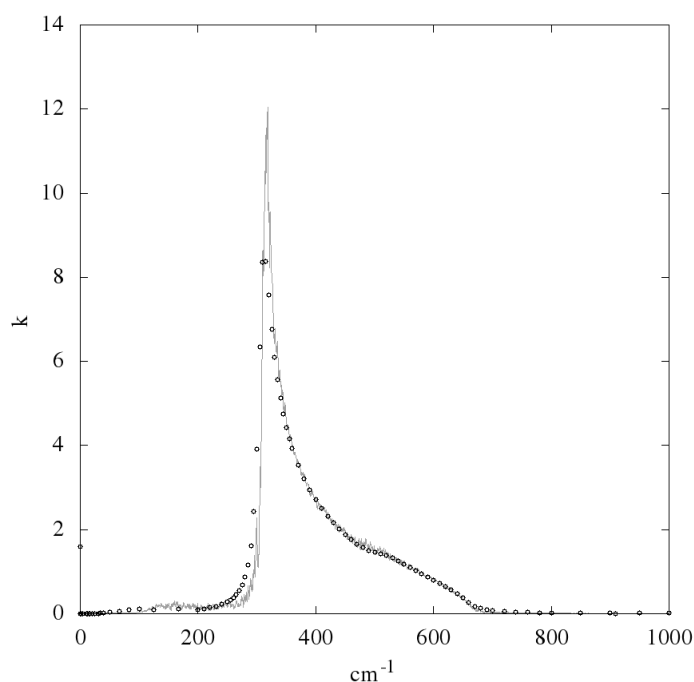


Figura 7.2: Imaginary part of the refractive index versus frequency for a LiF crystal at 300 K. As in figure 7.1, circles are experimental data obtained, through Green-Kubo theory, from MD simulations for the motions of a system of 4096 ions.

citato più avanti, pubblicato sulla rivista *Physica A*.

7.4 NOTA PER GLI AUTORI

IO n questa seconda parte ci occupiamo delfi spettri, che sono il contsto che ha dato origine alla MQ nella sua formulazione attuale, sviluppata nelgil anni 1925–1928. I risulati riportati sopra illustrano come sia apossibile ottenere con caocli classici gli spettri si cristalli nonstante che, come sottolinea Born, cio' non dovrebbe neanche esser concepibile: No energy levels, no lines. Infatti quelli illustrato e' il primo risulato di questo tipo. Come e' pouto accadere questo fatto? Qui volgijamo ricordarlo brevenimente

Capitolo 8

La dispersione della luce, e la teoria classica nel modello di Drude

Uno dei fenomeni più facilmente osservabili che riguardano la propagazione della luce, è il fenomeno della rifrazione, ovvero il brusco cambio della direzione di propagazione che si ha quando la luce passa da un mezzo trasparente ad un altro, come testimonia l'esempio del bastone che appare spezzato quando ne immergiamo in acqua una estremità. Tale fenomeno è ben descritto dalla legge di Snell, ovvero che al variare dell'angolo di incidenza \hat{i} , l'angolo di rifrazione \hat{r} varia in modo tale che il rapporto tra i seni dei due angoli rimanga costante. Ma la legge di Snell dice qualcosa di più: essa infatti permette, come più sotto mostreremo, di individuare nell'ambito dell'ottica una nuova grandezza fisica macroscopica, il cosiddetto indice di rifrazione, caratteristica di ogni corpo, come ad esempio lo è il calore specifico nell'ambito della termodinamica. Verso la fine dell'ottocento, ci si prefisse allora, come nel caso delle grandezze termodinamiche, di spiegare in modo meccanicistico, tramite i metodi della meccanica statistica, l'esistenza stessa di tale grandezza e le sue caratteristiche peculiari che andremo ad illustrare. Ne nacque la teoria di Drude, che nell'insieme riusciva ad inquadrare i fenomeni. In seguito si ebbe poi la crisi dovuta alla scoperta di Rutherford, che condusse alla creazione della MQ.

In questo capitolo descriveremo anzitutto i vari fenomeni associati alla dispersione della luce, e, a grandi linee, la teoria di Drude.

8.1 La legge di Snell e l'indice di rifrazione

Ricordiamo che la legge di Snell dice anzitutto che, dati due mezzi trasparenti A e B , se \hat{i} e \hat{r} indicano rispettivamente l'angolo di incidenza e di rifrazione al

passaggio da A a B , il valore del rapporto

$$K_{AB} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sin \hat{i}}{\sin \hat{r}},$$

a parità delle altre condizioni, dipende solo dalla natura dei due mezzi trasparenti.

La legge di Snell fa inoltre un'ulteriore affermazione importante: se ho tre mezzi trasparenti, A , B e C e se indico con K_{AB} , K_{BC} , K_{CA} i relativi valori dei rapporti dei seni degli angoli quando la luce si propaga rispettivamente da A a B , oppure da B a C , o infine da C ad A , allora questi tre valori non sono indipendenti, ma vale

$$K_{AB}K_{BC} = K_{AC} = \frac{1}{K_{CA}}.$$

Dunque, se fisso una volta per tutte un mezzo A come mezzo campione, e definisco l'indice di rifrazione $n_B \stackrel{\text{def}}{=} K_{AB}$ di ogni altro corpo B , come il valore del rapporto in questione, allora la legge di Snell si scrive al modo usuale: indicato con \hat{i} ed \hat{r} rispettivamente l'angolo di incidenza e di rifrazione al passaggio della luce dal mezzo B al mezzo C , vale

$$\frac{\sin \hat{i}}{\sin \hat{r}} = \frac{n_C}{n_B},$$

ovvero il rapporto del seno dell'angolo di incidenza sul seno dell'angolo di rifrazione è pari all'inverso del rapporto dell'indice di rifrazione dei due mezzi. Ciò si vede subito usando $K_{BC} = K_{BA}K_{AC} = K_{AC}/K_{AB}$. L'insieme dei fatti sperimentali non è in contraddizione con il porre l'indice di rifrazione del vuoto pari ad uno, cioè con lo scegliere come mezzo di riferimento il vuoto, per cui l'indice di rifrazione di un corpo resta (in principio) assegnato dall'osservazione di come vari la direzione di propagazione della luce, nel passaggio dal vuoto al corpo.

Dispersione della luce

Un secondo fenomeno (nella sua forma di arcobaleno, tra i più spettacolari della Natura) legato alla rifrazione, si può riassumere affermando che il valore dell'indice di rifrazione dipende dal colore.

L'esperienza mostra che se un fascetto ben collimato di luce che appare bianca ai nostri occhi, incide sulla faccia di un prisma (diciamo a base triangolare, vedi figura 8.1), esso si rifrangerà in una striscia multicolore, il cosiddetto spettro, passando dal rosso ad una estremità della striscia (il colore meno deviato) al violetto all'estremità opposta. Ciò vuol dire che non si può definire con precisione l'indice di rifrazione per la luce bianca, perché i raggi rifratti non sono più paralleli, e dunque l'angolo di rifrazione non è ben definito.

Viceversa, se si prende un fascetto stretto di luce dopo che ha subito la rifrazione, e dunque di un colore ben preciso, e lo si rifrange in un secondo prisma,

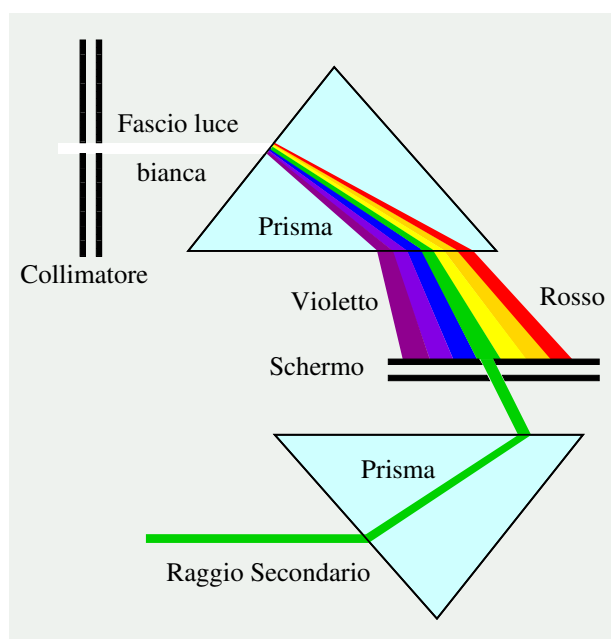


Figura 8.1: Dispersione della luce bianca da parte di un prisma.

questo fascetto rimarrà ben collimato e del medesimo colore che aveva prima della rifrazione. Dunque, per ognuno dei colori l'angolo di rifrazione è definito, e di conseguenza risulta ben definito l'indice di rifrazione.

D'altra parte il colore non risulta essere una grandezza fisica,¹ e dunque nasce il problema di capire da quale grandezza dipenda l'indice di rifrazione n . Come vedremo fra poco, questo fu compreso quando si affermò la teoria ondulatoria della luce.

Tra le altre cose, l'esperimento del prisma permette di capire che la luce bianca contiene dei raggi "invisibili" ai nostri occhi. Sappiamo infatti che un fascio di luce molto intensa (ottenuta ad esempio concentrando con una lente la luce solare) scalda lo schermo su cui incide, a tal punto che può essere persino usata per incendiare i materiali facilmente infiammabili. Se facciamo rifrangere questa luce su di un prisma, risulterà scaldata non solo la zona di schermo illuminata su cui si forma lo spettro, ma anche le zone buie adiacenti a questo: si prova così l'esistenza dei raggi infrarossi e dei raggi ultravioletti. I primi sono quelli che vengono deviati meno dei raggi di colore rosso (zona adiacente alla parte rossa dello spettro), e venivano anche chiamati nell'ottocento raggi caloriferi ("heath radiation" in inglese), i secondi sono quelli che vengono deviati più dei raggi di colore viola (zona buia adiacente alla parte viola dello spettro).

¹Polemica di Goethe contro l'ottica Newtoniana. Ricordare che Heisenberg e Helmholtz si dichiaravano ammiratori di Goethe.

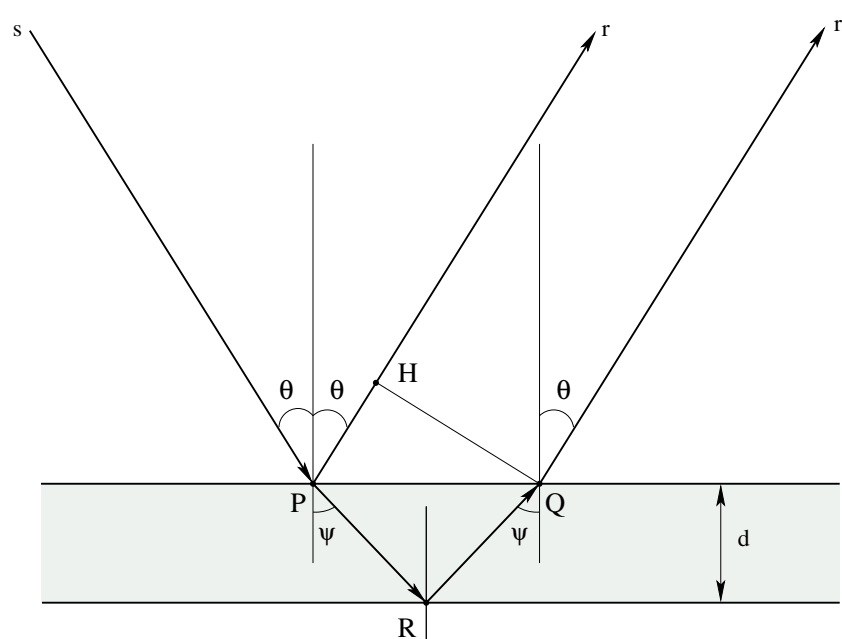


Figura 8.2: Rifrazione della luce da un film sottile.

La natura della luce: teoria ondulatoria *vs* teoria corpuscolare

Il fenomeno della rifrazione è stato molto importante anche per decidere della natura della luce, ovvero se esso sia un fenomeno di propagazione ondosa, analogo alla propagazione del suono, oppure di natura corpuscolare. Infatti, nel caso di propagazione ondosa, per rendere conto dei dati sperimentali è necessario ammettere che la luce si propaghi con velocità minore nei mezzi materiali rispetto alla velocità di propagazione nel vuoto, mentre l'ipotesi corpuscolare richiede l'opposto. Quando, nella seconda metà dell'ottocento, si riuscirono a realizzare esperimenti atti a misurare la velocità della luce in laboratorio (a differenza delle misure di tipo astronomico dei secoli precedenti), si poté constatare come la velocità della luce fosse minore nei mezzi materiali, e dunque la teoria corpuscolare tramontò. Inoltre si verificò un buon accordo tra il valore dell'indice di rifrazione e l'inverso della velocità di propagazione che la teoria ondulatoria richiedeva.

La teoria ondulatoria implica inoltre che ad ogni colore dello spettro sia associata una ben precisa lunghezza d'onda. Il fenomeno più semplice che permette di capire questa associazione, è il fenomeno dell'iridescenza delle bolle di sapone, oppure di un velo d'olio che galleggia sulla superficie dell'acqua. Si tratta della cosiddetta "interferenza di film sottili". Con riferimento alla figura 8.2, quando un raggio di luce incide sulla superficie di separazione di due mezzi, parte si riflette, e parte si rifrange. Se ho un film sottile di un materiale che separa

due altri mezzi, un raggio che incida su di esso genera due raggi riflessi (indicati con r ed r' in figura) paralleli, per la successiva riflessione dalle due superficie del film. Se i due raggi sono successivamente portati, ad esempio dall'apparato ottico del nostro occhio, sul medesimo punto della retina essi interferiranno: si avrà massima intensità quando la differenza di cammino sarà pari ad un numero intero di lunghezza d'onda, minima intensità quando la differenza di cammino sarà un numero semiintero di lunghezze d'onda. Un semplice calcolo² mostra che lo sfasamento è dato da $2\pi d \cos \psi / \lambda'$, dove d è lo spessore del film (che deve essere confrontabile con la lunghezza d'onda perché il fenomeno sia osservabile), ψ l'angolo di rifrazione, e λ' la lunghezza d'onda della luce nel film.

Quindi la componente della luce di lunghezza d'onda λ ha interferenza costruttiva per un angolo di riflessione ϑ per cui risulta³ $\cos \psi = \lambda' / d$ e quindi questa componente risulterà, a tale angolo di riflessione, avere una visibilità maggiore rispetto alle altre (alcune componenti sono addirittura soppresse dell'interferenza distruttiva).

Ora il fenomeno dell'iridescenza consiste appunto nel fatto che al variare dell'angolo di osservazione la luce riflessa cambia colore, acquistando via via tutte le tonalità dell'arcobaleno: questo si interpreta dicendo che la componente di una certa lunghezza d'onda (quella che per quell'angolo di riflessione subisce l'interferenza costruttiva), stimola nel nostro occhio la sensazione di un ben preciso colore. In questo modo si riesce ad associare univocamente ad un determinato colore spettrale, una ben fissata lunghezza d'onda.

Allora la dipendenza dell'indice di rifrazione dal colore si può riformulare, nell'ambito della teoria ondulatoria della luce, come dipendenza dell'indice di rifrazione dalla lunghezza d'onda λ della luce che si rifrange. Meglio ancora, dato che, a differenza della lunghezza d'onda, la frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$ della radiazione non dipende dal mezzo in cui essa si propaga, si preferisce esprimere l'indice di rifrazione n come funzione di ω , cioè si pone

$$n = n(\omega).$$

Come abbiamo già ricordato, sperimentalmente si avevano indicazioni che dovesse valere la legge

$$n(\omega) = \frac{c}{v(\omega)},$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto e $v(\omega)$ la velocità della luce di frequenza ω nel mezzo. Mostriamo fra poco che questa relazione sarà confermata dalla teoria elettromagnetica della luce, la quale fornirà direttamente anche la legge di Snell.

²Sempre riferendosi alla figura 8.2, lo sfasamento dai raggi r ed r' sarà dato da $2\pi[(\overline{PR} + \overline{RQ})/\lambda' - \overline{PH}/\lambda]$, essendo $\lambda' = \lambda/n$ la lunghezza d'onda della luce nel film. Ora vale $\overline{PR} + \overline{RQ} = 2d / \cos \psi$, mentre si ha $\overline{RH} = \overline{PQ} \sin \vartheta$, dove vale $\overline{PQ} = 2d \tan \psi$. Infine, usando la legge di Snell $\sin \vartheta = n \sin \psi$, troviamo il risultato enunciato nel testo.

³Gli angoli per cui lo sfasamento risulta un multiplo di 2π risultano generalmente inosservabili.

L'assorbimento della luce

Se la luce incontra un mezzo trasparente, non solo si rifrange, ma viene anche assorbita, nel senso che man mano che essa si propaga nel mezzo la sua intensità diminuisce. I lettori non sono probabilmente familiari con questo fenomeno, che può essere sperimentato di persona solo da subacquei professionisti che si immergano a grande profondità. I subacquei sperimentano anche che l'assorbimento è selettivo, nel senso che, immergendosi in profondità, già ad una profondità di pochi metri sparisce il colore rosso, poi, ad una profondità di poco maggiore, il giallo, e via via, andando sempre più in profondità, spariscono tutti i colori dello spettro.

Il fenomeno dell'assorbimento non si ha solo nell'acqua, ma è universale per tutte le sostanze trasparenti: l'intensità I del fascio dopo che ha attraversato uno strato di sostanza di spessore L , segue la semplice legge esponenziale

$$I = I_0 e^{-\alpha L},$$

dove I_0 è l'intensità della luce incidente, ed α è il cosiddetto coefficiente di attenuazione. Questo coefficiente è caratteristico di ogni sostanza, ed in generale è una funzione della lunghezza d'onda (colore) della luce. Ad esempio, nel caso dell'acqua, esso diminuisce passando dal rosso al violetto. Ora il coefficiente di attenuazione è una quantità dimensionale (ha le dimensioni dell'inverso di una lunghezza), e si preferisce introdurre una quantità adimensionale, il cosiddetto *coefficiente di estinzione* k , tramite la relazione

$$\alpha = \frac{2k}{\lambda}.$$

Il comportamento ottico macroscopico dei corpi è completamente determinato una volta che si conosca la coppia di funzioni $k(\omega)$ e $n(\omega)$, cioè l'indice di rifrazione ed il coefficiente di estinzione. La teoria ondulatoria della luce richiede che n e k formino un'unica quantità complessa

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega),$$

il cosiddetto *indice di rifrazione complesso*, come meglio vedremo più sotto quando ricorderemo la teoria elettromagnetica della luce.

Le funzioni n e k non sono indipendenti, ma sono legate dalle relazioni di Kramers-Kronig che, in linea di principio, permettono di determinare una delle due funzioni quando sia nota l'altra. Infatti le relazioni di Kramers-Kronig si scrivono nella forma

$$k(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Omega \frac{n(\Omega)}{\Omega - \omega}, \quad n(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Omega \frac{k(\Omega)}{\omega - \Omega},$$

e dunque, per integrazione, conoscendo una funzione, si ottiene il valore dell'altra. Queste relazioni sono da una parte ben verificate sperimentalmente, ma

dall'altra hanno assunto un significato più ampio. Spesso infatti, le relazioni di Kramers–Kronig vengono intese come espressioni di una proprietà di causalità che esiste in natura. Per una deduzione di tali relazioni in ambito classico ed una breve discussione, si rimanda ad un successivo Capitolo.

Quindi, in definitiva, abbiamo illustrato come l'indice di rifrazione $n(\omega)$ sia una funzione caratteristica di ogni corpo, a tal punto che le misure spettroscopiche, misure intese cioè a determinare $n(\omega)$ e $k(\omega)$, sono universalmente usate per identificare le sostanze, nei più svariati ambiti scientifici e tecnologici. L'utilizzo in questo senso, è molto facilitato dalla forma peculiare di queste funzioni, che presentano una serie caratteristica di massimi molto pronunciati, detti *picchi di assorbimento*, in corrispondenza di una certa sequenza di frequenze ω_j . Questa sequenza, che può anche essere molto complicata, è però caratteristica di ogni sostanza, che quindi può essere individuata mediante pure misure ottiche di assorbimento e/o riflessione.⁴ Questo fenomeno fu scoperto inizialmente da Fraunhofer, e studiato successivamente da altri, in particolare da Kirchhoff e Bunsen. L'importanza storica di questi studi per la nascita della meccanica quantistica, particolarmente quello del coefficiente di estinzione dei gas, è difficilmente sottovalutabile, perché è da essi che nacque tutta la problematica delle righe come ora illustreremo.

Le righe di Fraunhofer

Fraunhofer fu il primo sperimentatore che riuscì a costruire strumenti ottici di tale qualità e precisione, da permettergli di accorgersi che lo spettro della luce solare non rappresenta un continuo di colori, ma è interrotto da un certo numero di strettissime bande scure, che in onore dello scopritore vengono oggi chiamate righe di Fraunhofer. Fu poi capito, soprattutto ad opera di Kirchhoff, che queste bande scure sono dovute all'assorbimento dei gas presenti nell'atmosfera del sole. Ma Fraunhofer stesso fece l'interessantissima scoperta che, se guardo lo spettro della luce emessa da una sorgente terrestre,⁵ essa contiene delle righe brillanti di colore ben definito, che risaltano sul fondo continuo colorato. Queste righe non vengono ulteriormente disperse, se le faccio passare attraverso un secondo prisma: esse formano dunque dei fasci omogenei. Fraunhofer osservò che alcune di queste righe brillanti coincidono con alcune delle righe scure che egli aveva osservato nello spettro solare. Piano piano ci si rese conto che una sostanza, oltre ad assorbire della luce incidente su di essa, può anche emetterne, se ad esempio è riscaldata: la sostanza presenta dunque uno spettro di emissione (come quello del corpo nero discusso nella prima parte di queste note) oltre che uno spettro

⁴Non abbiamo qui il tempo di illustrare come le funzioni $n(\omega)$ e $k(\omega)$ determinino anche la riflettività di una sostanza. Vedi per esempio il Born e Wolf

⁵Sperimentalmente focalizzo la luce emessa dalla sorgente in modo da ottenere, tramite una strettissima fessura, un fascetto di raggi paralleli, e li faccio rifrangere su di un prisma. Quello che ottengo, fatto che meravigliò molto Fraunhofer, è che anche se la luce ha un colore ben determinato la luce rifratta comunque forma una striscia colorata, cioè la luce della fiamma è composta.

di assorbimento. La conclusione di Kirchhoff fu che lo spettro di emissione è identico allo spettro di assorbimento. Dove il secondo spettro presenta il massimo di assorbimento (riga nera su di uno sfondo brillante), il primo presenterà un massimo nell'emissione (riga brillante su sfondo debole). Dunque lo spettro (cioè, lo ricordo, le funzioni $n(\omega)$ e $k(\omega)$) può essere studiato indifferentemente in emissione o in assorbimento.

Dal punto di vista atomistico, la spiegazione più semplice che si può dare a questo fenomeno, è che le leggi microscopiche siano invarianti per inversione temporale: questo sarà discusso in seguito. Nelle prossime sezioni ricorderemo invece in che modo il programma atomistico di fine ottocento, i cui più importanti esponenti nell'ambito dell'ottica furono forse Lorentz e Drude, si propose di determinare $n(\omega)$ per ogni sostanza, a partire dalla dinamica microscopica delle molecole che la compongono. L'importanza di tale teoria, formulata nel modo più completo da Drude nel suo trattato sull'ottica, fu decisiva per la nascita della meccanica quantistica.

8.2 La teoria elettromagnetica della luce

Premettiamo ora una breve sintesi della teoria elettromagnetica della luce, perché il lavoro di Drude parte dall'assunto che i fenomeni ottici siano dovuti semplicemente alla propagazione di onde elettromagnetiche di elevatissima frequenza (circa 10^{15} Hz), emesse dai costituenti elementari atomici della materia (in particolare dagli elettroni presenti negli atomi e nelle molecole). Come in tutti i manuali classici (tipicamente Landau e Lifshitz) usiamo il sistema di unità cgs.

Le equazioni di Maxwell nei mezzi omogenei

Come è noto, l'elettromagnetismo macroscopico è caratterizzato da quattro campi: il campo elettrico \mathcal{E} , il campo di induzione magnetica \mathcal{B} , il campo di induzione elettrica \mathcal{D} ed il campo magnetico \mathcal{H} . I secondi due sono definiti come $\mathcal{D} = \mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}$ e $\mathcal{H} = \mathcal{B} - 4\pi\mathcal{M}$, dove i vettori polarizzazione \mathcal{P} e magnetizzazione \mathcal{M} sono in qualche modo la "risposta" di un mezzo materiale alla presenza di un campo elettrico o magnetico.⁶

⁶In tutta la letteratura non si osserva un accordo sul problema di quale tra i due campi magnetici \mathcal{H} e \mathcal{B} debba essere considerato come fondamentale. Per esempio Lifshitz, nel libro *Electrodynamics of continuous media* prende \mathcal{H} (che egli denota con h) come fondamentale. ma poi come campo macroscopico definisce ovviamente il valor medio di h , e tuttavia lo indica con il nome di B (formula (29.2), pag. 105). Sommerfeld invece dice che i campi fondamentali sono E e B , mentre quelli macroscopici sono D ed H , che è la scelta più semplice in relatività. Curioso è quanto scrive Pauli nel suo libro sulla teoria della relatività (pag. 79 della traduzione inglese). Infatti egli dice: "We therefore consider the surface tensor to be the natural representation of the electromagnetic field, and the dual tensor to be an artificiality. Minkowski uses both conventions for writing down the field equations. The former ... has later tended to be forgotten and Sommerfeld does not mention it." La ragione di ciò, è l'osservazione dovuta a Faraday che ricorderemo poco più sotto, ovvero che, oltre alle cariche e alle correnti "libere", in presenza di campi elettrici o magnetici esterni si hanno

Denotando con ρ e \mathbf{j} le densità di carica e di corrente libere, le equazioni di Maxwell si scrivono allora nella forma

$$\mathbf{rot} \mathcal{H} - \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{D} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (8.2.1)$$

$$\mathbf{rot} \mathcal{E} + \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{B} = 0 \quad (8.2.2)$$

che sono supplementate dalle equazioni scalari

$$\mathbf{div} \mathcal{D} = 4\pi\rho \quad (8.2.3)$$

$$\mathbf{div} \mathcal{B} = 0. \quad (8.2.4)$$

Nel caso in cui vi siano delle superfici di discontinuità (come nel caso dell'interfaccia di due corpi distinti), si devono aggiungere le condizioni al bordo, e cioè che le componenti normali di \mathcal{B} e di \mathcal{D} sono continue, mentre sono continue quelle tangenti di \mathcal{E} e \mathcal{H} . Questo fatto è fondamentale per spiegare le leggi della riflessione e della rifrazione della luce.

Come si pervenga a dedurre le equazioni di Maxwell su basi microscopiche mediante procedimenti di media spaziale e medie di tipo meccanico-statistico nello spazio delle fasi, verrà illustrato nell'ultimo capitolo di questa seconda parte.

La polarizzazione e la magnetizzazione nei mezzi dielettrici

La necessità di introdurre la polarizzazione e la magnetizzazione, e quindi i campi \mathcal{D} e \mathcal{H} si può spiegare in questo modo. Innanzitutto i campi \mathcal{E} e \mathcal{B} possono essere definiti a partire dalla forza di Lorentz che si esercita su di un corpo di prova carico,⁷ e quindi possono essere misurati direttamente (almeno in linea di principio). I fenomeni elettromagnetici in termini dei campi \mathcal{E} e \mathcal{B} possono essere compendati in quattro leggi che esprimono quattro fenomeni basilari: 1) la legge di Gauss,⁸ cioè che il flusso del campo elettrico attraverso una superficie chiusa non dipende dalla superficie, ma solo dalla carica totale che vi è racchiusa; 2) i poli magnetici non sono mai isolati, ma si ritrovano sempre a coppie di segno opposto tra di loro in modo che il flusso attraverso una superficie chiusa sia sempre nullo; 3) la legge di Neumann-Lenz, ovvero che la forza elettromotrice indotta in un circuito è pari (a meno del segno) alla variazione del flusso concatenato al circuito; 4) la cosiddetta legge di Ampère, ovvero che la circuitazione del campo magnetico lungo una curva chiusa concatenata ad una

nella materia anche cariche e correnti "di induzione". Tuttavia Maxwell pervenne ad ottenere delle equazioni in cui le sorgenti sono soltanto le cariche e le correnti libere. Comunque, nelle presenti note ci occuperemo sostanzialmente dei fenomeni elettrici e non di quelli magnetici.

⁷Storicamente il campo magnetico fu definito mediante la forza che si esercita tra le calamite

⁸NOTA PER GLI AUTORI. Credo che la (8.2.5) sperimentalmente affermi il fatto che un conduttore cavo schermi completamente il campo nel senso precisato da Maxwell all'inizio del trattato.

corrente non dipende dalla linea, ma solo dalla corrente totale. Pertanto le leggi dell'elettromagnetismo possono essere scritte in forma differenziale nel modo seguente:

$$\operatorname{div} \mathcal{E} = 4\pi\rho_{tot} \quad (8.2.5)$$

$$\operatorname{div} \mathcal{B} = 0, \quad (8.2.6)$$

$$\operatorname{rot} \mathcal{E} + \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{B} = 0 \quad (8.2.7)$$

$$\operatorname{rot} \mathcal{B} - \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{E} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{tot} \quad (8.2.8)$$

Il termine $\partial_t \mathcal{E}$, detto corrente di spostamento, che compare nella legge di Ampère è davvero fondamentale perché conduce a prevedere l'esistenza delle onde elettromagnetiche ed è alla base della teoria elettromagnetica della luce. Tale termine fu aggiunto da Maxwell alla legge originale di Ampère, in modo che questa risulti compatibile con l'equazione di continuità per la carica

$$\partial_t \rho_{tot} + \operatorname{div} \mathbf{j}_{tot} = 0$$

(come subito segue dalla prima equazione e dalla quarta).

Il passo successivo consiste nel rendersi conto che esistono due tipi di cariche che contribuiscono alla ρ_{tot} . La prima è la cosiddetta *carica libera*, la cui densità abbiamo denotato semplicemente con ρ , ed è quella che fluisce nei conduttori, e può essere posta su di un corpo rendendolo carico. Il metodo più semplice ed antico consiste nello strofinare il corpo (tenendolo isolato se è un conduttore) con un corpo isolante, la cosiddetta triboelettricità: ad esempio, se ci si pettina in giornate molto secche con un pettine di celluloidi, i capelli tendono a "sparare"; ancora, si possono provocare delle belle scintille (visibili al buio) strisciando un indumento sintetico sopra un altro. Oppure, il gioco preferito degli studenti annoiati, strofinando la penna (di plastica) sopra un indumento di lana, si attirano piccoli pezzetti di carta che rimangono appesi alla penna come per magia. Una serie di esperimenti permette di concludere che questa elettricità soddisfa ad un legge di conservazione, la cui relativa corrente abbiamo denotato con \mathbf{j} , ed è attualmente spiegata mediante il passaggio di elettroni (in alcuni fenomeni, specialmente quelli che coinvolgono le soluzioni, anche ioni) da un corpo all'altro.

Vi è poi un altro tipo di carica, la cosiddetta *carica di polarizzazione* con densità denotata ρ_{pol} , introdotta da Faraday, che non è libera, nel senso che non circola nei conduttori e non può essere trasferita da un corpo all'altro. Il fenomeno che ne mostra più chiaramente l'esistenza (o almeno la necessità di introdurla), si ha quando si introduce un dielettrico tra le armature di un condensatore carico: si vede allora che la differenza di potenziale tra le armature diminuisce, cioè il campo elettrico all'interno di esso è variato. In particolare, la componente normale alle armature è diminuita. Ora, poiché le armature sono isolate, la carica

su di esse non è cambiata, e dunque, in analogia con l'introduzione della reazione vincolare nel caso dei corpi vincolati in meccanica, o si ammette che sia nata una nuova distribuzione di carica aggiuntiva, la ρ_{pol} appunto, oppure la legge di Gauss (l'equazione (8.2.5)) cade in difetto.⁹ Faraday la chiamò carica di polarizzazione per l'analogia con i poli dei magneti, in quanto, nonostante numerosi esperimenti, non riuscì mai, come per i poli magnetici, ad ottenere un dielettrico con carica totale non nulla. Espresse anche la convinzione, ripresa ed estesa al caso non statico da Maxwell, che dovesse valere una legge di conservazione anche per questa carica. Ora, se chiamiamo $\partial_t \mathcal{P}$ la relativa densità di corrente, e se ammettiamo che il dielettrico sia scarico quando il campo elettrico è nullo,¹⁰ l'equazione di continuità fornisce subito

$$\rho_{pol} = -\operatorname{div} \mathcal{P} .$$

La conservazione della carica totale si legge dunque ora come

$$\operatorname{div}(\mathbf{j}_{tot} - \mathbf{j} - \partial_t \mathcal{P}) = 0 ,$$

cioè come l'esistenza di un vettore \mathcal{M} (il vettore magnetizzazione) tale che

$$\mathbf{j}_{tot} = \mathbf{j} + \partial_t \mathcal{P} + \operatorname{rot} \mathcal{M} .$$

La necessità di introdurre una corrente aggiuntiva $\operatorname{rot} \mathcal{M}$ sorge quando si scopre che il campo magnetico prodotto da un'elettrocalamita (cioè da una serie di spire di filo conduttore avvolto su di un supporto), a parità di corrente dipende dal materiale con cui è costituito il nucleo della stessa: se il nucleo è di ferro dolce il campo magnetico può essere migliaia di volta superiore a quello prodotto da un eguale avvolgimento di filo in aria. In questo caso, la parte preponderante della corrente è dovuta al termine $\operatorname{rot} \mathcal{M}$.

In definitiva, definendo come già detto i campi $\mathcal{D} = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}$ e $\mathcal{H} = \mathcal{B} - 4\pi \mathcal{M}$, le equazioni di Maxwell si riducono alla forma (8.2.1)–(8.2.4) ricordata all'inizio di questa sezione.

La dispersione delle onde elettromagnetiche nei mezzi: identificazione dell'indice di rifrazione

Nel caso dell'ottica, cioè della propagazione del campo elettromagnetico in un dielettrico, si assume che sia ρ che \mathbf{j} siano nulli. In questo caso nelle 8 equazioni

⁹Infatti si prenda una superficie chiusa che racchiuda una sola armatura del condensatore. Poiché all'esterno del condensatore il campo è pressoché nullo, il flusso è dovuto a quella parte di superficie interna al condensatore. All'introduzione del dielettrico, a causa della diminuzione della componente normale del campo, il flusso diminuisce. Dunque se ne deve dedurre che sia nata una certa distribuzione di carica di segno opposto rispetto a quella presente sull'armatura del condensatore.

¹⁰Ma non per tutti i dielettrici è così. Per i cristalli ferroelettrici si deve ammettere che esista una polarizzazione non nulla anche nel caso di campo esterno nullo

di Maxwell (2 vettoriali e 2 scalari) le uniche incognite sono i 4 campi (dunque 12 incognite). In effetti però, la coppia di equazioni scalari descrive dei vincoli. Infatti, si mostra immediatamente che, se esse sono soddisfatte al tempo iniziale, allora in virtù delle rimanenti equazioni esse sono soddisfatte a tutti i tempi. Dunque si hanno infine 2 equazioni vettoriali in 4 incognite vettoriali. Affinché il sistema sia determinato bisogna aggiungere le cosiddette *relazioni costitutive*, che legano i vari campi tra loro. In ottica si assume che il legame sia di tipo lineare,¹¹ cioè nella forma¹²

$$\mathcal{D} = \varepsilon \mathcal{E}, \quad \mathcal{B} = \mu \mathcal{H},$$

o meglio ancora che queste relazioni valgano frequenza per frequenza, cioè si abbia

$$\tilde{\mathcal{D}}(\mathbf{x}, \omega) = \varepsilon(\omega) \tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{x}, \omega), \quad \tilde{\mathcal{B}}(\mathbf{x}, \omega) = \mu(\omega) \tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{x}, \omega),$$

dove, $\tilde{\mathcal{E}}$, $\tilde{\mathcal{D}}$, $\tilde{\mathcal{B}}$ e $\tilde{\mathcal{H}}$, son le trasformate di Fourier temporali dei relativi campi (più semplicemente, si può anche introdurre l'Ansatz $\mathcal{E} = \tilde{\mathcal{E}} \exp(i\omega t)$, ...), mentre $\varepsilon(\omega)$ ed $\mu(\omega)$ sono rispettivamente la suscettività dielettrica e quella magnetica.

Consideriamo il caso più semplice, quello del *sistema omogeneo*, in cui $\mu(\omega)$ ed $\varepsilon(\omega)$ sono indipendenti da \mathbf{x} . Allora le equazioni di Maxwell comportano analoghe equazioni per le componenti di Fourier relative ad ogni fissato ω , considerato come parametro, precisamente

$$\mathbf{rot} \tilde{\mathcal{H}} - \frac{i\omega\varepsilon(\omega)}{c} \tilde{\mathcal{E}} = 0 \quad (8.2.9)$$

$$\mathbf{rot} \tilde{\mathcal{E}} + \frac{i\omega\mu(\omega)}{c} \tilde{\mathcal{H}} = 0, \quad (8.2.10)$$

congiunte con le equazioni

$$\mathbf{div} \tilde{\mathcal{E}} = 0, \quad \mathbf{div} \tilde{\mathcal{H}} = 0. \quad (8.2.11)$$

Vogliamo ora dedurre, dalle due equazioni vettoriali accoppiate (8.2.9) e (8.2.10), due equazioni disaccoppiate. A tal fine si procede esattamente come nel caso familiare, quando si ottiene l'equazione di d'Alembert per i campi \mathcal{E} , \mathcal{D} , prendendo il rotore di una equazione e sostituendovi l'altra. In tal modo, nel caso presente si ottiene (ricordando $\mathbf{rot} \mathbf{rot} = \mathbf{grad} \mathbf{div} - \Delta$)

$$\Delta \tilde{\mathcal{H}} + \frac{\omega^2}{v^2(\omega)} \tilde{\mathcal{H}} = 0, \quad \Delta \tilde{\mathcal{E}} + \frac{\omega^2}{v^2(\omega)} \tilde{\mathcal{E}} = 0, \quad (8.2.12)$$

¹¹Stiamo parlando degli esperimenti di ottica di fine ottocento, quando non erano stati ancora inventati i laser. Con i laser l'intensità dei campi può essere così alta da rendere importanti le correzioni non lineari.

¹²Per i mezzi isotropi le relazioni sono determinate da due sole costanti. Per i cristalli, in generale, le relazioni sono di tipo tensoriale. Questo è necessario per descrivere quei fenomeni di birifrangenza e polarizzazione che tanta parte hanno avuto nello sviluppo dell'ottica.

dove $v(\omega)$ è una velocità (detta velocità di fase, si veda sotto) data da

$$v(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}}. \quad (8.2.13)$$

Dunque abbiamo mostrato che ogni componente di Fourier dei campi soddisfa una medesima equazione (detta equazione di Helmholtz) con una sua caratteristica velocità di fase $v(\omega)$ data dalla (8.2.12). Poiché (come abbiamo ricordato) l'indice di rifrazione può essere definito da $n(\omega) = c/v(\omega)$, allora dalla (8.2.12) si ha la identificazione dell'indice di rifrazione

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}.$$

Si noti, di passaggio, come le equazioni di Maxwell diventino, per le trasformate di Fourier rispetto al tempo, delle equazioni *complesse*, ovvero le (8.2.9) e (8.2.10).¹³

Nel caso del campo elettromagnetico la velocità di fase ha la forma caratteristica (8.2.13). Ma ogni fenomeno dispersivo sarà caratterizzato da una sua propria forma della velocità di fase. Nel caso della meccanica ondulatoria la velocità di fase sarà quella di de Broglie–Schrödinger, e l'equazione di Helmholtz si ridurrà all'equazione agli autovalori dell'hamiltoniana, chiamata originariamente con il nome di equazione agli stati stazionari di Schrödinger.

Soluzioni in onde piane dell'equazione dell'ottica

Le soluzioni più semplici sono quelle che si ottengono considerando un mezzo omogeneo infinito: sono le onde piane. Se cerco una soluzione delle equazioni (8.2.12) nella forma $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$, sostituendo trovo che \mathbf{k} deve soddisfare la relazione

$$|\mathbf{k}(\omega)| = \frac{\omega}{v(\omega)},$$

che mi dice appunto che le onde piane si propagano con velocità $v(\omega)$.¹⁴ Recuperiamo quindi il primo fenomeno dell'ottica, cioè che la luce si propaga in

¹³In effetti, nella moderna visione geometrica dei sistemi dinamici questo fatto viene piuttosto ricondotto alla struttura simplettica delle equazioni di Maxwell. La struttura simplettica era familiare nella teoria dei sistemi hamiltoniani, nei quali il ruolo del numero immaginario $i = \sqrt{-1}$ è svolto dalla matrice simplettica E , che ha la proprietà $E^2 = -I$, dove I è la matrice identità. Ad esempio, nel caso dell'oscillatore armonico (con $m = 1$, $\omega = 1$), passando alla variabile complessa $z = p + iq$ si trova immediatamente che l'equazione di moto $\ddot{q} = -q$ si trasforma nell'equazione $\dot{z} = iz$.

¹⁴Questo è immediato da verificare se prendo \mathbf{k} diretto come un asse, l'asse x per esempio. Allora le soluzioni sono del tipo $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp i|\mathbf{k}|(vt - x)$ che mostra appunto la propagazione con velocità v . Se la direzione di \mathbf{k} è generica, bisogna considerare il piano $\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = \text{cost}$ a fase costante. La velocità dell'onda è la velocità con cui si sposta tale piano, cioè ciascun punto fissato di tale piano. La velocità $\dot{\mathbf{x}}$ di questi sarà lungo la perpendicolare al piano, cioè parallela a \mathbf{k} . Derivando l'equazione del piano trovo $\omega - \mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{x}} = 0$, cioè $\omega - |\mathbf{k}||\dot{\mathbf{x}}| = 0$ per il parallelismo di $\dot{\mathbf{x}}$ e \mathbf{k} . Sostituendo il valore trovato per $|\mathbf{k}|$, troviamo infine $|\dot{\mathbf{x}}| = v(\omega)$, cioè trovo che la velocità del piano (in modulo) è proprio eguale alla velocità di fase.

maniera diversa nei differenti mezzi. Inoltre abbiamo già dato l'identificazione dell'indice di rifrazione $n(\omega)$ con la quantità $\sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}$, poiché esso risulta essere il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto e quella nel mezzo.

Notiamo ora che la soluzione trovata non è completa, perché essa deve pure soddisfare le condizioni ausiliarie (8.2.11). Si vede allora che la direzione di \mathbf{k} non può essere arbitraria,¹⁵ ma deve essere necessariamente ortogonale sia a $\tilde{\mathcal{H}}_0$ che a $\tilde{\mathcal{E}}_0$: devono cioè essere onde trasversali, come quelle dell'ottica. Risulta così risolta la difficoltà maggiore che aveva incontrato la teoria ondulatoria della luce, cioè che per spiegare gli esperimenti di polarizzazione era necessario supporre le onde luminose trasversali, contro l'intuizione che in un mezzo estremamente impalpabile come l'etere luminifero, potessero di necessità propagarsi al massimo onde longitudinali. L'ultima considerazione è che il sistema (8.2.12) non è equivalente alla coppia (8.2.9), (8.2.10), nel senso che ogni soluzione di quest'ultima va ricercata nell'insieme delle soluzioni di (8.2.12), ma non viceversa. In parole povere, se si vuole che le soluzioni trovate siano soluzioni anche di (8.2.9), (8.2.10), i dati iniziali $\tilde{\mathcal{E}}_0$ e $\tilde{\mathcal{H}}_0$ devono essere scelti di modulo uguale ed ortogonali tra loro. Ne consegue che essi rimarranno perpendicolari tra loro a tutti i tempi, e poiché sappiamo che essi sono ortogonali alla direzione di propagazione, la conoscenza del campo elettrico determina di conseguenza il campo magnetico. In ottica, è proprio il campo elettrico che di solito viene identificato con il campo ottico.

La legge della riflessione e la legge di Snell

La legge della riflessione e la legge di Snell si ottengono dalle condizioni al contorno che legano i campi alle frontiere di discontinuità. È istruttivo, a nostro modo di vedere, mostrare come delle prescrizioni apparentemente astratte di tipo matematico, riescano a spiegare i due fenomeni principali dell'ottica conosciuti da migliaia di anni.¹⁶

Supponiamo che i due mezzi omogenei abbiano come frontiera il piano $z = 0$, e sia $n_1(\omega)$ l'indice di rifrazione per $z > 0$ ed $n_2(\omega)$ quello per $z < 0$. Supponiamo che nel semispazio $z > 0$, incida un'onda $\mathcal{E}_i = \exp(i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}))$, e siano $\mathcal{E}_r = \exp(i(\omega t - \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{x}))$ e $\mathcal{E}_R = \exp(i(\omega t - \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{x}))$ rispettivamente l'onda riflessa e quella rifratta.¹⁷ Se per $z = 0$ devono valere delle identità tra queste funzioni (soddisfare cioè le condizioni al contorno), bisogna che gli argomenti

¹⁵Si verifica immediatamente che $\operatorname{div}(\mathbf{A}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ per ogni vettore \mathbf{A} .

¹⁶Quantitativamente, la legge della riflessione venne data almeno dai tempi dei greci. Quella di Snell è del rinascimento, ma il fenomeno della rifrazione, qualitativamente, era conosciuto da ogni popolazione preistorica che pescasse con la fiocina.

¹⁷La soluzione completa del problema, che qui non svolgiamo, mostra che se non si introduce l'onda riflessa, non si può ottenere una soluzione che verifichi le condizioni al contorno. Viceversa in alcune condizioni si ottiene la cosiddetta riflessione totale, in cui l'onda rifratta ha ampiezza nulla.

delle tre funzioni siano eguali. In altre parole, si deve avere

$$\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x} = \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{x} = \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{x}, \quad \forall \mathbf{x} = (x, y, 0),$$

cioè le proiezioni dei tre vettori \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_r e \mathbf{k}_R sul piano $z = 0$ devono essere eguali. Questo primo fatto mi dice che i tre raggi, incidente, riflesso e rifratto sono complanari. Le lunghezze delle tre proiezioni sono poi date da

$$|\mathbf{k}_i| \sin \hat{i} = |\mathbf{k}_r| \sin \hat{r} = |\mathbf{k}_R| \sin \hat{R},$$

essendo \hat{i} , \hat{r} e \hat{R} gli angoli di incidenza, riflessione e rifrazione rispettivamente. Ora, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_r|$ (perché ambedue devono essere eguali ad $n_1 \omega / c$), e la relazione precedente mostra allora che $\sin \hat{i} = \sin \hat{r}$ e dunque l'angolo di incidenza è eguale all'angolo di riflessione. La seconda eguaglianza mi dà invece la legge di Snell: infatti tenendo conto che $|\mathbf{k}_i|/n_1 = \omega/c = |\mathbf{k}_R|/n_2$ trovo appunto

$$n_2 \sin \hat{i} = n_1 \sin \hat{R}.$$

L'indice di rifrazione complesso

A differenza da quanto sin qui supposto, l'indice di rifrazione risulta reale solo se la quantità $\varepsilon(\omega)\mu(\omega)$ risulta positiva. Ci sono però delle buone ragioni per attendersi, e lo vedremo meglio nella prossima sezione, che $\sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)}$ sia in realtà un numero complesso, e dunque fornisce il valore di quello che abbiamo indicato con $n(\omega)$, cioè dell'indice complesso di rifrazione. Il lettore può verificare da sé che la parte immaginaria di $n(\omega)$ produce uno smorzamento esponenziale dei campi in tutte le formule che abbiamo scritto. Quello che invece facciamo vedere è che, se si definisce la suscettività elettrica $\chi(\omega)$ nel modo seguente

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega),$$

di modo che si abbia

$$\tilde{\mathcal{P}}(\omega) = \chi(\omega)\tilde{\mathcal{E}}(\omega), \quad (8.2.14)$$

allora la parte immaginaria di χ caratterizza il lavoro assorbito dal mezzo a quella frequenza. Infatti la potenza delle forze elettriche sulle correnti \mathbf{j}_{tot} in un volumetto δV , è data da

$$\mathcal{E} \cdot \mathbf{j}_{tot} \delta V.$$

Nei casi usuali dell'ottica l'unica corrente presente è quella di polarizzazione, per cui la potenza delle forze elettriche per unità di volume si scrive come

$$\mathcal{E} \cdot \partial_t \mathcal{P}.$$

Il valore del lavoro L totale per unità di volume si ottiene allora integrando la potenza nel tempo e, usando il teorema di Parseval, la si può anche esprimere in

termini della trasformata di Fourier.¹⁸ Vale cioè

$$L = \int_{\mathbb{R}} dt \mathcal{E} \cdot \partial_t \mathcal{P} = \int_{\mathbb{R}} d\omega i\omega \tilde{\mathcal{E}}^* \cdot \tilde{\mathcal{P}},$$

dove si è indicato con un asterisco il complesso coniugato, ed il fattore $i\omega$ nel secondo integrale compare perché nel primo integrale compare la derivata della polarizzazione. Ora usando la relazione (8.2.14) trovo che il lavoro è dato da

$$L = \int_{\mathbb{R}} d\omega i\omega \chi(\omega) |\tilde{\mathcal{E}}|^2.$$

Usando la condizione di realtà $\chi^*(\omega) = \chi(-\omega)$ (cioè che la parte reale di χ è pari, mentre quella immaginaria è dispari) trovo allora

$$L = 2 \int_0^{+\infty} d\omega \omega |\tilde{\mathcal{E}}|^2 \text{Im} \chi(\omega).$$

Questa formula mi dice che il lavoro della forza elettrica è non nullo solo se nella radiazione incidente sono presenti componenti di frequenza ω per cui $\text{Im} \chi \neq 0$. Se il lavoro è nullo, l'energia del campo rimane invariata, così come anche l'intensità della luce¹⁹. Se il lavoro è positivo, come capita quando $\text{Im} \chi > 0$ per ogni $\omega > 0$,²⁰ allora l'energia del corpo cresce, cioè il corpo si scalda, mentre l'energia del campo elettromagnetico diminuisce, così come la sua intensità, cioè si ha assorbimento.

8.3 La teoria della dispersione di Drude

Nella sezione precedente abbiamo mostrato come l'ingrediente fondamentale per recuperare l'ottica, sia il legame che esiste tra il campo \mathcal{E} e la polarizzazione \mathcal{P} . Una teoria microscopica deve dunque rendere conto di questo legame, ovvero spiegare da dove nasca la polarizzazione, e come mai vi sia un legame lineare tra campo elettrico e polarizzazione, appunto. La teoria di Drude riprende l'idea di Mossotti, Lorenz e Lorentz che la polarizzazione sia dovuta all'esistenza di dipoli microscopici all'interno degli atomi. Egli scrive allora le equazioni del moto per questi dipoli riuscendo ad ottenere un'espressione di $n(\omega)$ che si confronta decisamente molto bene con i dati sperimentali. In particolare riesce ad ottenere un'espressione che presenta le "righe", che è la caratteristica tipica dello spettro. Tuttavia, come vedremo, la teoria di Drude venne messa in crisi dalla scoperta di Rutherford, secondo la quale l'atomo ha una struttura di tipo planetario, con gli elettroni che ruotano attorno a un nucleo centrale.

¹⁸NOTA PER GLI AUTORI. Posso invece usare la definizione di spettro e usare la potenza media.

¹⁹Ricordare che c'è proporzionalità diretta tra intensità della radiazione ed energia del campo.

²⁰Mostreremo nel capitolo su Kubo, che questa condizione di segno definito, segue dal fatto che χ risulta definita tramite una correlazione.

I dipoli microscopici

Prima di Rutherford, si supposeva che gli atomi, o le molecole, avessero una struttura elettrica composta da una parte positiva che portava la maggior parte della massa e occupava sostanzialmente tutto il volume molecolare, mentre la parte negativa fosse composta da un certo numero di elettroni di carica $-e$,²¹ e di massa e raggio trascurabili su scala atomica. Mentre la parte positiva variava con la specie atomica, gli elettroni erano supposti essere eguali in tutte le specie chimiche. Nel complesso, essendo la materia neutra, la carica degli elettroni bilanciava esattamente la carica positiva della molecola.

Caratteristico della teoria di Drude, era ritenere che esistesse uno stato di equilibrio, in cui gli elettroni erano fermi, in posizione \mathbf{x}_j ; diciamo, in modo tale che il campo elettrico creato dalla molecola fosse trascurabile. Cosa succede ora se l'elettrone j -esimo si sposta nel punto $\mathbf{x}_j + \mathbf{q}_j$, per esempio per effetto dell'agitazione termica? Si può pensare di aggiungere nel punto \mathbf{x}_j due particelle "virtuali" di carica $\pm e$, in modo da ottenere una distribuzione di carica pari a quella di equilibrio più quella di un dipolo (l'elettrone in posizione $\mathbf{x}_j + \mathbf{q}_j$ e la particella "virtuale" di carica positiva e nella posizione \mathbf{x}_j) di intensità $-e\mathbf{q}_j$. Poiché, come detto, la distribuzione di carica all'equilibrio si suppone produrre un campo trascurabile, il campo della molecola risulta essere equivalente a quello dovuto ad un insieme di dipoli $-e\mathbf{q}_j$. Infatti, essendo la massa degli ioni decine di migliaia di volte maggiore di quella degli elettroni, Drude supposeva che la carica positiva si comportasse sostanzialmente in maniera rigida, almeno per quanto riguarda i fenomeni ottici, divenendo importante solo nel caso dei raggi infrarossi. La polarizzazione macroscopica non è dunque altro che la media di questi dipolini microscopici dovuti al moto degli elettroni all'interno delle molecole, effettuata su un volumetto piccolo dal punto di vista macroscopico (dell'ordine della lunghezza d'onda della luce), ma grande rispetto alla distanza tra le molecole.²² Se non vi è campo elettrico esterno, l'agitazione termica produrrà una polarizzazione macroscopica pressoché nulla, in quanto i dipolini risulteranno avere intensità e direzioni casuali, e dunque con media nulla.

Il modello di Drude

Per sapere cosa succede alla polarizzazione se è presente un campo macroscopico esterno, bisogna considerare l'equazione di moto per gli elettroni, che Drude

²¹Che verrà misurata solo negli anni 10 del ventesimo secolo da Millikan. Alla fine dell'ottocento era stato misurato, da Thompson, solo il rapporto carica/massa dell'elettrone, verificando che era il medesimo al variare della specie atomica.

²²Ricordiamo che la lunghezza d'onda della luce è dell'ordine delle migliaia di Ångström, mentre la distanza tra le molecole dei gas, alle condizioni usuali, è dell'ordine delle decine di Ångström. In un volumetto delle dimensioni di 0.1 micron vi sono dunque un numero di molecole dell'ordine del milione.

scrive, trascurando il campo magnetico,²³ come

$$m_e \ddot{\mathbf{q}}_i = \mathbf{F}_{micr} - e\mathcal{E}(t),$$

dove m_e è la massa dell'elettrone, \mathbf{F}_{micr} è la somma vettoriale delle forze che esercitano i costituenti della molecola sull'elettrone stesso, ed \mathcal{E} il campo elettrico macroscopico.²⁴ Supponendo piccoli gli spostamenti dalle posizioni di equilibrio si possono linearizzare le forze microscopiche, riducendole a forze di richiamo $-m_j\omega_j^2$. Considerando poi un'onda piana di frequenza ω che incida sul corpo l'equazione di moto diverrà

$$\ddot{\mathbf{q}}_j = -\omega_j^2 \mathbf{q}_j - \gamma_j \dot{\mathbf{q}}_j - \frac{e\tilde{\mathcal{E}}_0}{m_e} e^{i\omega t},$$

dove la fase dell'onda non ha importanza (è stata inglobata nella costante $\tilde{\mathcal{E}}_0$) perché è essenzialmente la medesima per tutte le molecole nel medesimo volumetto. Nelle forze microscopiche è stato introdotto un termine di dissipazione dovuto all'interazione con le altre componenti della molecola (l'elettrone si muove in un "mezzo"). Questo attrito è, come di consueto, pensato funzione della temperatura del gas: in altri termini sorgerebbe quando si esegua la "media" delle forze che agiscono sull'elettrone, secondo le prescrizioni della meccanica statistica. Non deve quindi essere pensato come una forza di tipo fondamentale, e comunque non sarà presente nella teoria microscopica che illustreremo più avanti.

Avendo l'equazione del moto, si trova allora che la soluzione è

$$\mathbf{q}_j = -\frac{e}{m_e} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega + i\gamma_j\omega} \tilde{\mathcal{E}}_0 e^{i\omega t}$$

da cui si ricava la polarizzazione moltiplicando per $-e$ e mediando su tutti gli elettroni presenti nel volumetto. Indicando con N la densità²⁵ di molecole si ottiene allora $\tilde{\mathcal{P}} = \chi \tilde{\mathcal{E}}$, con la suscettività χ data da

$$\chi = \sum_j \frac{Ne^2/m_e}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (8.3.1)$$

²³L'effetto del campo magnetico nella teoria di Drude va come $k_B T/m_e c^2$ rispetto all'effetto di un campo elettrico di pari intensità. Esso è quindi totalmente trascurabile nel caso dell'ottica, a meno che non si abbia a che fare con l'effetto Zeeman, cioè lo spettro di un gas immerso in un forte campo magnetico statico. L'effetto Zeeman anomalo è totalmente al di fuori delle possibilità della teoria di Drude, e ha ricevuto una spiegazione teorica solo dopo l'introduzione della meccanica ondulatoria.

²⁴Trascuriamo qui l'effetto del campo creato dalla polarizzazione delle altre molecole, supponiamo cioè che il campo "eccitante" sia pari a quello incidente. La trattazione di questo punto non risulta chiara in nessun testo disponibile agli autori.

²⁵Cioè il numero di molecole *per unità di volume*. È questa la notazione usata in tutti i trattati classici.

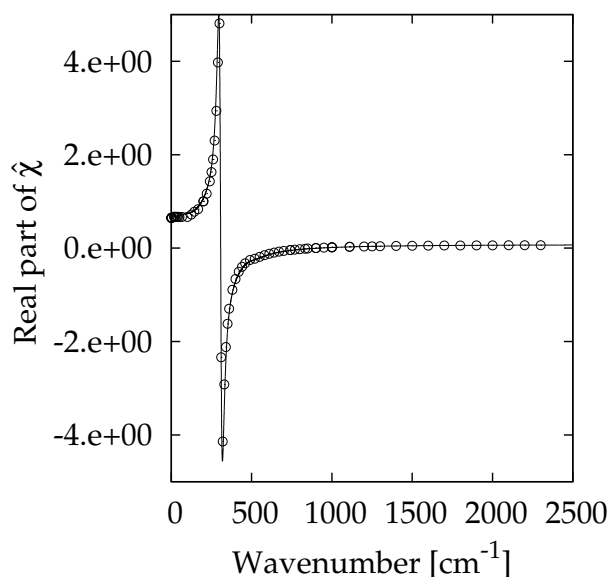


Figura 8.3: Real part of susceptibility versus frequency for a LiF crystal. Circles are experimental data taken from the Palik book, solid line is the Drude formula (8.3.1).

ove la somma è intesa sugli elettroni “ottici” della molecola, come la si ottiene dall’analisi delle reazioni chimiche (quella degli orbitali più esterni, nella odierna visione quantomeccanica). Questa formula mostra che vi è linearità tra campo elettrico e polarizzazione, proprio come era stato postulato nel caso macroscopico. Equivalentemente, ricordando la relazione tra induzione elettrica \mathcal{D} e polarizzazione \mathcal{P} , si ottiene per la costante dielettrica (che è la quantità effettivamente misurata) l’espressione

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \sum_j \frac{Ne^2/m_e}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}.$$

Questa espressione presenta una caratteristica serie di picchi centrati sulle frequenze ω_j , riproducendo così uno dei tratti sperimentali più caratteristici dello spettro.

Ad esempio per il Fluoruro di Litio (LiF) i dati sperimentali sono ben riprodotti con un solo termine, come illustrato nelle figura 8.3, relativa alla parte reale della suscettività. Invece per il Fluoruro di Magnesio (MgF_2) risulta che per riprodurre bene i dati, come illustrato nella figura 8.4, sono necessari tre termini.

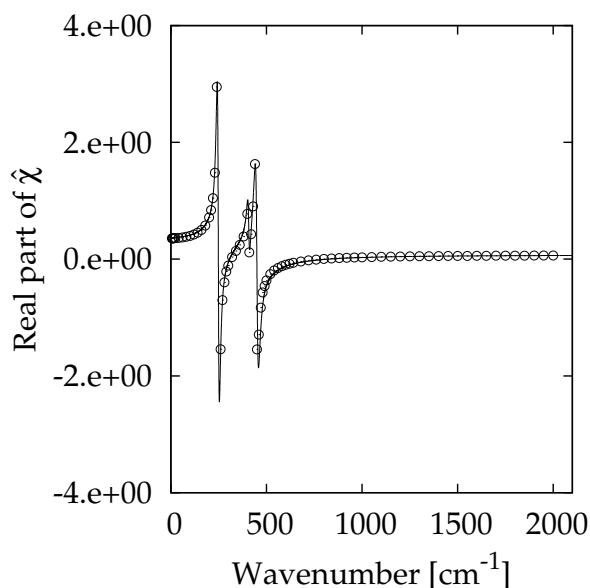


Figura 8.4: Real part of susceptibility versus frequency for a MgF_2 crystal. Circles are experimental data taken from the Palik book, solid line is the Drude formula (8.3.1).

I limiti del modello di Drude

Anche prima che venisse effettuato l'esperimento di Rutherford, ci si era reso conto che il modello di Drude aveva serie limitazioni. La più importante è che il numero delle linee presenti nello spettro dei gas superava ampiamente²⁶ il numero di elettroni che le molecole scambiavano ad esempio nelle reazioni elettrolitiche. Bisognava postulare che esistessero un grandissimo numero di elettroni presenti nelle molecole, che non prendevano parte a queste reazioni. Oppure si doveva introdurre un modello di distribuzione continua di materia (come fu fatto ad esempio da Ritz), in cui il numero di frequenze è virtualmente infinito. Si ottiene allora una espressione della costante dielettrica nella forma

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \sum_j \frac{Nf_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (8.3.2)$$

cioè analoga a quella di Drude, dove però il numero di oscillatori è lasciato imprecisato, così come il valore delle costanti f_j , che venivano chiamate, ciascuna, "forza" dell'oscillatore virtuale j -esimo.

²⁶Il numero è dell'ordine delle centinaia.

Formule di tale tipo, con opportuni costanti ω_j (frequenza della riga), γ_j (larghezza della riga) ed f_j (intensità o "forza" della riga) descrivono accuratamente lo spettro ad esempio dei gas. Empiricamente, quando già si era imposta la cosiddetta "old quantum mechanics" come sarà meglio precisato nel prossimo capitolo, fu scoperta nel maggio del 1925 da Kuhn (e poi da Thomas)²⁷ la regola di somma seguente: le intensità delle righe non sono arbitrarie, ma si deve avere

$$\sum f_j = N_e \frac{e^2}{m_e}, \quad (\text{f-sum rule}), \quad (8.3.3)$$

essendo N_e la densità degli elettroni ottici. Questa regola segue subito nel modello di Drude, ma rimane impossibile da capire nel caso di un modello continuo. Questa regola di somma diventerà, nelle capaci mani di Heisenberg, la sua regola di quantizzazione, e subito dopo, tramite Born e Jordan, l'attuale regola di quantizzazione in termini del commutatore tra coordinata lagrangiana q e momento coniugato p . ovvero $[p, q] = -i\hbar$.

Crisi definitiva del modello di Drude dopo la scoperta di Rutherford

Tuttavia la crisi definitiva del modello di Drude fu la scoperta di Rutherford dell'esistenza del nucleo atomico, piccolissimo rispetto alle dimensioni atomiche, che richiedeva per l'atomo un modello di tipo planetario. con gli elettroni che ruotano attorno al nucleo. Come abbiamo già osservato, sembra comportare anzitutto che, perdendo energia per irraggiamento, gli elettroni debbano cadere sul nucleo, il che è incompatibile con il fatto ben noto che l'atomo ha dimensioni dell'ordine di 10^{-8} cm. Ma una difficoltà qualitativa resta anche se si ammette, come poco dopo (nel 1913) fece Bohr, che esistano orbite, di energia ben definita, sulle quali "per decreto" non si ha irraggiamento. Infatti in tal caso è ben possibile, con i noti metodi classici della teoria delle perturbazioni applicata a sistemi nonlineari, calcolare per ogni frequenza ω la suscettività $\chi(\omega)$, definita da $\mathcal{P}(\omega) = \chi(\omega)\mathcal{E}_\omega$ dove \mathcal{E}_ω è un campo elettrico perturbante il sistema. Questo calcolo fu compiuto nel 1924 da Born, che trovò il risultato

$$\chi(\omega) = -2e^2 \sum_{k>0} k \frac{\partial}{\partial I} \frac{|q_k|^2 k \Omega}{(k\Omega(I))^2 - \omega^2},$$

dove I è l'azione del sistema, le q_k sono le componenti di Fourier del moto imperturbato, di frequenza $\Omega(I)$.²⁸ Ma la difficoltà è ora che la suscettività (e quindi anche l'indice di rifrazione) contiene non soltanto la frequenza dell'orbita, ma anche le sue armoniche. Invece è ben noto che gli spettri osservati, se presentano

²⁷W. Thomas, Nature 13, 627 (1925); W.Kuhn, Z. Phys. 35, 408 (1925) - lavoro 11 di van der Waerden.

²⁸In realtà, si ha un sistema a n gradi di libertà, per cui $I = (I_1 \dots, I_n)$, $\Omega = (\Omega_1 \dots, \Omega_n)$, $k = (k_1 \dots, k_n)$.

delle righe, non contengono le loro armoniche. Invece, come ricorderemo più sotto, le righe osservate soddisfano la cosiddetta regola di Rydberg–Ritz.

Vedremo come Born avesse dato delle prescrizioni di quantizzazione che eliminano la difficoltà dovuta alle armoniche, ma sarà solo la prescrizione di Heisenberg che permetterà di avere una teoria in accordo con la regola di Rydberg–Ritz.

Vedremo anche come con il procedimento di Heisenberg si perdesse in qualche modo l'idea che si dovesse calcolare tutto lo spettro, e invece ci si concentrò sulle righe. Ma questo non era necessario, e si sarebbe potuto procedere diversamente. Fu solo con i metodi di Green-Kubo degli anni attorno al 1957 che le formule per lo spettro vennero riprese in considerazione. Tuttavia, ironicamente, tali formule permisero anche di ritrovare delle predizioni classiche per lo spettro che, almeno nel caso dei cristalli ionici, riproducono molto bene gli spettri sperimentali.

Nota bibliografica

Tra i manuali si può vedere ad esempio R. Becker, *Electromagnetic fields and interactions*, Dover (New York, 1964), Vol. II, paragrafi 40 e 41 oppure A. S. Kompanyets, *A course of theoretical physics* MIR (Mosca, 1972), Vol. II, paragrafo 37.

Particolarmente notevole però è il classico libro di J.H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities* Oxford U.P. (Oxford, 1932).

Tra i lavori ci sembra particolarmente degno di nota il seguente: J.H. Van Vleck, D.L. Huber, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 939 (1977). In generale i lavori di Van Vleck sono molto interessanti per comprendere la rilevanza della regola di somma. In particolare, tale articolo è in qualche modo commovente. Infatti Van Vleck aveva contribuito allo sviluppo della meccanica quantistica con un importante lavoro del 1924 (che figura tra i poche articoli riportati da van der Warden), ma l'articolo era poi stato immediatamente superato dalla rivoluzione portata da Heisenberg e soci. Egli avrebbe potuto considerarsi comunque soddisfatto, perché in seguito aveva ottenuto il premio Nobel per i suoi importanti studi sulle proprietà magnetiche della materia. Ma dal modo in cui è scritto l'articolo del 1977, si capisce che egli sente che resta ancora qualcosa da capire nelle relazioni tra fisica classica e fisica quantistica, anche se non sa precisare meglio la cosa. Ed allora decide di scrivere il suo articolo, quasi come una forma di testamento a futura memoria.

Capitolo 9

Dopo Rutherford: Bohr e il principio di corrispondenza, e il penultimo passo di Born

9.1 Un breve excursus storico. Da Bohr alla costruzione della MQ

Diamo in questa sezione una breve descrizione, potremmo dire storico-sociologica, dell'ambiente in cui venne creata la MQ, dopo la crisi dell'atomo di Rutherford. La presente (provvisoria) versione del testo potrebbe comportare qualche sovrapposizione con quanto verrà esposto nelle prossime sezioni.

La soluzione abbracciata di Bohr. La *“intolerable contradiction patched over in desperation”*

Il tema dominante era dunque quello delle righe spettrali, e la crisi era l'instabilità dell'atomo di Rutherford. In tale stato di cose una ingegnosa soluzione era in effetti stata proposta, da Bohr, nel 1913. Ma si trattava di una soluzione abbracciata, ibrida, si potrebbe dire rozza, che addirittura creava un clima intollerabile o di disperazione. Proprio in questi termini (quasi incredibili), lo descrive Heisenberg stesso nella conferenza *“The Beginnings of Quantum Mechanics”*¹ (pag. 40), quando illustra il problema centrale di cui tutti si occupavano (conciliare le regole di quantizzazione di Bohr con la fisica classica), e dice: *“the fact ... that the orbital frequencies of the electrons could not coincide with the frequencies of the radiation emitted by the atom, was felt even by Bohr himself to be an almost intolerable contradiction, which he tried merely to patch over in desperation with the idea of his correspondence principle”* (cercheremo di rendere comprensibili queste parole più avanti).

¹In W. Heisenberg, *Encounters with Einstein*, Princeton U.P. 1989.

Infatti, per imitazione della quantizzazione introdotta da Planck per l'oscillatore armonico, con una opportuna estensione Bohr aveva proposto (ad esempio nel caso dell'atomo di idrogeno, o di casi descrivibili come se si fosse in presenza di un solo elettrone) che l'elettrone potesse trovarsi solo su orbite di certe definite energie (cioè energie quantizzate), sulle quali non avverrebbe irraggiamento, puramente "per decreto". L'emissione e l'assorbimento si produrrebbero invece nel "salto" tra due di tali orbite, con una frequenza (emessa o assorbita) data da una "contaminazione" delle leggi di Planck e di Einstein, ovvero $\Delta E = h\nu$. Metteremo anche in luce come queste regole di Bohr, che potrebbero apparire puro frutto di una libera invenzione, pur essendo certamente in qualche modo geniali, gli erano comunque state servite sul piatto, quasi pronte per l'uso, dalla rielaborazione, a sua modo geniale anch'essa, dei puri dati empirici sulle righe spettrali, compendiate nel principio di Rydberg-Ritz.

Le due vie di uscita dalla crisi mediante l'eliminazione delle orbite: quella del circolo di Göttingen-Cambridge, e quella di Schrödinger sulla scia di de Broglie

Come abbiamo anticipato, la soluzione a questi problemi venne data quasi contemporaneamente e del tutto indipendentemente, da una parte dal gruppo del circolo di Göttingen (o *Göttingen Kreis*, con Heisenberg, Born e Jordan), esteso a Cambridge (Dirac) con il cuore a Copenhagen (Bohr e Kramers) con inizio il 29 luglio 1925, e dall'altra parte da Schrödinger, a Vienna, con inizio il 26 gennaio 1926.

Ora, il colpo di genio di Schroedinger è abbastanza facilmente descrivibile, come legato a un'idea piuttosto informale concepita da de Broglie (e fatta conoscere da Einstein nel suo primo lavoro sulla statistica di Bose-Einstein),² di associare un'onda ad ogni particella. Una strana idea che comunque condusse Davisson e Germer a condurre nel 1927 un esperimento di diffrazione di elettroni da parte di cristalli.³ Questa idea informale fu poi elevata da Schrödinger ad una "teoria" che traduce in termini matematici la concezione che la meccanica di una particella possa essere estesa ad una meccanica ondulatoria, per analogia con il modo in cui l'ottica geometrica viene estesa all'ottica ondulatoria. Proprio la facilità con cui tale idea viene concretamente implementata (si tenga presente che nel suo libretto manoscritto Fermi illustra la formulazione di Schrödinger in un numero irrisolto di pagine⁴, la maggior parte dei manuali espongono la meccanica quantistica secondo questa linea. Invece, il colpo di genio di Heisenberg è molto più difficile da illustrare,⁵ e d'altra parte il suo procedimento è in qualche modo, forse, più profondo. Infatti, mentre nel caso di un numero finito

²Si veda l'articolo di Schrödinger del 1925 sulla statistica di Bose-Einstein.

³Max Born, *Atomic Physics*, pag. 92.

⁴E. Fermi, *Notes on quantum mechanics*.

⁵Una interessante testimonianza è quella di Weinberg, che con grande umiltà confessa di non avere mai capito davvero l'articolo di Heisenberg.

di gradi di libertà in ambito nonrelativistico la descrizione di Heisenberg e quella di Schrödinger sono equivalenti, in un articolo del 1964 Dirac sostiene⁶ che per la teoria dei campi *Heisenberg's method turns out to be more fundamental*. Queste sono le parole di Born⁷

Un'altra differenza è che, mentre il procedimento di Schroedinger è in un certo senso solare, tranquillo, legato ad una semplice intuizione sviluppata poi in modo pacato, e da una singola persona, il procedimento di Heisenberg si sviluppa invece nell'ambito della ricerca più avanzata (riguardante l'adattamento della teoria classica della dispersione della luce alla "teoria quantistica" di Bohr), condotta coralmemente da molti scienziati che giravano continuamente per i centri dominanti della cultura scientifica, Göttingen,⁸ Vienna, Berlino, Copenhagen, con gruppi di persone che discutevano animatamente⁹, in un clima in qualche modo ansioso, come vividamente testimmoniato dalla citazione da Heisenberg riportata sopra.

Il circolo di Göttingen e l'illuminazione (*Erleuchtung*) di Heisenberg

Dunque, a differenza che nel caso di Schroedinger, nel caso di Heisenberg non c'era una semplice idea da cui partire, ma una intricata e involuta serie di regole cui attenersi, su cui si svolgeva un grandissimo lavoro di gruppo. Il tema centrale era la comprensione delle righe spettrali degli atomi e delle molecole, e la difficoltà era che le regole di Bohr-Sommerfeld si riferivano a orbite classiche la cui frequenza non coincideva con quelle osservate. Infine, tali regole potevano essere formulate solo per sistemi che ammettono variabili angolo-azione (si veda più avanti), che sono sistemi eccezionali. Le righe erano ordinate per "serie" (si pensi alla serie di Balmer o a quella di Lyman) e si avevano tabelle di intensità e addirittura tabelle di "ampiezze". Heisenberg stesso aveva già cercato per ben due volte di dare una regola di quantizzazione più appropriata di quelle di Bohr-Sommerfeld¹⁰ (dopo diversi lavori scritti con Sommerfeld, con Born e con Kramers). Infine, allontanatosi da Göttingen per riparare nell'isola di Helgoland per sfuggire alla febbre da fieno che lo tormentava, come lui stesso dice¹¹ "*es mir wie eine Erleuchtung kam*" (mi venne come una illuminazione) e riuscì nel

⁶P.A.M. Dirac ,...

⁷M. Born, *Atomic Physics*, pag. 130.

⁸Nella prefazione al loro libro *Elementare Quantenmechanik*, Berlino 1930, Born e Jordan parlano del *Göttinger Kreis* (Circolo di Gottinga).

⁹Bellissima è la scenetta del ristorante, ricordata da Heisenberg nella sua conferenza "*The Beginnings of Quantum Mechanics*", scritta nel 1975, un anno prima della sua morte, come anche la descrizione delle serate nella casa di Born, con le torte della signora Born, e la presenza di Jordan, Hund, Fermi, Pauli, Nordheim. Si veda W. Heisenberg, *Encounters with Einstein*, Princeton U.P. 1989, pag. 37

¹⁰Ad esempio, si veda W. Heisenberg, *Über eine Abhandlung ...*, ovvero *Su un cambiamento delle regole formali della teoria quantistica per il problema dell'effetto Zeeman anomalo*, pagina 289 del primo volume dei *Collected Works*.

¹¹W. Heisenberg, Pauli Memorial Volume, pag 42

suo intento di fabbricare una meccanica quantistica (*“eine Quantenmechanik zu fabrizieren”*).

Portando all'estremo il punto di vista già in qualche modo anticipato da Bohr, e poi da Born e Kramers, ora Heisenberg aveva compiuto il grande salto di eliminare i concetti legati alle traiettorie delle particelle, che erano necessarie per esprimere le regole di quantizzazione al modo di Bohr e Sommerfeld, ma d'altra parte apparivano incompatibili con le frequenze delle righe osservate, e addirittura sembravano incompatibili con la stabilità della materia. Egli si concentrava invece sulle tabelle delle ampiezze spettrali osservate (proprio come quantità complesse,¹² con un modulo e una fase, come era ben familiare in ottica) come descrittive esse stesse, nella loro globalità, il sistema studiato, sicché svaniva in qualche modo la visione classica del sistema con le sue orbite (perché si stava *fabbricando la meccanica quantistica*). Si trattava infatti di trovare *“un sostituto della regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld, perché questa, naturalmente, impiegava il concetto di orbite dell'elettrone which I had expressly forbidden myself. But a correspondence-type transformation soon led to the addition rule, derived by Thomas and Kuhn from dispersion theory and known to me from my time in Copenhagen. With this, it seemed, the whole mathematical scheme was established.”*

Heisenberg riuscì dunque ad enunciare la regola di quantizzazione in una forma matematica che generalizzava quella di Bohr-Sommerfeld e che veniva formulata senza coinvolgere le orbite e le variabili angolo azione, e quindi aveva applicabilità generale. Questa regola sarebbe subito dopo diventata, nelle mani di Born e Jordan e indipendentemente di Dirac, la condizione definente l'aspetto matematico della meccanica quantistica (le osservabili diventano matrici, o meglio operatori lineari, che sono definite dalle regole di commutazione tra gli operatori p e q). In pochi giorni egli scrisse il lavoro e, dice, *“after my return to Göttingen I showed the paper to Born, who found it interesting but somewhat disconcerting, inasmuch as the concept of electron pathways was totally eliminated.”*¹³ *But he sent it for publication*¹⁴ *to the Zeitschrift für Physik. Born and Jordan now plugged into the mathematical consequences of the paper, this time in my absence, since I had been invited by Ehrenfest and Fowler in Holland and Cambridge, England. In a few days (!) Born and Jordan found the key relation*

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i},$$

¹²Questo è uno dei punti centrali in cui Heisenberg superò Born, che invece associava alle righe solo le intensità. In un lungo lavoro scritto con Kramers, Heisenberg aveva mostrato come per le proprietà delle righe spettrali svolgono un ruolo rilevante non solo le intensità, ma anche le fasi. NOTA PER GLI AUTORI. CERCARE DI ILLUSTRARE QUESTO FATTO.

¹³Cioè, si riusciva a dare una regola di quantizzazione che, a differenza da quella di Bohr-Sommerfeld, non faceva riferimento alle orbite delle particelle. Si ricordi che il calcolo dell'azione - da quantizzarsi secondo Bohr-Sommerfeld, richiedeva di valutare un opportuno integrale, $\oint p dq$ lungo un'orbita. Heisenberg dà una prescrizione di quantizzazione che evita questo riferimento ad una orbita.

¹⁴Il 29 luglio.

by means of which the whole mathematical scheme could be made clear.” (qui e nel seguito, la matrice identità $\mathbf{1}$, che dovrebbe figurare a destra della formula precedente, verrà denotata semplicemente con il numero 1, e quindi omessa quando appare come fattore).

Il lavoro di Born e Jordan fu inviato il 27 settembre, seguito poi (il 16 novembre) dal *dreimänner-Arbeit* (il lavoro dei tre uomini, Born, Heisenberg e Jordan). Ma la cosa incredibile è il contributo di Dirac.¹⁵ Infatti, quando Heisenberg tenne il suo seminario a Cambridge, Dirac non era presente. Il contenuto gli fu però riferito dal suo *tutor* Fowler (che era la persona che aveva invitato Heisenberg). Allora Dirac, cui Fowler aveva fatto intanto pervenire le bozze del lavoro di Heisenberg, rapidissimamente diede il suo contributo con un lavoro che venne inviato per pubblicazione sui *Proceedings of the Royal Society* il 7 novembre (nove giorni prima del *dreimänner Arbeit*). Sostanzialmente anche egli capì che la regola di quantizzazione di Heisenberg poteva porsi nella forma matematica trovata indipendentemente da Born e Jordan, che consiste nel promuovere le variabili dinamiche classiche p, q ad operatori di cui era fissato il commutatore. Più in generale, Dirac mostrò che la quantizzazione consisteva nel passaggio da parentesi di Poisson a commutatori nel modo oggi familiare. Heisenberg stesso, nelle sue lezioni di Chicago, formula la regola di quantizzazione esattamente con il procedimento e perfino i simboli stessi usati da Dirac nel suo lavoro. La prima importante applicazione del metodo di Heisenberg, Born, Jordan e Dirac fu compiuta da Pauli il 17 gennaio 1926, cinque giorni prima che indipendentemente la compisse anche Dirac, e 10 giorni prima che la compisse Schrödinger con il suo metodo. Si tratta del calcolo dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno. Come osserva van der Waerden (pag. 58), “*Pauli's paper convinced most physicists that Quantum Mechanics is correct* “. E tanto più venne convinta dal lavoro di Schrödinger, che alla maggior parte (soprattutto dopo il secondo lavoro) sembrava più comprensibile.

La saga delle illuminazioni: l'illuminazione di Born. La faccenda della illuminazione sembra fosse quasi un'abitudine. Anche Born ricorda a questo proposito (si veda van der Waerden, *Sources of Quantum Mechanics*, Dover, pagg. 36, 37): “*After having sent Heisenberg's paper to the Zeitschrift für Physik for publication. I began to ponder about his symbolic multiplication, and was soon so involved in it that I thought the whole day and could hardly sleep at night. For I felt there was something fundamental behind it ... And one morning ... I suddenly saw light: Heisenberg's symbolic multiplication was nothing but the matrix calculus, well known to me since my student days from the lectures of Rosanes in Breslau.*” Poi continua: “*I found it by just simplifying the notation a little. Instead of $q(n, n + \tau)$... I wrote $q(n, m)$, [$q_{n,m}$ nelle presenti note] and rewriting Heisenberg's form of Bohr's quantum conditions I recognized at once its formal significance. It meant that the two matrix products pq and qp are not identical... closer inspection showed that Heisenberg's formula gave only the value of the diagonal elements ($m = n$) of the matrix $pq - qp$: it said that they were all equal and had the same value $\hbar/2\pi i$ [ovvero $-i\hbar$]. But what were the*

¹⁵Dirac, Heisenberg, Pauli e Fermi, costituiscono il quartetto dei moschettieri della classe 1901–1902.

other elements?”. E allora Born capisce che gli elementi fuori diagonale debbono essere nulli, e dice *“I wrote the strange equation $pq - qp = h/(2\pi i)$.”*

Schrödinger, eroe solitario a Vienna

Il contributo di Schrödinger è di tipo completamente diverso, e a tutta prima sembra non avere nulla a che fare con quello del circolo di Göttingen–Cambridge. Naturalmente il problema era ancora quello di eliminare le orbite classiche, per evitare la *“intolerable contradiction”*. Come ricordato sopra, partendo da una fantasiosa intuizione di de Broglie, secondo la quale a ogni particella dovrebbe in qualche modo accompagnarsi un’onda (cosa in effetti successivamente – nel 1927 – osservata da Davisson e Germer nella riflessione di elettroni da metalli).¹⁶

Un riassunto scritto da Schrödinger, in inglese, che si legge benissimo. Esiste poi anche un riassunto dei suoi lavori del 1926 che scrisse Schrödinger stesso, in lingua inglese, ed è pubblicato sul *Physical Review* del dicembre 1928. Precisamente, E. Schrödinger, *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*, *Phys. Rev.* **28**, 1049–1070 (1926). Questo articolo è bellissimo, e si legge alquanto facilmente. Avremmo potuto scegliere di seguire quasi alla lettera questa esposizione, cosa che abbiamo effettivamente fatto qualche volta nelle lezioni. Comunque, invitiamo caldamente il lettore a leggere l’articolo.

egli riuscì a realizzare il programma di eliminare del tutto le orbite delle particelle. Il procedimento è analogo a quello con cui in ottica si passa dall’ottica geometrica a quella ondulatoria, sicché il concetto di raggio ottico appare solo come corrispondente a una trattazione limite valida per alte frequenze (o piccole lunghezze d’onda).

Nel suo primo lavoro del 26 gennaio 1926 egli ottenne (in una maniera che egli stesso poi qualificò come “incomprensibile”) la sua “equazione d’onda agli stati stazionari” (equazione agli autovalori per un operatore corrispondente a una data hamiltoniana), e nel caso dell’atomo di idrogeno egli ottenne magicamente i livelli di energia (già determinati da Bohr con il suo metodo). Il fatto nuovo era che i numeri interi, 1,2 . . . , caratteristici del procedimento di quantizzazione venivano ora a comparire in maniera del tutto naturale a partire da un problema in cui si aveva una equazione d’onda di tipo familiare, sostanzialmente del tipo dell’equazione della corda vibrante, la prima equazione alle derivate parziale introdotta nel 1750. Dunque non si aveva bisogno di alcuna discontinuità: si aveva una teoria del continuo, nel modo del tutto familiare. Per questo il lavoro porta il titolo *“Quantisierung als Eigenwert Problem”*, ovvero quantizzazione come problema agli autovalori. La stranezza del procedimento di quantizzazione di Bohr (l’introduzione di orbite discrete, che inoltre non darebbero origine a irraggiamento) scompare, perché anzitutto scompaiono le orbite e restano solo dei modi normali di oscillazione, “lungo i quali” l’elettrone appare come sparpagliato. In tal modo le orbite quantizzate di Bohr vengono sostituite da onde che

¹⁶NOTA PER GLI AUTORI: Dire che Schrödinger lavorava a Zurigo (vedi note di Juerg Froelich), dove si trovava Weyl (che forse ebbe qualche ruolo per il lavoro di Schrödinger).

corrispondono a “modi normali di oscillazione” che sono “stazionarie”, sicché la densità di carica dell’elettrone (apparentemente sparpagliato) non oscilla per nulla, ma è costante nel tempo, e dunque secondo l’elettromagnetismo classico non irraggia affatto. Invece si ha un irraggiamento, e proprio riprodotto le regole di Bohr, se l’elettrone si trova in uno stato sovrapposizione di due modi normali di oscillazione.

Questo fu dunque il procedimento di Schrödinger, evidentemente completamente diverso e indipendente da quello di Heisenberg e soci. Quel procedimento fu poi rapidamente completato nei successivi lavori. Inoltre, Schrödinger stesso rese esplicita la relazione tra il suo procedimento e quello di Heisenberg e soci. Sappiamo tutti che l’interpretazione realistica di Schrödinger non venne accettata (per buone ragioni, perché l’elettrone libero si sparpaglierebbe su tutto l’universo) e venne accettata l’interpretazione ortodossa di Copenhagen–Göttingen–Cambridge. Tuttavia, purgato della interpretazione realistica, il procedimento “ondulatorio” alla Schrödinger venne privilegiato per lungo tempo nei manuali (cosa che ingelosiva particolarmente Born)¹⁷. Infine, come abbiamo detto, il ruolo di bibbia della meccanica quantistica venne svolto dal trattato di Dirac.

In ogni caso si può osservare che, rispetto al procedimento di Heisenberg e soci, il procedimento di Schrödinger fissa l’attenzione sugli “stati” piuttosto che sulle “osservabili”, e inoltre descrive gli stati come funzioni definite (almeno nel caso di una sola particella) nello spazio fisico,¹⁸ il quale è invece completamente assente nell’approccio iniziale di Heisenberg, Born e Jordan (metodo delle matrici).

9.2 Il modello planetario dell’atomo, il principio di Rydberg–Ritz ed il modello di Bohr

Il modello planetario di Rutherford, le regole di Bohr, e la difficoltà *disperante* di conciliarle con l’elettromagnetismo.

Abbiamo già parlato delle difficoltà del modello planetario dell’atomo, imposto dalla scoperta di Rutherford.¹⁹ Gli elettroni dovrebbero cadere sul nucleo,²¹ e in

¹⁷Questo fatto è ben testimoniato nella raccolta delle lettere tra Born e Einstein.

¹⁸Questo aspetto viene lasciato cadere quando si passa a un sistema di più particelle, in cui la funzione d’onda di Schroedinger è ambientata nello spazio delle configurazioni, anziché nello spazio “fisico”. È questo un punto sul quale verteranno molte discussioni in seguito, ad esempio alla conferenza Solvay del 1927.

¹⁹Precedentemente, fin dal 1904, era adottato per l’atomo il modello di Thomson (lo stesso J.J. Thomson che aveva scoperto l’elettrone nel 1898), in cui l’atomo era concepito come una specie di panettone o budino di carica positiva, entro cui, in assenza di campi elettromagnetici esterni o di eccitazioni meccaniche (dovute ad esempio a una fiamma), gli elettroni o erano fermi o oscillavano senza irraggiare.²⁰

²¹In effetti, vi erano stati dei lavori di Nicholson del 1912, citati anche da Bohr, in cui si mostrava che per atomi a più elettroni si avevano situazioni con elettroni circolanti in cui non si aveva significativo irraggiamento. Si pensi al caso di due elettroni che ruotano restando esattamente

ogni caso la radiazione emessa secondo le regole dell'elettromagnetismo classico avrebbe uno spettro incompatibile con quello osservato (le frequenze avrebbero dovuto coincidere con quelle orbitali e con le loro armoniche superiori). Infatti, fin dal 1908 era stato formulato il cosiddetto principio di combinazione di Rydberg–Ritz,²² secondo il quale, se si osservano due righe con certe frequenze, allora in generale si osserva anche la riga con la frequenza somma, fatto di cui non si vedeva alcun corrispondente in elettromagnetismo. Questo punto svolgerà un ruolo cruciale per il procedimento di Heisenberg, come illustreremo più avanti.

Di fronte a queste difficoltà dell'atomo di Rutherford, Bohr (1913) introdusse le sue regole, che ben conosciamo.²³ Preso atto del fatto, che illustreremo più sotto, che il principio di Ritz è equivalente ad assumere che la frequenza di ogni riga si esprime come la differenza di due termini (detti *termini spettrali*), sostanzialmente la differenza di due energie, Bohr assume che

1. in corrispondenza di certe energie E_n , esistono dei moti stazionari, ovvero moti che *per decreto* si svolgono senza irraggiamento;
2. l'irraggiamento (o l'assorbimento) si produce invece nella transizione tra due stati stazionari, con una frequenza ω data dalla relazione

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega,$$

assunta per analogia con la “*magica formula*”²⁴ di Planck.

Ricordiamo anche che, in aggiunta a queste regole riguardanti le relazioni tra livelli di energia ed irraggiamento elettromagnetico, si aveva poi la regola di quantizzazione per le orbite, cui accenneremo fra un momento. Qui vogliamo mettere in evidenza come si capisca che queste regole siano state qualificate come *disperanti*, perché incompatibili con l'elettromagnetismo classico. Vedremo tuttavia più sotto come si abbia invece compatibilità nella regione degli alti numeri quantici, fatto che costituisce il *teorema di corrispondenza* di Bohr per le frequenze, che venne in seguito esteso alla intensità delle righe come *principio di corrispondenza*.

Il punto fenomenologico fondamentale: il principio di combinazione di Rydberg–Ritz. L'interpretazione di Bohr.

La concezione del modello di Bohr comporta certamente un elemento di genialità, ed ha infatti costituito il paradigma per tutta la ricerca che ha condotto

opposti rispetto al nucleo, sicché è nullo il momento di dipolo elettrico, che è la prima causa di irraggiamento. Si veda J.W. Nicholson, *Month. Not. Roy. Soc. Astr. Soc.* **72**, 72, 41, 189, 677, 693, 729 (1912).

²²W. Ritz, *Phys. Zeitschr.* **9**, 521 (1908).

²³N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, V, 151, July 1913; in: N. Bohr, *Collected Papers*, North Holland (Amsterdam, 1981), Vol. 2, pg. 161.

²⁴Così la chiamava Weyl.

alla scoperta di Heisenberg del 1925. Tuttavia, senza volere sminuire il ruolo di Bohr, banalizzando un poco le cose si potrebbe dire che il ruolo centrale in tutte queste considerazioni lo ebbe un elemento di carattere quasi puramente fenomenologico, o meglio di carattere che potremmo chiamare fenomenologico-matematizzato, ovvero una relazione matematica di estrema semplicità che magicamente costituisce il cuore di tutta la fenomenologia delle righe spettrali. Si tratta del principio di Rydberg-Ritz, che è l'unico vero elemento che fu al centro delle considerazioni di Heisenberg, elemento rispetto al quale il modello di Bohr costituisce quasi una sovrastruttura. Ricostruire come sia avvenuta la scoperta di tale principio, costituisce una esperienza intellettuale profonda. Tra l'altro, è un fatto molto strano che questa ricostruzione non si trova esposta in nessun manuale (almeno fra quelli che conosciamo). Noi l'abbiamo trovata esposta nel libro di Tomonaga, Vol. I, pag. 94.

Il primo contributo centrale fu dato da Balmer nel 1885. Pare che Balmer fosse un professore di liceo svizzero. La leggenda narra che frequentasse un qualche osservatorio dove aveva degli amici, ai quali chiedeva di dargli qualche problema scientifico da studiare. Allora gli amici gli diedero i dati dello spettro dell'idrogeno, con le sue righe, che presentavano una certa regolarità, chiedendogli se fosse in grado di mettere in forma matematica quella regolarità. Poi un giorno egli si fece rivedere, con la formula cercata, la formula di Balmer appunto. Il fondamentale nuovo contributo, che è la base di tutto lo sviluppo successivo, consisteva nel fatto che ogni riga veniva individuata da due numeri interi, anziché da uno, ovvero la sua lunghezza d'onda. E questo, non nel modo banale che viene subito in mente, per cui ν_{nm} denoterebbe la n -esima riga della serie m -esima.²⁵

Cerchiamo di fare comprendere la genialità (o forse fortuità) di questo passaggio, che costituisce il fulcro alla base della "teoria" di Bohr. Si trattava dunque delle righe dell'atomo di idrogeno.²⁶ Queste, nel visibile e nell'ultravioletto, hanno una struttura molto regolare, riportata in tutti i libri (ad esempio la foto 5 all'inizio del libro di Tomonaga). Balmer si concentrò sulle righe nel visibile, note come $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$, le cui lunghezze d'onda erano state determinate da Plucker e da Angstrom²⁷ rispettivamente come (in unità Angstrom, pari a 10^{-8} cm – oggi si dice piuttosto pari a 0.1 nm)

$$6562,1 \quad 4860,7 \quad 4340,5 \quad 4101,2 .$$

La comune intuizione che si era formata sulla teoria delle armoniche in acustica (a partire dalle storiche osservazioni di Pitagora, così vividamente descritte nella vita di Pitagora scritta da Giamblico) porta ad immaginare che le lunghezze d'onda delle diverse righe possano essere frazioni semplici di una lunghezza

²⁵Per lo spettro dell'idrogeno si può vedere G.W. Series, *Spectrum of atomic Hydrogen*, Oxford U.P. (Oxford, 1957).

²⁶Si noti tra l'altro che l'idrogeno si trova in natura in forma di molecola biatomica H_2 , e che non è affatto banale procurarsi dei campioni di idrogeno atomico, da cui poi ottenere le righe.

²⁷Si veda A. Pais, *Inward bound*, Clarendon Press (Oxford, 1981), pag. 167, 171.

d'onda fondamentale. Ed infatti già nel 1871, seguendo questa idea, Stoner aveva osservato che i rapporti delle lunghezze d'onda delle righe $H_\alpha, H_\beta, H_\delta$ (non è chiaro perché egli abbia trascurato la linea H_γ) erano prossimi a $1/20, 1/27, 1/32$,

Balmer, concentrandosi sulla serie che porta il suo nome, espresse le lunghezze d'onda delle diverse righe come multiple della lunghezza d'onda della riga su cui esse si accumulano (detta testa di serie), che egli denotava con h ma che noi denoteremo con λ_∞ per il motivo che diventerà evidente subito sotto. Il punto nuovo, ovvero che siano rilevanti due interi anziché uno, venne semplicemente dall'osservazione che i diversi fattori caratterizzanti ogni singola riga erano molto ben approssimati da frazioni (rapporti di due interi) abbastanza semplici, precisamente

$$\frac{9}{5}, \frac{4}{3}, \frac{25}{21}, \frac{9}{8}.$$

Questo è in qualche modo banale. Ma il geniale contributo di Balmer consistette nell'accorgersi che la successione può essere riscritta nella forma

$$\frac{9}{5}, \frac{16}{12}, \frac{25}{21}, \frac{36}{32}.$$

Infatti il salto è ormai compiuto, perché allora appare evidente che si ha la legge

$$\lambda = \lambda_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n^2}{n^2 - 4} \lambda_\infty, \quad n = 3, 4, 5, 6.$$

In particolare si conferma che al crescere di n le righe si accumulano su una lunghezza d'onda data da λ_∞ , che è proprio la lunghezza d'onda della "testa" della particolare serie (sarebbe più esatto chiamarla successione) considerata.

Il salto successivo fu compiuto da Rydberg. Il punto centrale che egli mise in luce è che le formule matematiche per le varie serie di righe prendono espressioni significative se riferite all'inverso $1/\lambda$ della lunghezza d'onda (detto numero d'onde), e dunque sostanzialmente alla frequenza $\nu = c/\lambda$ invece che alla lunghezza d'onda stessa. Infatti in tal modo le frequenze vengono espresse come la differenza di due termini, che poi diventeranno con Bohr (a parte il fattore h) la differenza di due energie. Egli anzitutto osserva che la serie (successione) di Balmer prende la forma

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{\lambda_\infty} \left[1 - \frac{4}{n^2} \right] = \frac{4}{\lambda_\infty} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, 5, 6, \dots$$

Il vero contributo di Rydberg consiste allora nel trovare la legge che compendia le righe di tutte le serie in una unica formula. Il punto è che λ_∞ è una lunghezza caratteristica per ogni serie, diciamo $\lambda_\infty = \lambda_\infty(m)$ dove m è un indice intero che individua la serie. Egli trova infatti che si ha

$$\frac{1}{\lambda_\infty(m)} = \frac{R}{m^2},$$

dove R , detta costante di Rydberg, è uguale per tutte le serie dell'idrogeno, e addirittura una *costante universale* che entra nelle formule delle righe di ogni elemento,

$$R = 109677.601 \text{ cm}^{-1} .$$

Rydberg trovò in tal modo che le diverse serie dell'idrogeno si scrivono nell'unica forma (ci riferiamo ora alle frequenze ν , connesse alle lunghezze d'onda da $\nu = c/\lambda$)

$$\nu_{mn} = \frac{Rc}{m^2} - \frac{Rc}{n^2}, \quad m = 1, 2, 3 \dots, \quad n = m + 1, m + 2, \dots .$$

dove m individua la singola serie e $n > m$ la singola riga della serie. Una struttura analoga si trovava in tutti gli altri casi.

Questa situazione venne poi formulata in maniera generale da Ritz tramite quello che viene di solito chiamato il **principio di combinazione di Rydberg-Ritz** (1908), che qui formuliamo riprendendolo letteralmente dal libretto di Heisenberg²⁸ (pag. 107). Anzi, formuliamo qui il principio di combinazione insieme con gli altri due principi che Heisenberg prende da Bohr.

1. **The Rydberg-Ritz combination principle.**—*The observed spectral frequencies of an atom possess a characteristic term structure. That is, all the spectral lines of an element may be represented as the difference of a relatively small number of terms. If these terms are arranged in a one-dimensional array T_1, T_2, \dots , the atomic frequencies form a two-dimensional array*

$$\nu_{mn} = T_n - T_m, \quad (9.2.1)$$

from which follows at once the combination principle

$$\nu_{nk} + \nu_{km} = \nu_{nm} .$$

2. **The existence of discrete energy levels.**—*The fundamental experiments of Franck and Hertz on electronic impacts show that the energy of an atom can take on only certain discrete values²⁹ E_1, E_2, \dots*
3. **The Bohr frequency relation.**—*The characteristic frequencies of an atom are related to its characteristic energies by the equation*

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}(E_n - E_m) .$$

Riassumendo senza avere timore di banalizzare il grande contributo di Bohr, ma solo per andare al cuore del problema ed intendere profondamente Heisenberg, possiamo dire che innanzitutto si ha il principio di combinazione di

²⁸W. Heisenberg, *The physical principles of the quantum theory*, Dover (New York, 1949), lezioni tenute a Chicago nella primavera del 1929.

²⁹Heisenberg osserva in nota che sta considerando un caso particolare, in cui non esiste spettro continuo. Inoltra denota i valori dell'energia con W anziché con E .

Rydberg–Ritz, secondo il quale le singole frequenze, apparendo come differenze di due termini, costituiscono un *two-dimensional array* ovvero, come dirà Heisenberg, *una tabella*.

Poiché si era ormai familiari con la quantizzazione dell'oscillatore armonico e di altri sistemi (ad esempio il rotatore) e inoltre si aveva presente la “*magica formula*” di Planck $\Delta E = h\nu$ per l'oscillatore armonico (e quindi anche per i modi del campo elettromagnetico, o se vogliamo per i fotoni), Bohr da una parte aveva postulato che nei sistemi atomici l'energia fosse quantizzata, e che negli stati quantizzati i sistemi non irraggiassero (primo postulato), mentre d'altra parte aveva ammesso che nel “salto” fra due livelli fosse irraggiato o eventualmente assorbito un fotone (come diremmo oggi) e dunque una frequenza ν tale che $h\nu = \Delta E$ (secondo postulato), coerentemente con il principio di conservazione dell'energia. Dunque aveva interpretato i due termini T_m, T_n che figurano nel principio di combinazione come $T_m = E_m/h$.

Per quanto riguarda Heisenberg, egli riprende gli assiomi di Bohr, e in particolare, con l'intento di ricondursi soltanto a fatti elementari di tipo sperimentale, giustifica l'ipotesi dell'esistenza dei livelli energetici sulla base delle esperienze (del 1914) di Franck ed Hertz (illustrate nel suo libretto, a pag. 9). Tuttavia, i livelli di energia vengono più efficacemente ricostruiti su base sperimentale (a meno di una costante additiva) in termini delle righe spettrali osservate, quando si tenga conto della interpretazione che Bohr dà dei termini spettrali,

$$hT_n = E_n .$$

Ad esempio, per l'atomo di idrogeno si trova

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

D'altra parte l'espressione dell'energia dell'atomo di idrogeno $H = H(I)$ in termini dell'azione I era nota “da sempre”, in virtù della analogia con quella del problema di Keplero per i moti planetari. Risulta allora che i valori E_n per l'energia che si ottengono da tale hamiltoniana con la regola di quantizzazione dell'azione, $I = I_n = n\hbar$, coincidono con quelli determinati tramite le righe spettrali, sicché si ottiene una interpretazione microscopica della costante R di Rydberg. Infatti il calcolo delle energie quantizzate dell'atomo di idrogeno conducono alla formula

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2},$$

dove il fattore moltiplicativo, diviso per c , risulta essere molto vicino al valore sperimentale di R . Questo fatto fu giustamente considerato da Bohr come un grande successo della sua “teoria”, o piuttosto del suo approccio.

9.3 “The old quantum mechanics”: quantizzazione alla Bohr–Sommerfeld ed il principio di corrispondenza di Bohr

Premessa. La quantizzazione alla Bohr–Sommerfeld: quello che si deve quantizzare è l’azione

Finora, seguendo Planck ed Einstein, abbiamo discusso di livelli energetici, ovvero di energia quantizzata. Per comprendere come si è sviluppato il contributo di Heisenberg, attraverso il principio di corrispondenza di Bohr, dobbiamo ora familiarizzarci con il fatto che vi fu un passaggio intermedio, in cui si comprese che quello che si deve quantizzare è l’azione. È vero che in effetti il ruolo centrale di Heisenberg fu proprio di eliminare la quantizzazione dell’azione, perché la regola di quantizzazione nelle mani degli amici del circolo di Göttingen e di Dirac divenne la regola $pq - qp = -i\hbar$. Questa tuttavia fu ottenuta passando attraverso la considerazione delle variabili angolo–azione, ad un richiamo delle quali è dedicato questo paragrafo.

In effetti, già fin dal lavoro del 14 dicembre di Planck sappiamo che la quantizzazione fondamentalmente consiste nell’affermare che nello spazio delle fasi di un singolo oscillatore (e di ogni sistema a un grado di libertà) esiste una areola elementare di grandezza h , che costituisce un limite alla precisione con cui si può determinare uno stato microscopico. In effetti, come subito si verifica, l’area nello spazio delle fasi di qualunque sistema hamiltoniano a un grado di libertà ha le dimensioni di una azione. Si noti che areola elementare di grandezza h vuol dire $\Delta q \Delta p \simeq h$, cioè sostanzialmente, *in nuce*, il principio di indeterminazione di Heisenberg. Questo fatto era stato messo in luce nel 1913 in articoli di grande interesse di Sackur e di Tetrode. Questi autori avevano interpretato tale indeterminazione in relazione alla costante additiva dell’entropia, che svolge un ruolo centrale nella legge degli equilibri chimici, e proprio su tale base essi avevano tra l’altro ottenuto una stima della costante di Planck a partire dai dati sperimentali sugli equilibri chimici.

Le variabili azione–angolo per i sistemi integrabili confinati

Per quanto riguarda le variabili azione–angolo basta qui ricordare quanto segue. Si considerano sistemi cosiddetti *integrabili* (in qualche modo i sistemi con moti completamente ordinati, come contrapposti ai sistemi con moti caotici): essi sono caratterizzati dal fatto che ammettono tante costanti del moto indipendenti quanti sono i gradi di libertà (con inoltre la proprietà che le costanti del moto siano in involuzione – il che vuol dire che le loro parentesi di Poisson mutue siano uguali a zero). Inoltre si richiede che tali sistemi presentino solo moti confinati (*bound states*), e non anche moti estendentisi all’infinito (stati di scattering)). Si noti che i sistemi integrabili sono quindi sistemi tutt’altro che generici. Sono di fatto sistemi eccezionali, perché ammettono moti in qualche modo ordinati. All’altro estremo vi sono i sistemi completamente caotici (detti sistemi iperbolici), mentre i sistemi generici (con più di un grado di libertà) presentano una

coesistenza di moti ordinati e di moti caotici, come divenne noto alla comunità scientifica a partire dagli anni '60.

L'esempio paradigmatico di sistema integrabile è quello di ogni sistema a un grado di libertà con Hamiltoniana indipendente dal tempo (che dunque è una costante del moto), sicché il piano delle fasi con arbitrarie coordinate canoniche q, p è solcato da curve invarianti, le curve di livello dell'energia, $H(q, p) = E$. Assumiamo inoltre che tali curve non si estendano all'infinito, ovvero siano tutte curve chiuse (ad esempio, non va bene la particella libera, con $H = p^2/2m$, per cui le curve di livello dell'energia sono le linee orizzontali $p = \text{cost}$). In tal caso è spontaneo cercare un cambiamento di variabili in cui una delle nuove coordinate sia l'energia stessa, o una sua funzione, e l'altra coordinata sia un angolo, φ . Nel caso dell'oscillatore armonico, si ha³⁰

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2\right) = \frac{\omega}{2}\left(\frac{p^2}{m\omega} + m\omega q^2\right) = \omega \frac{P^2 + Q^2}{2}.$$

Verrebbe quindi spontaneo passare nel piano Q, P alle corrispondenti coordinate polari diciamo, r, φ con $r = \sqrt{P^2 + Q^2}$, ma tale trasformazione non è canonica perché non conserva l'area (ricordiamo che questa è condizione necessaria e sufficiente per la canonicità di una trasformazione, per sistemi a un solo grado di libertà). Si ha tuttavia

$$dQdP = r dr d\varphi = d\frac{r^2}{2}d\varphi,$$

e dunque la trasformazione

$$(Q, P) \rightarrow (\varphi, I), \quad I = \frac{Q^2 + P^2}{2}$$

è canonica. La nuova variabile I ha le dimensioni di una azione (energia per un tempo), perché in generale è un'azione ogni variabile coniugata a un angolo.³¹ Inoltre, H è funzione dell'azione I perché si ha evidentemente

$$H(I) = \omega I$$

e dunque le equazioni di Hamilton si risolvono immediatamente, avendosi $\dot{I} = 0$, $\dot{\varphi} = \omega$ (=cost).

Il fatto che qui ci interessa è però che l'azione I definita sopra ha un chiarissimo significato geometrico, perché essa è uguale ad $A/2\pi$ dove A è l'area racchiusa nel piano delle fasi da una curva di livello dell'energia, o equivalentemente da una

³⁰Si considerano trasformazioni canoniche, che nel caso di un grado di libertà sono definite dalla proprietà di conservare l'area, come avviene nel caso $Q = m\omega q, P = p/m\omega$ qui considerato.

³¹Più in generale si constata immediatamente che il prodotto $pq = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}q$ ha le dimensioni di una azione. In particolare, se q è un angolo, adimensionale, allora p è una azione.

curva di livello dell'azione I . D'altra parte il valore di tale area può essere espresso da un integrale curvilineo con riferimento a coordinate arbitrarie, come le variabili q, p originariamente considerate sopra, avendosi

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} p(t) \dot{q}(t) dt = \frac{m}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{q}(t)^2 dt \quad (9.3.1)$$

dove si è integrato lungo una soluzione $q(t), p(t)$ delle equazioni di Hamilton (e dunque lungo una linea di livello dell'energia), e si è usato $p = m\dot{q}$ (come ad esempio avviene nel caso di una particella su una retta). Questa formula per l'azione svolgerà un ruolo fondamentale nel procedimento di quantizzazione di Heisenberg.

Altro esempio paradigmatico di sistema che ammette variabili angolo-azione è l'elettrone nell'atomo di idrogeno (meccanicamente analogo al caso di un pianeta attratto dal Sole), o gli atomi idrogenoidi in cui si considera il moto di un elettrone periferico, su cui agisce sia il potenziale coulombiano del nucleo sia un potenziale descrivente in qualche maniera mediata l'azione degli altri elettroni "interni". Si noti bene che invece le variabili azione-angolo non esistono, sia per i moti d'urto (o di scattering) di un elettrone con un protone (che sono moti non confinati), sia (e questo è un fatto più rilevante) per il sistema dei due elettroni nell'atomo di elio, o per sistemi a più elettroni, perché in tal caso in generale non esistono integrali del moto in numero uguale al numero dei gradi di libertà.³²

Più in generale, considereremo il caso dei sistemi ad n gradi di libertà che siano integrabili (ammettano n costanti del moto in involuzione) e ci limiteremo alla regione dello spazio delle fasi in cui esistono solo moti confinati. Allora si dimostra (teorema di Arnol'd-Liouville) che è possibile introdurre nuove coordinate $I = (I_1, \dots, I_n)$, $\varphi = (\varphi_1, \dots, \varphi_n)$ di cui n siano angoli e le altre, dunque, delle azioni, in modo che l'hamiltoniana H del sistema è funzione delle sole azioni,

$$H = H(I).$$

Dunque le equazioni di Hamilton, $\dot{I} = \frac{\partial H}{\partial \varphi}$, $\dot{\varphi} = -\frac{\partial H}{\partial I}$, dicono anzitutto che $\dot{I} = 0$, sicché le azioni sono costanti del moto, $I(t) = I_0$ e poi che gli angoli crescono linearmente, $\varphi(t) = -\omega t + \varphi_0$, avendo frequenza (o meglio insieme di frequenze) $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_n)$ costante, data da

$$\omega(I) = \frac{\partial H}{\partial I}.$$

³²Inoltre, nel caso di più di un elettrone si ha anche la difficoltà che il sistema non può neppure essere considerato una perturbazione di un sistema integrabile (come avviene nel caso gravitazionale per il sistema planetario attorno al sole), perché non è "piccola" l'interazione repulsiva tra gli elettroni rispetto all'attrazione del nucleo. Infatti Heisenberg aveva potuto trattare in precedenza la quantizzazione dell'atomo di elio solo in un caso limite, in cui un elettrone è molto vicino al nucleo e l'altro molto distante, e dunque il secondo elettrone - quello distante - poteva essere trattato sostanzialmente come una perturbazione dell'elettrone dell'atomo di idrogeno.

Questa è la formula che sarà rilevante per quanto riguarda il teorema di corrispondenza di Bohr per le frequenze.

Notazioni diverse per le variabili azione–angolo: (I, φ) e $(J, w) = (2\pi I, \varphi/2\pi)$. Si tenga presente che, per quanto riguarda gli angoli, si può scrivere

$$\varphi(t) = \omega t \quad \text{oppure} \quad \varphi(t) = 2\pi\nu t .$$

e quindi vi sono due naturali scelte per le variabili q : gli angoli $\varphi \in [0, 2\pi)$, oppure gli “angoli ridotti” $w = \varphi/2\pi \in [0, 1)$ (non si confonda w con ω , nonostante la somiglianza tipografica!). I momenti coniugati a tali angoli (che in ogni caso sono azioni, con dimensioni energia per tempo) vengono denotati rispettivamente I e J , e si ha $J = 2\pi I$. Oggi si usano più comunemente le variabili I, φ (con la quantizzazione $I_n = n\hbar$) mentre ai tempi di Bohr, Sommerfeld e Heisenberg si usavano piuttosto le variabili $(J, w) = (2\pi I, \varphi/2\pi)$ (con la quantizzazione $J = nh$). Dunque l’energia dell’oscillatore armonico si scriveva $E_n = nh\nu$, mentre oggi si scrive piuttosto $E_n = n\hbar\omega$.

Il procedimento di quantizzazione di Bohr–Sommerfeld

Nel caso di Planck, riguardante l’oscillatore armonico in cui si ha $H(I, \varphi) = \omega I$, dove ω è una costante, quantizzare l’energia con la regola $E = E_n \stackrel{\text{def}}{=} n\hbar\omega$ o quantizzare l’azione con la regola $I = I_n \stackrel{\text{def}}{=} n\hbar$ è evidentemente la stessa cosa. Per i sistemi integrabili, in cui $H = H(I)$, è quindi spontaneo concepire che si possa formulare la regola di quantizzazione con la prescrizione che le azioni debbano essere un multiplo intero di \hbar , cioè in formule $I = I_n \stackrel{\text{def}}{=} n\hbar$, la quale poi induce automaticamente una quantizzazione dell’energia,

$$E = E_n \stackrel{\text{def}}{=} H(I_n) \quad \text{con} \quad I_n = n\hbar ,$$

Il fatto che si dovesse quantizzare l’azione era stato messo in luce particolarmente da Paul Ehrenfest, che aveva fatto presente come ciò potesse essere legato al noto fatto che l’azione è in casi significativi un invariante adiabatico (concetto che risale a Clausius, Helmholtz e Boltzmann).³³ Inoltre, nel 1911 era già stato fatto osservare da Nicholson che nel procedimento di quantizzazione dei moti atomici si doveva richiedere che “*the angular momentum of an atom can only rise or fall by discrete amounts*”, sicché fu spontaneo per Bohr introdurre l’ipotesi che lo stato fondamentale dell’atomo di idrogeno dovesse corrispondere ad un’orbita circolare con momento angolare uguale ad \hbar (si ricordi che il momento angolare ha proprio le dimensioni di una azione, e che nei moti circolari dell’elettrone nell’atomo di idrogeno l’energia è funzione del momento angolare orbitale).

³³Come caso significativo, Boltzmann ricordava l’esempio di una corda di uno strumento ad archi (violino, ma anche chitarra). Se si accorcia la lunghezza della corda, spostando il dito lungo la tastiera, come è ben noto aumenta la frequenza del suono, ma si constata anche che aumenta l’energia del suono. In effetti si trova che l’energia aumenta in maniera tale che il rapporto definente la corrispondente azione $I = E/\omega$ rimane costante (è un invariante, adiabatico).

Il teorema di corrispondenza di Bohr per le frequenze.

Abbiamo dunque la prescrizione di Bohr-Sommerfeld per la quantizzazione dei sistemi integrabili, con i livelli energetici $E_n = H(I_n)$ definiti tramite la quantizzazione dell'azione, $I_n = n\hbar$.

Poi, secondo Bohr, viene irraggiata energia ad esempio nel passaggio da E_n ad E_{n-1} e la frequenza (angolare) emessa, diciamola $\omega_{n,n-1}$ è data da

$$\omega_{n,n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} = \frac{H(n\hbar) - H((n-1)\hbar)}{\hbar}.$$

Ma, con uno sviluppo di Taylor al primo ordine, si ha

$$H(n\hbar) - H((n-1)\hbar) \simeq \hbar \frac{\partial H}{\partial I}((n-1/2)\hbar) \equiv \hbar \omega(n-1/2),$$

- scriviamo $\omega(n)$ per $\omega(I = n\hbar)$ - e dunque si ha

$$\omega_{n,n-1} \simeq \omega(n-1/2) \equiv \frac{\partial H}{\partial I}(n-1/2),$$

ovvero la frequenza "spettrale" (la frequenza osservata) $\omega_{n,n-1}$, espressa secondo la regola di Bohr, coincide proprio con la frequenza orbitale $\omega = \frac{\partial H}{\partial I}$, calcolata in un punto intermedio tra le corrispondenti orbite quantizzate $n, n-1$.³⁴ Ora, è noto che, nella maggior parte dei sistemi, come tipicamente nell'atomo di idrogeno (ma non nel caso dell'oscillatore armonico), per n molto grandi i livelli energetici si infittiscono fino a formare praticamente un continuo, per cui la frequenza orbitale viene a coincidere con quella spettrale prevista dalla regola di Bohr. Questo è sostanzialmente il "Teorema di corrispondenza per le frequenze" (nome dovuto a Ehrenfest): *Per grandi numeri quantici, le frequenze spettrali corrispondenti alla regola di Bohr coincidono con quelle "orbitali" previste dall'elettromagnetismo classico* (le "frequenze degli elettroni pensati come antenne").

Osserviamo infine che nella zona dei grandi numeri quantici n (cui il teorema di corrispondenza si riferisce) si ha $\omega(n-1) \simeq \omega(n)$ e quindi possiamo formulare il teorema di corrispondenza nella forma $\omega_{n,n-1} \simeq \omega(n)$. Anzi, ripercorrendo il calcolo appena compiuto si vede immediatamente che vale la formula più generale³⁵

$$\omega_{n,n-k} \simeq k\omega(n), \quad \text{o anche} \quad \omega_{n,n-k} \simeq k\omega(n-k), \quad (9.3.2)$$

³⁴Tra l'altro, è interessante ricordare che, nel primo lavoro del 1912 in cui Bohr proponeva la sua "teoria", egli cominciò proprio con il proporre che la frequenza spettrale emessa fosse una media delle frequenze orbitali corrispondenti a tutte le orbite comprese fra quelle estreme che definivano "il salto".

³⁵Si ha infatti

$$E_n \simeq E_{n-k} + k\hbar \frac{\partial H}{\partial I}, \quad \text{e dunque} \quad \frac{E_n - E_{n-k}}{\hbar} \simeq k\omega$$

cioè: Nella zona dei grandi numeri quantici la “frequenza spettrale” $\omega_{n,n-k}$ coincide con la k -esima armonica della frequenza orbitale fondamentale $\omega(n)$ dell’orbita relativa al livello n -esimo dell’energia. È questa la forma in cui il teorema di corrispondenza sarà utilizzato da Born, Kramers ed Heisenberg.

9.4 Il penultimo passo: The formal passage from classical mechanics to a “quantum mechanics” (Born, 1924).

Una notevole estensione del principio di corrispondenza fu poi fatta da Born. Ricordando la relazione tra frequenza spettrale e differenza di energie, la relazione (9.3.2) può leggersi come una *prescrizione di quantizzazione*, come il passaggio

$$k\omega(n) \equiv k \frac{\partial}{\partial I} H(n) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\hbar}(H_n - H_{n-k}) \simeq \frac{1}{\hbar}(H_{n+k} - H_n).$$

Si noti che questa prescrizione elimina una delle maggiori difficoltà dell’approccio di Bohr, ovvero la previsione di frequenze $k\omega(n)$ armoniche della frequenza fondamentale $\omega(n)$, che non sono osservate. Qui infatti esse sono sostituite da frequenze osservate, in quanto rispettano la regola di Rydberg–Ritz. L’armonica k -esima della frequenza orbitale del moto corrispondente al livello n viene sostituita dalla frequenza osservata relativa al salto tra i livelli n ed $n - k$. A posteriori, questo è un punto centrale per la reinterpretazione che verrà data da Heisenberg.

Più in generale, per una qualunque funzione $f(I)$ delle azioni Born propose la regola di quantizzazione³⁶

$$k \frac{\partial}{\partial I} f(n) \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\hbar}(f_n - f_{n-k}) \simeq \frac{1}{\hbar}(f_{n+k} - f_n). \quad (9.4.1)$$

Nelle parole di Born (1924, lavoro 7 dell’edizione di van der Waerden, pag. 191)³⁷, “*The assumption presents itself that the symbol $k \frac{\partial}{\partial I}$ has to be replaced by a similar difference symbol divided by \hbar* ” (con qualche nostro aggiustamento nelle notazioni). Born e Kramers applicarono tale procedimento di quantizzazione in relazione alle formule classiche che davano le intensità delle righe spettrali.³⁸

³⁶Questa ambiguità tra le scelte $f_n - f_{n-k}$ e $f_{n+k} - f_n$ svolse un ruolo rilevante nel passaggio cruciale compiuto da Heisenberg per “riformulare” la quantizzazione alla Bohr–Sommerfeld nel suo nuovo modo. Si veda più avanti. A proposito di queste due scelte, si veda anche la successiva discussione delle variabili azione–angolo in ambito quantistico, data da Dirac nel suo secondo lavoro (paragrafo 4, a pag. 424 della raccolta di van der Waerden).

³⁷Vedi anche Kramers, pag 200 di van der Waerden.

³⁸In effetti, un principio di corrispondenza esteso dalle frequenze alle ampiezze era già stato formulato da Bohr stesso nel 1918. Prendiamo da Whittaker pag 131–132. “*Bohr now extended this theorem by assuming that there is a relation between the intensity of the spectral line and the amplitude of the corresponding term in the classical multiple–Fourier expansion: in fact, that the transition*

Spieghiamo ora in quale senso nel suo lavoro del 1924 Born si proponeva di costruire (fabbricare, egli dice) una nuova “quantum mechanics”. Anzitutto egli si riferiva, come Bohr, soltanto ai sistemi integrabili, che ammettono variabili angolo azione e venivano quantizzati con il procedimento di Bohr-Sommerfeld. Considerava poi un sistema perturbato, per il quale era in grado di compiere, in ambito classico, tutti i calcoli della teoria delle perturbazioni ben noti “da sempre” per lo studio dei moti planetari. Le formule significative di questo procedimento perturbativo classico sono riassunte nel paragrafo 1 del lavoro di Born. Risulta che esse hanno tutte una medesima struttura, in cui compaiono espressioni del tipo

$$k \frac{\partial}{\partial I} f(I).$$

Nel paragrafo 2 Born applica quelle formule generali al caso di interesse per la fisica atomica, ovvero la teoria classica della dispersione (che in particolare dovrebbe fornire le intensità delle righe spettrali). Il passaggio alla teoria quantistica viene poi compiuto nel paragrafo 3 (dal titolo appunto “*Passage to quantum theory*”), e viene poi discusso nei successivi paragrafi.

Il programma era stato illustrato nell’introduzione (pag. 182), con le parole seguenti.

“What we shall do, is to bring the classical laws for the perturbation of a mechanical system, caused by internal coupling or external fields, into one and the same form which would very strongly suggest the formal passage from classical mechanics to a “quantum mechanics”. For this, the quantum rules as such will be retained essentially unchanged; as multiples of the action quantum h there will appear the action integrals of the unperturbed system *On the other hand, mechanics itself will undergo a change, in the sense of a transition from differential to difference equations, as already exhibited by Bohr’s frequency conditions.* In the simple case of nondegenerate systems, there seems then to be no room left for arbitrariness.”

Nel rileggere queste parole si comprende come in seguito Born manifestasse un sentimento misto tra l’ammirazione e l’amarezza nei confronti di Heisenberg, perché il programma poco dopo realizzato da Heisenberg era qui in gran parte anticipato. Già esistevano i livelli quantizzati dell’energia, e la nuova cinematica quantistica deve solo occuparsi di quantità relative a coppie (m, n) di tali livelli, e fornire quindi delle equazioni alle differenze finite, che devono essere costruite

probability associated with the genesis of the spectral line contains a factor proportional to the square of the corresponding coefficient in the Fourier series. Moreover, he extended this correspondence-principle for intensities by assuming its validity non only in the region of high-quantum numbers but over the whole range of quantum numbers, so that (nelle parole stesse di Bohr) “if any term in the classical multiple-Fourier expansion is absent, the spectral line, which corresponds to it according to the correspondence-theorem for frequencies, will also be absent”. Si tratta del **principio di selezione**. E Whittaker continua: “He postulated also that the polarization of the emitted spectral line may be inferred by the nature of the conjugated classical vibration” (Bohr, 1923). ... “An extensive memoir by Kramers supplied convincing evidence of the validity of Bohr correspondence-principle for the calculation of the intensity of spectral lines: while Kossel and Sommerfeld showed that the deductions from the selection principle were confirmed by experiment in the case of many different kinds of atoms.”

a partire dalle corrispondenti espressioni classiche, trasformando espressioni del tipo $k \frac{\partial}{\partial I} f(n)$ in corrispondenti differenze mediante la regola (9.4.1).

In questa atmosfera in cui tutto era “nell’aria”, mancava solo il colpo di genio, la *Erleuchtung*, l’illuminazione che di botto mettesse tutto a posto.³⁹ Infatti Heisenberg introdusse esplicitamente l’idea che si dovesse abbandonare il concetto stesso di orbita e che ci si dovesse restringere a considerare solo le tabelle (che egli sostanzialmente mostrerà avere il carattere di matrici) corrispondenti alle transizioni tra livelli energetici. Inoltre giunse a modificare la regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld ancora eliminando le orbite, ed eliminando addirittura ogni riferimento a variabili azione angolo, in modo che poteva essere applicata a qualunque sistema hamiltoniano in arbitrarie coordinate q, p . Paradossalmente, si deve a Born il fatto di avere poi subito compreso, anzitutto che le tabelle di Heisenberg erano matrici (dunque rappresentazioni di operatori in uno spazio vettoriale, rispetto a una certa base), e soprattutto (insieme con Jordan) come il procedimento di quantizzazione di Heisenberg potesse essere espresso (mediante una opportuna estensione) nella forma $[p, q] = -i \hbar$.

Le regole di corrispondenza come enunciate da Heisenberg

Riportiamo le regole di corrispondenza, come Heisenberg le enuncia nelle sue lezioni a Chicago.

Consideriamo un sistema classico (che si suppone ammettere variabili azione angolo) e un suo moto quasiperiodico $q(n, t)$ individuato dal valore $I = n \hbar$ dell’azione. Dunque la variabile classica $q(n, t)$, anch’essa quasiperiodica, avrà uno sviluppo di Fourier

$$q(n, t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} q_k(n) e^{ik\omega(n)t}, \quad \text{con} \quad q_{-k}(n) = q_k^*(n).$$

Allora Heisenberg assume le prescrizioni

$$k\omega(n) \rightarrow \omega_{n, n-k} \quad (9.4.2)$$

$$q_k(n) \rightarrow q_{n, n-k}, \quad (q_{nk} = q_{kn}^*) \quad (9.4.3)$$

$$k \frac{\partial}{\partial I} f(n) \rightarrow \frac{1}{\hbar} (f_{n+k} - f_n). \quad (9.4.4)$$

Si noti che la costante di Planck viene introdotta solo nella terza prescrizione. Vedremo infatti che proprio attraverso tale prescrizione la costante \hbar entrerà nella condizione di quantizzazione di Heisenberg (la sua “*sum rule*”).

³⁹A questo proposito un aspetto centrale del contributo di Heisenberg consistette nel comprendere che anche le ampiezze (piuttosto che il loro modulo al quadrato, ovvero le intensità) hanno significato fisico, e che dunque proprio ad esse dovesse applicarsi il procedimento di quantizzazione (nella forma di Born). Invece Born aveva esplicitamente assunto che si dovessero quantizzare solo le intensità e non le ampiezze.

La prima regola (rimpiazzamento delle armoniche, non osservate, con le frequenze osservate) è semplicemente un caso particolare della terza, relativa alla scelta $f = H$ della funzione f (si ricordi $\omega = \frac{\partial H}{\partial I}$ e $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ con $E_n = H(n\hbar)$). La prima e la seconda sono ben descritte nelle parole di Heisenberg (dalle lezioni di Chicago) “*There is therefore asymptotic agreement ... between the spectral frequency $\omega(n, n - k)$ and the harmonic $k\omega(n)$ in the n or $n - k$ stationary state.*” E aggiunge: “*Since the harmonic elements of the matrices of quantum mechanics represent the spectral lines, this suggests a general coordination between the matrix element $q_{n, n-k} \exp(i\omega_{n, n-k} t)$ and the harmonic k in the n stationary state. More briefly:*

$$q_{n, n-k} e^{i\omega_{n, n-k} t} \quad \text{corresponds to} \quad q_k(n) e^{ik\omega(n)t} \quad (9.4.5)$$

in the region of large quantum numbers”. Si osserva che per grandi n e piccoli k si ha $\omega_{n, n-k} \simeq k\omega(n)$ e anche $q_{n, n-k} \simeq q_k(n)$ (teorema di corrispondenza per le frequenze), e allora si estende tale teorema ad assumere il ruolo di principio, mediante la prescrizione che le quantità classiche $q_k(n)$, $k\omega(n)$ vadano trasformate in (fatte corrispondere a) due tabelle (labellate da indici m, n), rispettivamente proprio con elementi $q_{n, n-k}$ ed $\omega_{n, n-k}$. Inoltre, la quantità $|q_{n, n-k}|^2$ verrà poi interpretata come proporzionale alla probabilità di transizione tra lo stato E_n e lo stato E_{n-k} .

Il calcolo della suscettività

Mostriamo ora come Born intendesse andare oltre la “old quantum mechanics” di Bohr, la quale si limitava a calcolare i livelli di anzitutto energia, prendendo la espressione dell’energia $H(I)$ in variabili angolo-azione e quantizzando l’azione: $E_n = H(I_n)$, con $I_n = n\hbar$. Egli intendeva applicare il principio di corrispondenza per ottenere le espressioni quantistiche di altre quantità. La più significativa quantità era la suscettività $\chi(\omega)$, che gli avrebbe permesso di calcolare gli spettri, superando così il procedimento che fa uso della regola di Bohr per le righe.

Ricordiamo che per calcolare la suscettività, seguendo Drude, bisogna conoscere il valore del momento di dipolo elettrico di un atomo, dovuto ad un campo incidente, ad esempio della forma $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$. Nturlamente Born, a differenza di Drude che scriveva nel 1905, sei anni prima della scoperta del nucleo da parte di Rutherford, pensava agli elettroni come orbitanti attorno al nucleo, invece che attratti da molle a punti fissi all’interno dell’atomo. Egli allora applicava i metodi classici della teoria delle perturbazioni, ben familiari nel caso dei pianeti orbitanti attorno al sole, e riuscì anzitutto ad ottenere per la suscettività una formula analoga a quella di Drude⁴⁰ Infatti, nel suo lavoro del 1924 (lavoro 7 dell’edizione di van der Waerden), trattando il campo incidente come una piccola perturbazione, Born calcola il dipolo al primo ordine nella perturbazione. Poiché nel suo caso l’atomo è supposto avere un solo elettrone ottico, bisogna porre $N = 1$ per la densità di elettroni che compare nella formula (8.3.1) di Drude. Allora la polarizzazione \mathcal{P} al primo ordine è data dalla formula (24) di pag 188 dell’edizione

⁴⁰Una discussione significativa della dispersione, che condusse all’articolo di Heisenberg, si trova nella lezione 14 (soprattutto la parte finale, a pag. 42) delle lezioni che Born tenne al MIT nell’inverno 1925–26. Si veda Max Born, *Problems of Atomic Dynamics*.

di van der Waerden,⁴¹ cioè

$$\mathcal{P} = -2e^2 \mathcal{E}_0 \cos \omega t \sum_{k>0} k \frac{\partial}{\partial I} \frac{|q_k|^2 k \omega_n}{(k\omega_n)^2 - \omega^2},$$

da cui ottiene per la suscettività χ la formula (che nell'articolo Born non scrive)

$$\chi = -2e^2 \sum_{k>0} k \frac{\partial}{\partial I} \frac{|q_k|^2 k \omega_n}{(k\omega_n)^2 - \omega^2}.$$

Questa formula, ancora completamente classica, non corrisponde allo spettro osservato, perché i picchi, dovuti agli zeri del denominatore, coincidono con le armoniche $k\omega_n$ della frequenza ω_n e non con le frequenze previste dalla regola di Bohr $(E_n - E_m)/\hbar$. A questo dovrebbe sopperire la corrispondente formula quantistica.

Born ed Heisenberg

A questo punto Born dovrebbe scrivere la corrispondente formula quantizzata secondo la prescrizione di corrispondenza sopra ricordata, ovvero

$$\chi = -\frac{2e^2}{h} \sum_{k=0}^{+\infty} \left[\frac{|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k}}{\omega_{n,n+k}^2 - \omega^2} - \frac{|q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k}}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega^2} \right].$$

Tuttavia questa è l'espressione che si trova scritta nel successivo lavoro di Heisenberg, in cui venne creata la meccanica quantistica, che discuteremo nel prossima capitolo.⁴² Invece, quasi incredibilmente, Born scrive l'espressione⁴³

$$\chi = -\frac{2e^2}{h} \sum \left[\frac{\Gamma_{n+k,n} \omega_{n+k,n}}{\omega_{n+k,n}^2 - \omega^2} - \frac{\Gamma_{n,n-k} \omega_{n,n-k}}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega^2} \right],$$

che effettivamente mostra il "giusto" comportamento, perché ora i picchi seguono la corretta regola di Bohr. Tuttavia il punto cruciale, nel quale inciampò Born mentre fece poi il grande salto Heisenberg, è che Born fa apparire nella sua formula le quantità $\Gamma_{n+k,n}$, che corrispondono alle intensità, e in termini delle

⁴¹Il momento \mathcal{P} viene là denotato con p_x (naturalmente in alfabeto gotico), e con un apice (1) (approssimazione al primo ordine), mentre la frequenza ω viene denotata con ω_0 . Anche le altre notazioni sono un poco diverse.

⁴²In effetti Heisenberg stesso si riferisce a tale formula come a quella della *Kramers dispersion theory*, a pag 268 della raccolta di van der Waerden. Si vedano i due lavori di Kramers riportati in quella raccolta, particolarmente la formula (5) del primo lavoro, pag. 179. Tuttavia la formula più vicina a quella del lavoro di Heisenberg del 1925 è la formula (29) del lavoro di Kramers e Heisenberg (pag. 236 di vdW). In ogni caso, è quest'ultimo il lavoro più importante, perché in esso venne riconosciuto il ruolo delle ampiezze q_{mn} , come numeri complessi, contenenti una fase avente significato fisico come in ottica.

⁴³Si noti che qui il segno delle frequenze che appare nel primo termine a destra è corretto.

ampiezze sono date da $\Gamma_{n+k,n} = |q_{n+k,n}|^2$. Ma in effetti le ampiezze $q_{n+k,n}$ sono state eliminate dalla formula, e questo ideologicamente, perché egli stesso afferma “*Evidently, it is only the quadratic expressions which have a quantum mechanical meaning*” !! E questo, nonostante che egli avesse precedentemente descritto il suo approccio come (si ricordi che gli oscillatori virtuali sono quelli cui competono le frequenze empiriche ω_{mn}) “... *the present approach, which looks upon the virtual oscillators as the real primary thing.*”⁴⁴

Invece, si può dire che essenzialmente l'unico punto cruciale introdotto da Heisenberg, in cui questi veramente superò Born, consistette nel comprendere che erano le ampiezze complesse q_{mn} che dovevano svolgere un ruolo centrale nella nuova meccanica. Infatti, già si faceva riferimento⁴⁵ a degli oscillatori virtuali, che corrispondevano alle frequenze empiriche ω_{mn} soddisfacenti la legge di Rydberg-Ritz, e avevano sostituito gli oscillatori di Drude (pensati come molecole all'interno dell'atomo). E infatti tali frequenze apparivano ora nella formula quantistica di Born per la suscettività. Ma gli oscillatori di Born non avevano corpo, perché mancava loro una ampiezza (cioè la quantità che “oscilla”). La grande idea di Heisenberg fu allora che gli oscillatori virtuali avessero anche delle ampiezze, quantità complesse, con un modulo e una fase,⁴⁶ e l'ampiezza relativa all'oscillatore virtuale di frequenza ω_{mn} fosse proprio la quantità q_{mn} , che il principio di corrispondenza nella forma sostanzialmente datagli da Born già forniva servita sul piatto. Queste ampiezze dovevano costituire l'oggetto fondamentale della teoria (insieme con le corrispondenti frequenze), e non le intensità $\Gamma_{mn} = |q_{mn}|^2$. Infatti queste ampiezze complesse q_{mn} saranno proprio gli elementi di matrice, e quindi sostanzialmente gli operatori che descriveranno le osservabili nella MQ, come egli illustrerà nella prima parte del suo lavoro, relativo alla sua “nuova cinematica”. La cosa quasi incredibile è che la dinamica per ogni ampiezza q_{mn} (cioè per ogni elemento di matrice del corrispondente operatore) sarà niente altro che l'equazione di Newton, come Heisenberg mostrerà nella seconda parte del suo lavoro.

Si capisce quindi come Born debba essere rimasto traumatizzato quando Heisenberg gli presentò il suo lavoro, come se gli fosse sfuggito un punto che a posteriori potrebbe apparire anche semplice a dirsi, ma evidentemente era stato difficilissimo da concepirsi. Si tratta di quelle situazioni in cui tutte le formule sono già praticamente disponibili, ma manca il colpo di genio di chi sa rimetterle tutte a posto, a seguito di una profonda illuminazione, e indica esplicitamente un preciso elemento qualitativamente nuovo. Si spiega in questo modo il tono delle parole di incredibile ammirazione (forse mescolata con un senso di rammarico) con cui ha inizio il lavoro di Born e del suo allievo Jordan. Infatti, dopo avere citato come Heisenberg avesse formulato una nuova meccanica quantistica, essi dicono: “*The physical reasoning which led Heisenberg to this development has been*

⁴⁴E continua con “...and looks upon the classical calculation methods only as a means to a rational tracking down of the true laws of quantum mechanics”, Van der Waerden, pag. 190.

⁴⁵Si veda particolarmente il lavoro di Bohr, Kramers e Slater ...

⁴⁶Come già egli aveva messo in luce in un lavoro con Kramers.

so clearly described by him [nel suo lavoro del 1925] that any supplementary remarks appear superfluous. Having been in the advantageous position to familiarize ourselves with his ideas throughout their formative stages, ... we now strive to clarify the mathematical formal content of his approach ...". È questo il passaggio cruciale della creazione della MQ, che si manifestò, suscitando stupore, con due atti di illuminazione (su Heisenberg prima (la celebre *Erleuchtung*), e poi su Born – moltiplicazione di Heisenberg come moltiplicazione di matrici).

Confronto tra la formula quantistica e quella di Drude, per la suscettività. Si deve notare il grande passo avanti che in ogni caso fu compiuto da Born. Infatti nella teoria di Drude le frequenze empiriche osservate venivano identificate con le frequenze delle molle che richiamavano gli elettroni verso dei punti di equilibrio, fissi all'interno dell'atomo, mentre nell'atomo di Rutherford questo non era più concepibile perchè gli elettroni dovevano orbitare attorno al nucleo. Allora Born concepisce gli elettroni ruotanti sulle orbite quantizzate di Bohr, e inoltre sollecitati da un'onda esterna. Allora applicando le classiche teorie delle perturbazioni e introducendo "la nuova meccanica" secondo una generalizzazione del principio di corrispondenza di Bohr, ottiene infine per la polarizzazione una formula che ha proprio la forma prevista dalla "teoria delle molle" di Drude. Ogni riga corrisponde a un termine con un denominatore appropriato $\omega_{mn}^2 - \omega^2$. Tuttavia, a differenza della formula di Drude, ora non appare il termine immaginario corrispondente alla forza di smorzamento, il che vuol dire che le righe non hanno larghezza. Questo in effetti è un limite che verrà superato solo nel 1957 dalla teoria di Green-Kubo, e permarrà fino allora inalterato.⁴⁷ Infine manca ancora la regola di somma, che riguarda i numeratori, e risulterà l'elemento determinante per definire la regola di quantizzazione di Heisenberg.

⁴⁷Si veda la discussione sulla larghezza delle righe nel libro di Heitler. Si veda anche l'articolo degli anni settanta di Van Vleck, in cui egli osserva come in tutti gli studi compiuti nel periodo che qui stiamo considerando, si faceva riferimento solo a spettri di righe senza larghezza.

Capitolo 10

Heisenberg, 29 luglio 1925

Eccoci ora al punto culminante della svolta quantistica, avvenuta il 29 luglio 1925 con l'invio per la pubblicazione del lavoro "*Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen*"¹ di Heisenberg sul volume 33 della *Zeitschrift für Physik*. E, convenientemente, questo capitolo su Heisenberg è posto a metà del libro. La svolta si può enunciare molto semplicemente. Fino a questo momento ci si era concentrati sul problema dinamico, ovvero su quali fossero le equazioni di moto "corrette" da usarsi al posto di quelle di Newton. Heisenberg sposta invece l'attenzione sulla cinematica: come devo descrivere il movimento degli elettroni (o in generale degli enti microfisici)?

Lo scopo di questo capitolo è anzitutto quello di illustrare la sua risposta, che è quella della meccanica quantistica diciamo "ortodossa". Secondo gli autori rileggere direttamente questo lavoro è particolarmente illuminante, perché risulta totalmente privo di quegli orpelli matematici (spazi di Hilbert, operatori autaggiunti e quant'altro) che oscurano in qualche modo il significato fisico degli enti introdotti. Perché, contrariamente all'impressione che si riceve dalla lettura dei comuni manuali, ovvero di una meccanica quantistica come il massimo dell'astrazione lontana dall'esperienza, lo scopo programmatico di Heisenberg è di costruire una cinematica che sia totalmente ancorata a ciò che realmente si sperimenta, eliminando dunque ogni riferimento a quantità inosservabili (come ad esempio l'orbita individuale del singolo elettrone). Naturalmente ne nasce una certa ineleganza matematica, la stessa ineleganza che passa tra l'affermazione "ad ogni osservabile corrisponde un operatore autaggiunto in un opportuno spazio di Hilbert", e l'analoga di Heisenberg, "i risultati di una misura possono essere espressi sotto forma di tabella". L'ineleganza si traduce però in una certa oscurità del lavoro di Heisenberg,² ed è per questo che nel presente capitolo cercheremo di commentarlo passo passo.

¹Quantum-theoretical reinterpretation of kinematic and mechanical relations, secondo la traduzione data nella raccolta di van der Waerden.

²Con grande umiltà uno dei più considerevoli fisici teorici dei tempi presenti, confessa in un suo libro di non essere mai riuscito, in tutta la sua vita, a capire l'articolo di Heisenberg.

Tornando al programma di Heisenberg, in un certo senso si potrebbe pensare che questo sia il massimo di un programma “realista” e “positivista”. Il fatto interessante è che invece un tale programma porti alla dissoluzione dell’oggettività del mondo fisico, lasciandoci con una teoria di ciò che l’osservatore percepisce del mondo, e non con una teoria del mondo “in sé”, dunque una teoria che lasciava molto insoddisfatto Einstein. Ma, a parte questa digressione diciamo filosofica, il programma di Heisenberg di utilizzare solo elementi osservabili nella costruzione della cinematica, è quello che dovrebbe essere il più semplice a tradursi nei termini del programma di Einstein, poiché, dopo tutto, ogni teoria “corretta” deve ben riprodurre i dati sperimentali. È quindi per questo che l’analisi del lavoro di Heisenberg occupa un posto (anche fisicamente) centrale in questo libro.

10.1 La nuova “cinematica” di Heisenberg.

Il paragrafo 1 del lavoro di Heisenberg si legge abbastanza bene, anche se in effetti la lettura può avvenire a livelli alquanto diversi. Heisenberg, ispirandosi al procedimento di Einstein a proposito dell’ introduzione della relatività ristretta (ma Einstein fece notare ad Heisenberg, in maniera alquanto ferma e piuttosto dura, che non apprezzava tale analogia)³ insiste sul fatto che vuole sbarazzarsi di concetti come il movimento $q(t)$ (o la traiettoria), Per lui, infatti, il problema fondamentale della nuova meccanica non è dinamico, tant’è vero che nel secondo paragrafo del suo lavoro assumerà come valida l’equazione di Newton (opportuna-mente reinterpretata). Il problema è essenzialmente cinematico: come rappresentare il movimento di qualcosa, come l’elettrone, che si pensa inosservabile. Nel procedimento di Bohr le traiettorie erano ancora necessarie per formulare la prescrizione di quantizzazione, ed egli invece vuole fare riferimento solo alle quantità osservabili. Egli considera come quantità osservabili le righe spettrali, con le loro frequenze e le loro intensità, anzi le loro “ampiezze” (cioè sostanzialmente il campo elettrico), quantità complesse il cui modulo al quadrato fornisce le intensità, osservando però che sono rilevanti anche le loro fasi, come avviene in ottica.⁴ Naturalmente, se le righe sono le sole quantità osservabili, si ha allora il problema di come si debbano o possano descrivere gli elettroni o i nuclei, ritenuti inosservabili. È questo il problema cinematico posto da Heisenberg.

Il punto cruciale nel procedimento di Heisenberg è il ruolo del principio di Rydberg–Ritz (1908), secondo il quale la frequenza angolare ω di ogni riga

³Si veda Heisenberg, *Encounters with Einstein*. L’analogia cui pensava Heisenberg è che egli intende eliminare dalla fisica atomica le orbite degli elettroni o dei nuclei, analogamente a come Einstein avrebbe eliminato l’etere in elettrodinamica. Ma Einstein non era d’accordo, come si può constatare ad esempio leggendo un suo celebre articolo sull’etere.

⁴Si tenga presente che si ammetteva che le intensità fossero proporzionali alle “probabilità di transizione” introdotte nel 1917 da Einstein. Questo costituiva il contributo fondamentale che egli aveva dato, nel lavoro in cui aveva mostrato come la legge di Planck corrisponda all’equilibrio tra emissione spontanea, ed emissione ed assorbimento stimolati dalla radiazione, in cui vennero introdotti i celebri fattori A e B .

è individuata da due numeri, diciamo n ed m (anche se in generale ognuno di questi due numeri sta per un insieme di più numeri – si pensi ai numeri quantici n, l, m che individuano un livello dell'atomo di idrogeno), e si ha il “principio di combinazione”

$$\omega_{mk} + \omega_{kn} = \omega_{mn} . \quad (10.1.1)$$

Questo è equivalente a dire che ogni frequenza spettrale (la frequenza osservata) è esprimibile come differenza di due termini (*terms*) T_n, T_m , e corrisponde alla regola di Bohr secondo cui ogni riga è associata alla transizione tra due livelli E_n, E_m :

$$\omega_{nm} = T_n - T_m = \frac{E_n}{\hbar} - \frac{E_m}{\hbar} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (10.1.2)$$

(si tenga presente che le frequenze così definite hanno valori sia positivi che negativi, anzi si ha $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$).⁵ D'altra parte, il procedimento di Bohr appariva ibrido, perché da una parte faceva riferimento a concetti classici (le orbite corrispondenti ai livelli E_n , lungo le quali l'elettrone si muoverebbe senza irraggiare, contro l'elettromagnetismo classico, mentre dall'altra doveva ammettere che l'irraggiamento si producesse soltanto durante un “salto quantico”. Dunque Heisenberg rinuncia ideologicamente a parlare delle orbite e si limita a parlare delle righe osservate. In altri termini, Heisenberg rinuncia alle frequenze orbitali e si comporta come se il sistema (l'atomo, la molecola) fosse costituito da *oscillatori virtuali* – questo era il nome introdotto in un lavoro di Bohr, Kramers e Slater – oscillanti proprio alle frequenze spettrali osservate ω_{nm} (in analogia a quanto si faceva con il modello di Drude, prima dell'introduzione del modello planetario di Rutherford).

Dunque Heisenberg ammette che il sistema in studio sia “*rappresentato*”, nella sua globalità, dall'insieme di tutte le righe spettrali, con le corrispondenti frequenze ω_{mn} (con due indici, quindi una *tabella*, come egli la chiama), e ad ogni riga spettrale (mn) sia associata una ampiezza complessa a_{mn} , e quindi disponiamo di una tabella, a priori infinita, di ampiezze. Ma a quale grandezza fisica dell'elettrone deve pensarsi associata questa tabella? L'elemento che permette di sostituire il campo con una grandezza puramente meccanica sta nella osservazione che in elettromagnetismo la parte preponderante del campo emesso da un atomo risulta essere proporzionale al momento di dipolo elettrico dell'atomo. Considerando come prototipo il caso semplice di un solo elettrone che si muova lungo un asse, tale momento di dipolo è nient'altro che $-eq(t)$ dove q è la posizione dell'elettrone rispetto ad un punto fisso (il nucleo dell'atomo nel caso fisico). Dunque tutto si riduce ad introdurre l'analogo quantistico della funzione $q = q(t)$, quantità di tipo puramente “meccanico”, ed è quindi la posizione $q(t)$ che diventa una tabella.

⁵Questo è un punto cruciale, legato al fatto che Heisenberg considera come quantità fisiche le ampiezze complesse anziché limitarsi a considerare i loro moduli al quadrato (le corrispondenti intensità). Infatti, sviluppando una grandezza in serie di Fourier in forma complessa, del tipo $x(t) = \sum_k x_k \exp(ik\omega t)$, si hanno “frequenze” sia positive che negative. Ad esempio, nel caso di un'orbita periodica con frequenza fondamentale ω lo spettro è dato da $k\omega$ con k intero relativo.

Si ha qui un passaggio cruciale, dal mondo del campo elettromagnetico (ampiezze o intensità delle righe) al mondo della meccanica, due mondi che, come mostra una lettura attenta, coesistevano (persino nelle notazioni) nel lavoro di Heisenberg. Proprio per questo Heisenberg parla a tale proposito di “cinematica” come cinematica dell’elettrone, indipendente dal campo che in qualche modo viene eliminato.

Osservazione. Su questo passaggio centrale del procedimento di Heisenberg ritorneremo in seguito. Quello che vogliamo sottolineare è che egli si concentra su un singolo atomo (e quindi, nel caso dell’idrogeno, su un singolo elettrone, un singolo dipolo elementare). Invece, nella teoria microscopica in generale si considera il momento di dipolo totale dovuto a tutti gli atomi o le molecole costituenti il sistema macroscopico studiato. Solo nel caso di gas molto diluiti ci si può ridurre al caso del singolo dipolo (atomo o molecola). Ma anche in tal caso il ruolo della totalità del sistema è fondamentale. Infatti, anzitutto è il sistema globale che emette le righe, perché l’emissione dovuta a un singolo atomo è impercettibile. Ma soprattutto perché, come vedremo, è la considerazione del sistema totale che garantisce la cancellazione di WF, la quale a sua volta risolve la difficoltà cruciale della instabilità dell’atomo di Rutherford, se considerato come atomo singolo.⁶

Pertanto Heisenberg prende come quantità meccanica rilevante per l’elettrone il suo momento di dipolo elettrico, sostanzialmente la sua posizione $q = q(t)$ valutata rispetto a un centro fisso (cioè il suo spostamento dal centro), e compie il salto di considerare la corrispondente “tabella” $q_{mn}(t)$ dipendente dal tempo, come “rappresentativa” (questa è la parola che egli usa) del movimento $q(t)$ dell’elettrone.⁷ Questa tabella q_{mn} a sua volta sarà in qualche modo connessa alla tabella “sperimentale” delle ampiezze a_{mn} del campo.

Seguendo Heisenberg, ammettiamo dunque che ad ogni grandezza relativa alla particella (o più in generale relativa al sistema meccanico in studio), ad esempio alla posizione q di un elettrone, sia associata una tabella di numeri complessi q_{mn} . Per quanto riguarda la dipendenza dal tempo,⁸ egli ben naturalmente assume che ogni elemento q_{mn} della tabella abbia come evoluzione temporale proprio quella di un oscillatore armonico di frequenza ω_{mn} , come deve essere per un oscillatore virtuale di quella frequenza.⁹ Dunque egli assume che si abbia¹⁰

$$q_{mn}(t) = q_{mn} e^{i\omega_{mn}t} . \quad (10.1.3)$$

⁶Si veda il libro di Van Vleck.

⁷Si noti che nel lavoro di Heisenberg il nome della grandezza è a , anziché q o x , come se in qualche modo la tabella si riferisse ancora all’ampiezza del campo, che egli denotava con la lettera a .

⁸Questo passaggio è cruciale, perché a rigore la dipendenza temporale delle grandezze dovrebbe essere di pertinenza della dinamica e non della cinematica. Ed infatti nascerà subito un problema di compatibilità, che sarà risolto da Heisenberg attraverso al sua “sum rule”, in seguito portata a compimento da Born e Jordan, e infine da Dirac.

⁹In ogni caso, vi è anche qui un mescolamento di meccanica ed elettromagnetismo.

¹⁰La notazione potrebbe sembrare non felicissima, e a destra ci si potrebbe aspettare un simbolo come q_{mn}^0 .

Poiché le grandezze fisiche osservabili hanno valori reali, Heisenberg ammette inoltre che la tabella (matrice) sia hermitiana, ovvero abbia la proprietà

$$q_{nm} = q_{mn}^*$$

dove l'asterisco denota il complesso coniugato, analogamente a quanto avviene per una serie di Fourier complessa che rappresenta una grandezza reale, $q(t) = \sum_k q_k \exp(ik\omega t)$, in cui si ha $q_{-k} = q_k^*$. Questa tabella, dice Heisenberg, è il "rappresentativo" della osservabile (ovvero, qui, della posizione).

Vediamo ora come queste tabelle risultano avere una legge di moltiplicazione, che sarà poco dopo riconosciuta da Born (si ricordi quando Born dice "I suddenly saw light") come l'operazione di moltiplicazione tra matrici. È proprio la legge di evoluzione temporale, ovvero la "fase" $\varphi(t) = i\omega t$, unita alla legge di combinazione di Rydberg-Ritz, che produce questa proprietà. Heisenberg si domanda: se alla grandezza q associamo la tabella q_{mn} , allora quale tabella dobbiamo associare alla grandezza q^2 ?

La motivazione,¹¹ come egli spiega, è che il campo che viene osservato quando si misura un spettro è il "far field" (che decade come $1/r$) proveniente da una sorgente lontana, e dunque si deve pensare creato non solo da dipoli, ma da tutta uno sviluppo in serie (noto come sviluppo in "multipoli"), che quindi coinvolge potenze q^l di ogni ordine l . Ora, nel caso classico, se $q(t)$ evolve con una fase $i\omega t$, si ha che q^2 evolve con la fase $2\omega t$ e così via, mentre le armoniche non sono osservate, perché le frequenze osservate risultano soddisfare la legge di Rydberg-Ritz. Come si può superare questo scoglio? La soluzione inventata da Heisenberg è allora che "si deve riguardare l'insieme $q_{mn}(t) = q_{mn} \exp i\omega_{mn} t$ come esso steso un "rappresentativo" della quantità $q(t)$, ed è dunque in questa luce che ci si deve chiedere come risulti conseguentemente rappresentata la quantità $q(t)^2$ ". La risposta consiste nel richiedere che l'elemento (mn) di ogni osservabile, in particolare di q^2 , debba avere la medesima evoluzione temporale che ha l'analogo elemento (mn) della tabella corrispondente a q . Ovvero, che per entrambe le quantità $q(t)$ e $q(t)^2$ la fase sia $i\omega_{m,n} t$. In altri termini, si ha una tutta una "orchestra virtuale", costituita da singoli oscillatori virtuali, uno per ogni indice (mn) della tabella. L'orchestra è la tabella, che rappresenta, nella sua globalità, la quantità $q(t)$. E una opportuna tabella diversa, ma con la identica evoluzione per ogni elemento (mn) , rappresenterà ogni sua potenza e più in generale ogni sua funzione.

D'altra parte dal principio di Rydberg-Ritz il prodotto dei due elementi (mk) , (kn) ha allora una fase pari appunto a $i\omega_{m,n} t$, qualunque sia k , in quanto ricordando che il prodotto di due numeri complessi ha una fase che è la somma delle fasi dei fattori, si ottiene

$$i\omega_{mk} t + i\omega_{kn} t = i(\omega_{mk} + \omega_{kn})t = i\omega_{mn} t .$$

¹¹Un'altra ragione era senz'altro che egli voleva studiare il problema dell'oscillatore anarmonico, con equazione del tipo $\ddot{q} + \omega_0^2 q + \lambda q^2 = 0$.

Quindi avviene che se si definisce la tabella di $q^2(t)$ in termini di quella di $q(t)$ mediante la relazione

$$(q^2)_{mn}(t) = \sum_k q_{mk}(t)q_{kn}(t)$$

(appunto il consueto prodotto, righe per colonne, di matrici) allora ogni elemento (mn) di $q^2(t)$ ha la medesima fase temporale del corrispondente elemento (mn) della tabella $q_{mn}(t)$.

A questo punto Heisenberg inserisce una rilevante osservazione, che mette in luce un punto cruciale che differenzia la sua trattazione da quella di Born (pag. 165 di van der Waerden). Egli fa presente che nella legge di moltiplicazione i fattori sono dei numeri complessi, con i loro moduli ma anche con le loro fasi, “*which have just as great a physical significance as their classical analogs*”.¹²

Vedremo che, nei termini familiari della successiva MQ, questo corrisponde alla proprietà che, per un sistema con una sua Hamiltoniana H , ogni osservabile A evolve secondo la regola $A(t) = \exp(-iHt/\hbar)A \exp(iHt/\hbar)$.

Dunque la tabella q_{mn} è diventata una matrice rappresentante la grandezza q (e pertanto implicitamente un operatore riferito ad una base), e q^2 è il corrispondente operatore prodotto di q con q . Così anche sappiamo ora definire q^3 (è proprio questo il secondo esempio considerato da Heisenberg) e più in generale il prodotto di grandezze diverse, o le funzioni di una grandezza (definite mediante polinomi, attraverso sviluppo in serie). Heisenberg osserva subito che per due grandezze diverse A, B in generale il prodotto non sarà commutativo, ovvero si avrà $AB - BA \neq 0$. Le osservabili costituiscono dunque, come oggi diciamo, un'algebra noncommutativa (definendo nel modo ovvio la somma di due elementi e il prodotto di un elemento per un scalare).

Traduzione nel linguaggio dei manuali: *Heisenberg representation* (rappresentazione) e *Heisenberg picture* (descrizione)

A questo punto può forse convenire, per un migliore orientamento del lettore, anticipare la connessione con quanto si trova su tutti i manuali (e in ogni caso venne storicamente definito nel giro di pochi mesi dopo il lavoro di Heisenberg, e soprattutto, poco dopo, da Schrödinger). Heisenberg sta dunque dicendo implicitamente che nella nuova meccanica le osservabili (posizione, momento, ...) vengono descritte da operatori agenti su uno spazio di Hilbert complesso, che Born e Jordan mostreranno subito avere dimensione infinita. Infine, come tutti sappiamo, questi operatori sono rappresentati da matrici quando si fissi una base.

¹²E aggiunge: “Only the origin of the time scale and hence a phase factor common to all the A_{mn} - gli elementi di matrice - is arbitrary and accordingly devoid of physical significance, but the phases of the individual A_{mn} enter in an essential manner into the quantity A ”. E rimanda al suo lavoro con Kramers, riprodotto come lavoro 10 nella raccolta di van der Waerden.

Scelta della notazione. Qui seguiamo le notazioni del libretto di Heisenberg, ammettendo per semplicità di avere a che fare con uno spazio di Hilbert (infinito dimensionale) complesso, in cui il prodotto scalare tra due vettori u, v sarà denotato con (u, v) . In effetti le cose sono più complicate, e sarebbe più appropriato usare l'approccio di Dirac mediante bra e ket. Ai fini della esposizione dei concetti centrali a livello euristico, è sufficiente questa semplice schematizzazione usata da Heisenberg (oltre che, ad esempio, da Weyl).

Il primo punto da osservare è che implicitamente Heisenberg sta prendendo come base gli autovettori dell'energia, definiti da

$$Hu_n = E_n u_n,$$

sicché ad esempio gli elementi di matrice q_{mn} (la tabella) dell'operatore q é sono dati da

$$q_{mn} = (u_m, q u_n)$$

(per semplicità di notazione, qui e nel seguito stiamo ammettendo che le osservabili abbiano solo spettro discreto),

Quando si sceglie la base dell'energia, si dice che si lavora in *rappresentazione di Heisenberg*.

La ragione per cui si capisce che Heisenberg ha scelto la base dell'energia (ovvero, appunto, lavora in rappresentazione di Heisenberg) è il modo in cui egli decide di fissare l'evoluzione temporale delle osservabili: qualunque sia l'osservabile, diciamo f con elementi di matrice f_{mn} , egli assume che ogni elemento di matrice abbia una evoluzione temporale oscillante con una fase che cresce linearmente col tempo attraverso la corrispondente frequenza spettrale data dalla regola di Bohr $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$,

$$f_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} f_{mn} = e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} f_{mn}$$

(come Heisenberg, stiamo denotando $f(0) \equiv f$). Come si controlla immediatamente, essendo in rappresentazione di Heisenberg (cioè nella base dell'energia, in cui l'hamiltoniana è una matrice diagonale, $H_{mn} = \delta_{mn}E_m$) ciò equivale ad assumere che l'evoluzione temporale del corrispondente operatore f sia data da

$$f(t) = e^{iHt/\hbar} f e^{-iHt/\hbar}. \quad (10.1.4)$$

Quando si usa questo modo di evoluzione temporale, in cui evolvono le osservabili, e proprio secondo la legge (10.1.4), si dice che si sta usando la *Heisenberg picture*, in italiano la *descrizione* di Heisenberg. Il successivo procedimento di Schroedinger, in cui invece evolvono gli stati, viene detto *Schroedinger picture*.

A questo punto, per completezza di informazione, osserviamo che, come si constata immediatamente derivando ripetuto al tempo la (10.1.4), la legge di

evoluzione temporale (10.1.4) della descrizione di Heisenberg è la soluzione dell'equazione differenziale $\dot{f} = (i/\hbar)[H, f]$, ovvero, come di solito scriveremo,

$$\dot{f} = \frac{1}{i\hbar}[f, H], \quad (10.1.5)$$

dove

$$[f, H] \stackrel{\text{def}}{=} fH - Hf \quad (10.1.6)$$

è il *commutatore* di f ed H . In particolare, specializzando ai casi in cui $f = q$ oppure $f = p$, si trova

$$\dot{q} = \frac{1}{i\hbar}[q, H], \quad \dot{p} = \frac{1}{i\hbar}[p, H]. \quad (10.1.7)$$

Si tenga presente tuttavia che Heisenberg (come anche Born e Jordan) non fanno mai intervenire in maniera esplicita i vettori base, e in qualche modo li tengono sempre nella penna. Siccome per ogni scelta della base esiste una ben definita matrice per ogni operatore, essi si limitano a considerare le matrici di trasformazione che trasformano corrispondentemente gli operatori, nel modo ben noto, quando si cambia base. Per questo si usa qualificare la loro teoria come *teoria delle matrici*. Abbiamo già ricordato che Dirac ritiene come, nel caso della teoria dei campi, la teoria delle matrici sia superiore, e non equivalente, a quella di Schrödinger.

10.2 La nuova regola di quantizzazione: dalla “regola di somma” di Heisenberg a quella di Born e Jordan $[p, q] = -i\hbar$, verso quella di Dirac.

Il secondo paragrafo del lavoro di Heisenberg inizia con la frase “*After these considerations which were concerned with the kinematics of quantum theory, we turn our attention to the dynamical problem*”, e aggiunge “*which aims at the determination of the amplitudes, the frequencies and the energy, from the given forces of the system*”. Allora ricorda che *in earlier theory* il problema veniva risolto facendo riferimento all'equazione di moto di Newton e alla condizione di quantizzazione di Bohr, ovvero l'equazione

$$\ddot{x} + f(x) = 0, \quad \text{congiunta con} \quad \int p dq = nh.$$

Per quanto riguarda l'equazione di moto egli dice: “*If one wants to construct a quantum mechanical formalism corresponding as close as possible to that of classical mechanics, it is very natural to take over the Newton equation of motion directly into quantum theory*”. Dunque, mentre sulle orme del procedimento di Bohr ci si poteva aspettare che la compatibilità tra la nuova dinamica e

quella di Newton si presentasse solo per alti numeri quantici, Heisenberg prende l'atteggiamento estremo di postulare che la dinamica sia sempre la medesima. Naturalmente però, egli poi aggiunge, per tener conto della nuova cinematica che aveva appena illustrata, occorre rimpiazzare le quantità \ddot{x} ed $f(x)$ con le loro *quantum-theoretical representatives*, cioè con le corrispondenti matrici. In altri termini, egli richiede ora che sia proprio l'operatore q (cioè singolarente ognuno dei suoi elementi di matrice q_{mn}) che soddisfi **esattamente** l'equazione di Newton. Questo requisito fu implementato nella maniera più generale ed elegante attraverso il procedimento formulato poco dopo da Dirac, facendo riferimento alle parentesi di Poisson, ed è ovviamente implicito nella formulazione della dinamica quantistica esposta in tutti i manuali. In effetti, però, nelle usuali esposizioni questo fatto sembra quasi restare nell'ombra.

In conclusione, in MQ la dinamica deve essere quella Newtoniana, ovviamente trasportata sugli operatori. Questo lo vedremo nella prossima Sezione. A questo punto Heisenberg si concentra sul secondo problema, che consiste nel sostituire la prescrizione di quantizzazione, ovvero, nelle sue parole, nel dare *a quantum-mechanical reinterpretation of the Bohr quantification procedure*. A tale problema egli dedica tutta la seconda Sezione, risolvendolo nel modo che qui sotto tentiamo di riassumere.

La nuova regola di quantizzazione viene formulata da Heisenberg nel secondo paragrafo del suo lavoro, nella forma (nel caso di una particella sulla retta, la cui massa denotiamo con m_e)

$$\hbar = 2m_e \sum_{k=0}^{+\infty} \{ |q_{n+k,n}|^2 \omega_{n+k,n} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \}, \quad (10.2.1)$$

e verrà subito dopo riformulata (ed estesa) da Born e Jordan nella forma

$$pq - qp = -i \hbar, \quad (10.2.2)$$

dove a destra rimane sottintesa una matrice identità.

In effetti l'equivalenza tra la (10.2.1) e la (10.2.2) riguarda solo gli elementi diagonali (nn) della matrice che appare nella (10.2.2), e l'estensione di Born e Jordan consiste nel mostrare che i termini fuori diagonale si devono annullare, cosa che apparirà ovvia con il procedimento di Dirac. Ci limitiamo per ora a discutere l'equivalenza per gli elementi diagonali. Considerando la prima somma nella (10.2.1), si osserva che per l'hermiticità della matrice q_{mn} si ha

$$|q_{n+k,n}|^2 = q_{n+k,n} q_{n+k,n}^* = q_{n+k,n} q_{n,n+k}.$$

Inoltre, ricordando $p = m_e \dot{q}$ e la assunta dipendenza dal tempo di ogni elemento di matrice attraverso il noto fattore esponenziale, si ha anche

$$m_e \omega_{n+k,n} q_{n+k,n} = -i p_{n+k,n},$$

e dunque la prima somma prende la forma

$$-i \sum_{k=0}^{+\infty} q_{n,n+k} p_{n+k,n}.$$

A questo punto i fattori sono affacciati nel modo richiesto per la moltiplicazione di matrici, riga per colonna, e si sarebbe tentati di scrivere il risultato nella forma $-i(qp)_{mn}$. Questo però sarebbe vero solo se la somma fosse estesa non solo ai $k \geq 0$, ma anche ai $k < 0$. Ora succede che la regola di somma formulata da Heisenberg assicura che quest'ultimo fatto è vero, perché egli mostra che gli unici elementi di matrice q_{mn} non nulli sono solo quelli della linea sopradiagonale e della linea sottodiagonale.

Il fatto notevole è che in questa nuova formulazione di Heisenberg (e quindi anche in quella di Born–Jordan) viene perso ogni riferimento alle variabili angolo–azione che entravano nel procedimento di quantizzazione di Bohr–Sommerfeld ed esistono solo per i sistemi integrabili (confinati), che sono eccezionali. Invece la nuova condizione di quantizzazione è del tutto generale, perché è formulata per variabili canoniche p e q arbitrarie, senza più fare alcun riferimento all'azione I , che è completamente scomparsa. Così anche è scomparso ogni riferimento all'ipotesi che si debbano considerare moti confinati.

Nella prossima Sezione illustreremo poi come tale sua nuova regola di quantizzazione permette ad Heisenberg di superare un grosso problema di compatibilità che si presenta nella dinamica. Ovvero, la compatibilità tra l'evoluzione con le frequenze di Bohr ω_{mn} , che Heisenberg aveva ammesso nella sua trattazione della cinematica, e l'evoluzione secondo Newton che ora egli vuole postulare. Ad esempio, nel caso di un oscillatore armonico di frequenza propria ω , l'evoluzione di Newton avviene con la frequenza propria ω , e non si capisce come l'evoluzione possa avvenire con le frequenze ω_{mn} . Evidentemente l'elemento fondamentale per la soluzione di questo apparente paradosso sta nel fatto che, a differenza del caso classico, ora abbiamo anche fare con infinite equazioni (una per ogni elemento di matrice) ed infinite incognite (appunto gli elementi di matrice), ma la soluzione risulterà esistere proprio in virtù della nuova regola di quantizzazione, in quanto essa comporta che gli elementi di matrice sono quasi tutti nulli. Questa compatibilità tra i due modi di evoluzione verrà formulata poche mesi dopo nel primo lavoro di Dirac, in una maniera di una eleganza straordinaria. Sarà tuttavia opportuno ripercorrere il cammino di Heisenberg e Born–Jordan, che ha il pregio di fare toccare con mano il ruolo svolto dalla formulazione originaria di Heisenberg nel consentire la compatibilità.

I modi in cui Heisenberg ottiene la regola di somma

Nel secondo paragrafo del suo lavoro, Heisenberg formula la sua regola di quantizzazione seguendo un procedimento che a prima vista sembrerebbe avere qualche parentela con il procedimento di Bohr. Subito dopo illustra però come essa avrebbe potuto essere ottenuta sulla base delle formule già note della teoria classica della dispersione. Qui scegliamo una esposizione inversa, che mette in luce come “la cosa fosse nell'aria”.

1. **La sum–rule.** La formula centrale è quella della suscettività A pag 269 della edizione di van der Waerden, Heisenberg ricorda che Kramers, operando

sulle formule perturbative classiche mediante le regole di corrispondenza,¹³ aveva ottenuto per la suscettività la formula

$$\chi = e^2 \frac{2}{\hbar} \sum_{k=0}^{+\infty} \left[\frac{|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k}}{\omega_{n,n+k}^2 - \omega^2} - \frac{|q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k}}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega^2} \right].$$

Questa coincide con la classica espressione di Drude discussa in un capitolo precedente (si veda la nella (8.3.2) dove¹⁴

$$f_i = \pm \frac{2e^2}{\hbar} |q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n\pm k}, \quad \gamma_i = 0, \quad \omega_i = \omega_{n,n\pm k}.$$

Dunque, se si applica la regola di somma trovata empiricamente da Khun e Thomas (8.3.3), ovvero $\sum f_i = N_e e^2 / m_e e$ con $N_e = 1$, si trova

$$e^2 \frac{2}{\hbar} \sum_{k=0}^{+\infty} \left[|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \right] = \frac{e^2}{m_e}$$

cioè proprio la formula (10.2.1) di Heisenberg.

2. **Accordo con il caso asintotico delle alte frequenze.** Heisenberg riporta un argomento diverso¹⁵ relativo al caso limite $\omega \gg \omega_{n,n+k}$, che è il caso limite della particella libera, perché “*an oscillating electron behaves like a free electron when acted upon by light of much higher frequency than any eigenfrequency of the system*”. Egli osserva che in tale limite la formula per χ si riduce alla

$$\chi = - \frac{2e^2}{\hbar} \frac{\sum_{k=0}^{+\infty} \left[|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \right]}{\omega^2}. \quad (10.2.3)$$

D'altra parte, fin dai tempi della teoria classica della dispersione di fine '800 era noto che per una particella libera la suscettività è data da¹⁶

$$\chi = - \frac{e^2}{m_e \omega^2}, \quad (10.2.4)$$

e quindi Heisenberg osserva che questa formula coincide con la formula limite (10.2.3) ottenuta sopra a partire dalla formula di Kramers, proprio se si assume la regola di quantizzazione (10.2.1) che lui stesso aveva appena dato.

¹³Si noti che Kramers considerava solo i k positivi, sicché $\omega_{n,n+k}$ corrisponde ad assorbimento, e $\omega_{n,n-k}$ ad emissione, con le frequenze sempre prese positive.

¹⁴Si deve porre $N_e = 1$ perché Heisenberg si concentra sul caso di un solo elettrone.

¹⁵In effetti anche Born e Jordan, quando nel loro libro introducono la regola di quantizzazione di Heisenberg, sottolineano che il suo modo di lavorare in realtà coincide con quello appena esposto, dicendo (pag. 85) “*Questa è essenzialmente la formula di somma (Summensatz) che Thomas e Kubn avevano trovato alla base della loro relazione con la teoria della dispersione*”.

¹⁶Si veda ad esempio Heitler.

3. **Connessione con la formula usata per la quantizzazione alla Bohr.** In effetti Heisenberg aveva poco sopra giustificato la sua regola di quantizzazione con un diverso argomento, che sarà poi ripreso da Born e Jordan, e non fa riferimento alla suscettività. ma semplicemente applica le familiari regole di corrispondenza ad una formula che entrava nel procedimento di quantizzazione di Bohr. Si tratta della ben nota definizione dell'azione

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} p \dot{q} dt = \frac{m_e}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{q}^2 dt$$

che forniva la quantizzazione ponendo $I = n\hbar$. Allora egli deriva tale relazione ottenendo

$$1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial I} \oint p dq = m_e \frac{\partial}{\partial I} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \omega(I) |q_k(I)|^2 k^2,$$

o anche, fissando un valore quantizzato dell'azione $I = n\hbar$ corrispondente ad un'orbita di riferimento, e ridistribuendo i fattori k ,¹⁷

$$1 = m_e \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k \frac{\partial}{\partial I} [k\omega(n) |q_k(n)|^2] \quad (10.2.5)$$

(si tratta proprio della (10.6.4) di Heisenberg, ricordando $I = n\hbar$). Si noti che in questa formula i fattori $k \cdot k$ sono stati ridistribuiti proprio nel modo richiesto per applicare le regole di corrispondenza, che riguardano la formazione $k\omega(n)$ e $k \frac{\partial}{\partial I}$. Si applicano dunque le tre regole di corrispondenza (9.4.2–9.4.4) e si ottiene subito la relazione

$$\hbar = 2m_e \sum_{k=0}^{+\infty} \{ |q_{n+k,n}|^2 \omega_{n+k,n} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \}.$$

che costituisce la “regola di quantizzazione di Heisenberg”

Poi Heisenberg osserva che, come egli mostrerà, la sua regola di quantizzazione, congiuntamente con l'equazione di moto $\ddot{q} + f(q) = 0$, “contains a complete determination not only of the frequencies and energy values, but also of the quantum theoretical transition probabilities” (cioè delle q_{mn}). Quantità che infatti egli calcola nel paragrafo successivo (il paragrafo 3). Questa è dunque la nascita della meccanica quantistica.

¹⁷Si usa come al solito

$$q(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} q_k e^{ik\omega t}$$

e si calcola l'integrale

$$\int_0^{2\pi/\omega} e^{i(k+l)\omega t} dt = \frac{2\pi}{\omega} \delta_{k,-l}.$$

Infatti, data la periodicità dell'esponenziale, l'integrale è sempre nullo tranne che per $l = -k$ (quando si annulla l'esponente), nel qual caso vale $2\pi/\omega$.

10.3 Ruolo dinamico della legge di quantizzazione: compatibilità tra evoluzione secondo le frequenze spettrali ed evoluzione secondo l'equazione di Newton, con il metodo di Heisenberg, Born e Jordan

Se ci fossimo proposti soltanto di comprendere come si sia giunti a fissare le regole che definiscono la meccanica quantistica, potremmo anche fermarci a questo punto, perché sostanzialmente avremmo già ottenuto il nostro scopo. Infatti abbiamo già illustrato l'idea centrale di Heisenberg, secondo cui le osservabili diventano operatori, e risulta poi (come ricorderemo) che le loro espressioni concrete vengono determinate mediante le regole di commutazione. Infine, la dinamica era già stata fissata da Heisenberg fin dal primo paragrafo del suo lavoro, mediante la prescrizione che gli elementi di matrice di ogni osservabile evolvano temporalmente con una fase determinata dalla corrispondente frequenza spettrale $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Equivalentemente¹⁸ in termini di operatori, la legge di evoluzione temporale degli operatori è

$$f(t) = e^{iHt/\hbar} f e^{-iHt/\hbar},$$

ovvero, in forma di equazione differenziale,

$$\dot{f} = \frac{1}{i\hbar}[f, H].$$

Ma il nostro scopo consiste nel capire quanto di “classico” o di “realistico” vi sia nella meccanica quantistica, e la seconda parte del lavoro di Heisenberg ci sembra dare profonde indicazioni al riguardo. In effetti Heisenberg si domanda quali debbano essere le equazioni della dinamica, e la risposta è sconvolgente: semplicemente l'equazione di Newton complementata con la nuova condizione di quantizzazione. In questo senso la risposta sembrerebbe analoga a quella della “old quantum mechanics”, ovvero: usare le equazioni della meccanica classica, introducendo una nuova condizione di quantizzazione. La differenza però è che la condizione di Heisenberg, a differenza di quella di Bohr-Sommerfeld, è coerente, perché mentre la vecchia regola di quantizzazione faceva riferimento alle orbite, ora le orbite sono state eliminate, e le equazioni di Newton si intendono per gli elementi di matrice anziché per le orbite dei punti. Per capire il ragionamento di Heisenberg, bisogna tenere a mente che egli non aveva a disposizione né matrici né tantomeno operatori: aveva solo a disposizione la tabella $q_{nm}(t)$, che rappresenta il moto dell'elettrone secondo le frequenze spettrali ω_{mn} , analogamente all'insieme dei coefficienti di Fourier che in ambito classico rappresentano un moto periodico (o quasi periodico) con frequenze multiple delle fondamentali. Secondo Heisenberg, per trovare l'equazione cui soddisfano gli elementi della

¹⁸Come si vede lavorando in rappresentazione di Heisenberg, cioè in una base in cui l'energia è una matrice diagonale.

tabella $q_{nm}(t)$ basta scrivere l'equazione di Newton

$$m\ddot{q} = F(q),$$

e "svilupparla" sulla base opportuna. In altre parole Heisenberg sta supponendo che il moto $q(t)$ (nel senso di moto degli elementi di matrice) si possa sviluppare in una forma di Fourier generalizzata, che vale per i moti che in termini matematici, seguendo Harald Bohr (il fratello di Niels) vengono detti *almost periodici*,

$$q(t) = \sum_{mn} q_{nm}^0 e^{i\omega_{mn}t},$$

assumendo che le frequenze ω_{mn} , invece di essere multiple di una fondamentale, siano libere, a patto di soddisfare la regola di Rydberg-Ritz; sia dato inoltre lo sviluppo della $F(q)$ nella forma $F(q) = -\omega^2 q + \lambda q^2 + \dots$. Sostituendo lo sviluppo di $q(t)$ nell'equazione di Newton si troverà allora un insieme (a priori infinito) di equazioni algebriche

$$-\omega_{nm}^2 q_{mn}^0 = -\omega^2 q_{nm}^0 + \lambda \sum_k q_{nk}^0 q_{km}^0 + \dots,$$

che dovrebbe permettere di determinare le frequenze ω_{mn} e i coefficienti q_{nm}^0 . In altri termini, tra tutte le soluzioni delle equazioni di Newton, Heisenberg sembra dire che si devono tenere quelle che sono *almost periodiche*. Heisenberg, tramite un calcolo perturbativo, mostra che questo sistema è risolubile, a patto di assumere la sua regola di quantizzazione. Noi ne abbozziamo una dimostrazione che mostra la connessione con il metodo degli operatori.

Le equazioni precedenti possono scriversi, in termini di tabelle, nella forma

$$m\ddot{q}_{nm} = (F(q))_{nm},$$

oppure in forma matriciale equivalente

$$m\ddot{\hat{q}} = \hat{F}(\hat{q}) = -\omega^2 \hat{q} + \lambda \hat{q}^2 + \dots \quad (10.3.1)$$

Se riguardata come equazione matriciale, questa è una equazione non lineare che ammetterà soluzioni complicatissime, che inoltre dipenderanno dai dati iniziali scelti. Ora, dice Heisenberg, le soluzioni generali vanno scartate, e bisogna tenere solamente quei dati iniziali che producano soluzioni $q_{nm}(t)$ oscillanti con frequenze soddisfacenti la regola di Rydberg-Ritz. Questa è la sua regola di quantizzazione, che nel dettaglio diventa (con $\hat{p} = m\dot{\hat{q}}$) la scelta dei dati iniziali per cui resta soddisfatta la relazione

$$\hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = -i\hbar.$$

Questo si vede al modo seguente: innanzitutto è facile far vedere allora che per una soluzione che ammette dati iniziali di tale tipo, la relazione di commutazione resta vera a tutti i tempi, e inoltre che l'equazione matriciale (10.3.1) si

può scrivere nella forma equivalente

$$\begin{aligned} i \hbar \dot{\hat{q}} &= [\hat{q}, \hat{H}] \\ i \hbar \dot{\hat{p}} &= [\hat{p}, \hat{H}], \end{aligned} \quad (10.3.2)$$

dove, come al solito, $[\cdot, \cdot]$ denota il commutatore e $\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{q})$ l'Hamiltoniana. Ma allora la soluzione è data da

$$\hat{q}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} q e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \quad \hat{p}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} p e^{-i\hat{H}t/\hbar},$$

che mostra appunto che (in rappresentazione di Heisenberg, cioè nella base in cui l'operatore H è diagonale)

$$q_{nm}(t) = q_{nm}^0 e^{i(E_n - E_m)/\hbar t}.$$

Che le equazioni di Newton per la tabella possano essere scritte nella forma (10.3.2) verrà mostrato più avanti seguendo il metodo di Dirac.

In tal modo avremo già in mano quasi tutto quello che si trova nei manuali, a parte il passaggio alla descrizione di Schrödinger, e soprattutto a meno di una esplicita interpretazione probabilistica degli elementi di matrice e del cosiddetto postulato della precipitazione degli stati all'atto di una osservazione.

10.3.1 L'esempio di Heisenberg

Possiamo tornare ora direttamente al lavoro di Heisenberg, che considera il caso particolare dell'oscillatore anarmonico. Infatti, il paragrafo 3 del suo lavoro comincia con le parole: *As a simple example, the anharmonic oscillator will now be treated:*

$$\ddot{q} + \omega^2 q + \lambda q^2 = 0,$$

(Heisenberg scrive ω_0 in luogo di ω) ove questa equazione operatoriale evidentemente significa

$$\ddot{q}_{mn} + \omega^2 q_{mn} + \lambda \sum_k q_{mk} q_{kn} = 0.$$

per ogni elemento di matrice (m, n) .

Consideriamo dapprima il caso armonico, con $\lambda = 0$ ed equazione

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad \text{ovvero} \quad \ddot{q}_{mn} + \omega^2 q_{mn} = 0.$$

Considerata come equazione differenziale del secondo ordine, esiste una soluzione per ogni dato iniziale, una coppia (q_0, \dot{q}_0) . Come di consueto, cominciamo a considerare una soluzione della forma

$$q_{mn}(t) = q_{mn} e^{i\omega t},$$

e dunque non si capisce come questo sia conciliabile con il richiedere che la soluzione abbia la forma

$$q_{mn}(t) = q_{mn} e^{i\omega_{mn}t}, \quad \text{dove} \quad \omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar. \quad (10.3.3)$$

Vogliamo ora mostrare, a mo' di esercizio, come si possa controllare in maniera alquanto semplice come la compatibilità si produce in virtù delle regole di commutazione. Infatti, l'equazione dell'oscillatore armonico, $\ddot{q} + \omega^2 q = 0$, è equivalente al sistema

$$\dot{q} = p, \quad \dot{p} = -\omega^2 q.$$

D'altra parte, abbiamo già osservato nel paragrafo sulla cinematica di Heisenberg, che l'evoluzione alla Heisenberg (10.3.3) è equivalente, nella base in cui H è diagonale, al sistema

$$\dot{q} = \frac{1}{i\hbar}[q, H], \quad \dot{p} = \frac{1}{i\hbar}[p, H]. \quad (10.3.4)$$

Ma l'hamiltoniana dell'oscillatore armonico è

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2).$$

Dunque, osservando che $[q, p^2] = 2[q, p]p$, che $[q^2, p] = 2q[q, p]$ e che $[q, q] = [p, p] = 0$, usando la regola di commutazione si ottiene

$$[q, H] = [q, p]p = i\hbar p, \quad [p, H] = \omega^2[p, q]q = -i\hbar\omega^2 q.$$

Pertanto, sostituendo nelle (10.3.4), si vede che nelle equazioni di moto quantistiche di Heisenberg (evoluzione temporale secondo le frequenze spettrali di Bohr) avvengono due miracoli: anzitutto scompare la costante di Planck, e inoltre le equazioni di moto quantistiche (10.3.4) prendono esattamente la forma classica

$$\dot{q} = p, \quad \dot{p} = -\omega^2 q, \quad \text{ovvero} \quad \ddot{q} + \omega^2 q = 0.$$

Quasta compatibilità è dunque una conseguenza della regola di commutazione. La compatibilità nel caso generale è illustrata più avanti con il procedimento alla Dirac).

Esercizio Dimostrare l'analogia proprietà per l'oscillatore anarmonico.

L'oscillatore armonico con il metodo di Born-Jordan e delle lezioni di Born a Chicago

Quanto abbiamo visto sopra è già significativo. Tuttavia il procedimento di Heisenberg, se pur laborioso, ha il pregio di fare toccare con mano il meccanismo con cui la compatibilità si produce. Sarebbe molto interessante riprodurre il procedimento originario di Heisenberg, ma questo non è molto agevole, in particolare per il fatto che molto rilievo vi viene dato al metodo perturbativo. Tuttavia

la sostanza del procedimento di Heisenberg risulta essere riprodotta nel lavoro di Born e Jordan, che fu esposto anche nelle lezioni di Born a Chicago nell'inverno 1925–1926 (Lecture 13), che ora seguiamo. In questi due lavori viene messo in luce molto bene come la compatibilità tra le due forme di evoluzione temporale (con frequenze $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ e con frequenza ω (nel caso paradigmatico dell'oscillatore armonico) possa avvenire proprio per il fatto che, in virtù delle regole di commutazione, gli elementi di matrice delle osservabili q e p sono quasi tutti nulli, e restano nonnulli solo quegli elementi di matrice eccezionali per cui le due evoluzioni sono uguali.

A tal fine studiamo, come Born e Jordan, il caso particolare dell'oscillatore armonico facendo uso, come Heisenberg, dell'equazione di moto classica

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0 \quad (10.3.5)$$

per gli elementi di matrice, congiuntamente alla regola di quantizzazione. Se allora si assume che gli elementi di matrice dipendano dal tempo nella forma di Heisenberg

$$q_{mn}(t) = q_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$$

assumendo che debbe essere

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar,$$

per sostituzione nella (10.3.5) si ottiene per ogni elemento q_{mn} l'equazione

$$(\omega_{mn}^2 - \omega^2) q_{mn} = 0. \quad (10.3.6)$$

Da questa segue (per la legge di annullamento del prodotto) $q_{mn} \neq 0$ se e solo se $\omega_{mn} = \pm\omega$, ovvero

$$q_{mn} \neq 0 \quad \text{equivalente a} \quad E_m - E_n = \pm \hbar \omega.$$

Questo è un fatto fondamentale, perché già mostra che gli elementi di matrice non nulli sono eccezionali: sono nulli tutti gli elementi di matrice la cui legge di evoluzione temporale non coincide con quella richiesta. Anzitutto, poiché tale relazione deve valere per ogni coppia m, n , si constata che questo è possibile solo se i livelli di energia E_n costituiscono una successione di valori ugualmente spazati, ovvero della forma $E_n = a + n \hbar \omega$ (dove a è una costante), essendo la successione a priori illimitata sia per n positivi che per n negativi. Inoltre, gli unici elementi di matrice q_{mn} non nulli sono quelli della forma $q_{n,n+1}$ e quelli della forma $q_{n,n-1}$ (rispettivamente della linea sottodiagonale e della linea sopradiagonale).

Si tratta ora di comprendere come si stabilisce che esiste uno "stato fondamentale", un livello, diciamolo $n = 0$, al di sotto del quale non si può scendere, cioè tale che $q_{0,-1} = 0$. Nelle parole di Heisenberg (pag. 271 dell'edizione di Van der Waerden), si deve avere "the condition that q_{n_0, n_0-1} should vanish in the ground state".

Un argomento che faccia arrestare la successione a un livello $E_0 > 0$ potrebbe essere che l'espressione dell'energia è positiva, ma gli autori non ne fanno uso.¹⁹

Per arrestare la successione, Born e Jordan fanno uso della condizione di quantizzazione che avevano trovato, $pq - qp = -i\hbar$, ovvero $\sum_k (p_{mk}q_{kn} - q_{mk}p_{kn}) = -i\hbar\delta_{mn}$, e osservano come essa implica che anche i numeri $|q_{n,n-1}|^2$ formano una successione aritmetica.

Infatti, usando $p = m_e\dot{q}$ - denotiamo ancora con m_e la massa della particella - tale relazione si scrive

$$\sum_k (\omega_{mk} - \omega_{kn})q_{mk}q_{kn} = -\frac{\hbar}{m_e}\delta_{mn}. \quad (10.3.7)$$

Prendiamone ora l'elemento diagonale (n, n) e usiamo il fatto stabilito sopra (in virtù dell'equazione di moto) che gli unici elementi non nulli sono $q_{n,n+1}$ e $q_{n,n-1}$, e che $q_{n,n+1}q_{n+1,n} = |q_{n,n+1}|^2$. Usando anche il fatto che $\omega_{n,n+1} = -\omega_{n+1,n} = -\omega$, sicché si ha $\omega_{n,n+1} - \omega_{n+1,n} = -2\omega$ e $\omega_{n,n-1} - \omega_{n-1,n} = 2\omega$ ($n-1$ in luogo di $n+1$), otteniamo infine

$$|q_{n+1,n}|^2 = |q_{n,n-1}|^2 + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_e\omega}. \quad (10.3.8)$$

Dunque i numeri $|q_{n+1,n}|^2$ costituiscono una successione aritmetica, e inoltre sono nonnegativi. Quindi la successione deve avere un elemento minimo, positivo o nullo (che possiamo convenire essere in corrispondenza dell'indice $n=0$) perché altrimenti si avrebbe una contraddizione.

Dunque, dalla relazione di ricorrenza (10.3.8) con $q_{0,-1} = 0$ si ottengono le quantità $|q_{n+1,n}|$, $n = 0, 1, 2, \dots$ nella forma

$$|q_{n+1,n}|^2 = (n+1) \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_e\omega}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.3.9)$$

e infine gli elementi di matrice nonnulli

$$q_{n+1,n}(t) = \sqrt{(n+1) \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_e\omega}} e^{i\omega t + \varphi_n}, \quad (10.3.10)$$

dove φ_n è una fase arbitraria. Si noti che per grandi n l'azione $I_{n+1} = (n+1)\hbar$ può essere assimilata a una variabile continua I , sicché la formula (10.3.10) si riduce alla formula classica, soluzione dell'equazione dell'oscillatore armonico,

$$q(t) = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{I}{m_e\omega}} e^{i(\omega t + \varphi)}.$$

¹⁹Questo in effetti è il procedimento che venne in seguito usato da Dirac, facendo intervenire non solo le matrici, ma anche la base vettoriale. Per ogni stato u si ha $(u, p^2 u) \geq 0$. Si usa che p è hermitiano, e quindi

$$(u, p^2 u) = (pu, pu) = \|pu\|^2 \geq 0.$$

Analogamente per q^2 . Quindi anche per l'energia si ha $E_n = (u_n, H u_n) \geq 0$.

Disponendo delle formule per q_{mn} (e quindi anche per $\dot{q}_{mn} = i\omega_{mn}q_{mn}$), dall'espressione $H = (m_e/2)(\dot{q}^2 + \omega^2 q^2)$ dell'energia, eseguendo il prodotto matriciale q^2 si trova subito $H_{mn} = E_n \delta_{mn}$ con

$$E_n = \frac{m_e}{2} \sum_k (\omega^2 - \omega_{nk}\omega_{kn}) q_{nk} q_{kn} = m_e \omega^2 (|q_{n+1,n}|^2 + |q_{n,n-1}|^2),$$

ovvero (ricordando la (10.3.9))

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega .$$

Il fatto che la matrice H_{mn} sia diagonale viene letto dagli autori come corrispondente alla conservazione dell'energia. Infatti sappiamo che per ogni osservabile f l'evoluzione temporale in rappresentazione di Heisenberg viene assunta avere la forma $f_{mn}(t) = \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] f_{mn}(0)$, e dunque gli elementi diagonali evidentemente non evolvono (perché l'esponente si annulla). Inoltre non evolvono neppure gli elementi fuori diagonale, perché sono nulli per ipotesi. Pertanto ogni matrice che sia diagonale (nella rappresentazione di Heisenberg, cioè nella base on cui l'energia è diagonale) è una costante del moto.²⁰

10.4 La regola di quantizzazione alla Dirac. Commutatori e parentesi di Poisson. Relazione generale tra equazioni di Heisenberg e equazioni di Newton per le matrici

Veniamo infine al procedimento con il quale Dirac dimostra (nelle parole di Weyl²¹) che *le regole di commutazione $pq - qp = -i\hbar$ sono la condizione necessaria e sufficiente perché le equazioni dinamiche (quantistiche) siano le equazioni di Hamilton.*

L'elemento centrale della trattazione di Dirac consiste nello stabilire una profondissima analogia tra commutatori e parentesi di Poisson. Il punto è che nel trattare le equazioni di Newton, particolarmente nella forma di Hamilton, si fa uso essenziale non solo della derivata rispetto al tempo, ma anche delle derivate parziali di una variabile dinamica (o osservabile); ad esempio, la componente di una forza come derivata dell'energia potenziale,

$$F_x = -\partial_x V \equiv \frac{\partial V}{\partial x} .$$

²⁰NOTA PER GLI AUTORI. Controllare se è spiegato bene il ruolo della scelta dei dati iniziali nel procedimento di Born. Data q , deve esistere p tale che sia soddisfatta la regola di commutazione (impossibile in spazi finito-dimensionali), poi equivalenza unitaria e infine situazioni di nonequivalenza nel caso di infiniti gradi di libertà. PS Citare Strocchi.

²¹Le due pagine che Weyl dedica nel suo libro a questo argomento sono davvero bellissime.

nell'equazione di Newton $m\ddot{x} = \partial_x V$, ma poi particolarmente nelle equazioni di moto in forma di Hamilton

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}.$$

Ora, già a questo punto, in ambito classico, avviene che le derivate parziali possono essere espresse in maniera algebrica attraverso le parentesi di Poisson, perché si ha

$$\partial_q f = -\{p, f\} \quad \partial_p f = \{q, f\},$$

essendo la parentesi di Poisson definita da

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial q},$$

e quindi le equazioni di Hamilton assumono la forma algebrica

$$\dot{q} = \{q, H\}, \quad \dot{p} = \{p, H\}. \quad (10.4.1)$$

D'altra parte già Born e Jordan nel loro primo lavoro, e poi Born, Heisenberg e Jordan nel loro celebre *Dreimännerarbeit*, avevano dato una definizione della derivata di una matrice rispetto ad un'altra matrice. Ma la soluzione finale fu data nel suo primo lavoro da Dirac (si veda il paragrafo 3, *Quantum differentiation* che qui seguiamo). Con atteggiamento prettamente matematico (sembra questa un'ottima conferma del giudizio di Arnold, che inizia una sua celebre conferenza con la frase: *La matematica è un capitolo della fisica, e la fisica è una parte delle scienze della natura*). Infatti egli si chiede quale sia il significato del commutatore nell'algebra degli operatori.²² E si chiede allora: data una matrice f (una osservabile, descritta da un operatore in uno spazio lineare)²³ dipendente da un'altra matrice v , come possiamo definire in qualche maniera naturale la derivata di f rispetto a v ? Egli richiede che, fissata v , la derivata soddisfi due proprietà rispetto ad f , ovvero linearità e regola di Leibniz²⁴, e dimostra in una pagina che alla matrice v deve allora corrispondere una matrice a tale che si abbia

$$\partial_v f = [f, a] \quad \text{dove} \quad [f, a] = fa - af.$$

Questo indica dunque il significato profondo del commutatore con un definito operatore.

Resta allora da determinare quale operatore deve essere associato alla derivata rispetto ad un dato operatore; anzitutto quali operatori devono essere associati

²²Ricordiamo che gli operatori agenti in uno spazio lineare costituiscono un'algebra, perché possono essere sommati e moltiplicati tra di loro, e moltiplicati per uno scalare. Naturalmente, sono un'algebra non commutativa.

²³Dirac la denota con x , seguendo la notazione di Heisenberg.

²⁴Denotando con ∂_v la derivata, si richiede $\partial_v(fg) = (\partial_v f)g + f\partial_v g$. Rispetto al caso familiare, qui è essenziale l'ordinamento dei due fattori nei due termini.

a ∂_q, ∂_p . È questo il punto in cui manifesta tutta la sua potenza la regola di quantizzazione

$$[p, q] = -i\hbar.$$

Infatti, è ben naturale richiedere che si debba avere

$$\partial_q q = \partial_p p = 1, \quad \partial_q p = \partial_p q = 0, \quad (10.4.2)$$

ed allora si constata immediatamente che queste condizioni sono soddisfatte se si assume

$$\partial_q f = \frac{1}{i\hbar}[f, p], \quad \partial_p f = -\frac{1}{i\hbar}[f, q], \quad (10.4.3)$$

perché le (10.4.3) sono evidentemente soddisfatte per $f = q$ e $f = p$ proprio in virtù della regola di commutazione $[p, q] = -i\hbar$.

Piú in generale si dimostra che (qui, per cercare di evitare confusione, identifichiamo gli operatori con un cappuccio) definendo la parentesi di Poisson come nel caso classico, ovvero

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \hat{f}}{\partial \hat{q}} \frac{\partial \hat{g}}{\partial \hat{p}} - \frac{\partial \hat{f}}{\partial \hat{p}} \frac{\partial \hat{g}}{\partial \hat{q}}, \quad (10.4.4)$$

si ha come un teorema che vale la relazione²⁵

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{f}, \hat{g}]. \quad (10.4.5)$$

Quindi se si postula, come Heisenberg, che le equazioni di moto quantistiche siano le stesse equazioni di Hamilton che nel caso classico, solo scritte per operatori, le equazioni di moto saranno

$$\dot{\hat{q}} = \{\hat{q}, \hat{H}\}, \quad \dot{\hat{p}} = \{\hat{p}, \hat{H}\}. \quad (10.4.6)$$

o equivalentemente, in virtù della (10.4.5),

$$\dot{\hat{q}} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{q}, \hat{H}], \quad \dot{\hat{p}} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}, \hat{H}]. \quad (10.4.7)$$

Quindi per una generica osservabile f si avrà una evoluzione retta dell'equazione

$$\dot{\hat{f}} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{f}, \hat{H}], \quad (10.4.8)$$

ovvero l'evoluzione

$$\hat{f}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{f} e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

che comporta per i singoli elementi di matrice f_{mn} una evoluzione con la nota frequenza di Bohr ω_{mn} . È dunque dimostrata in generale la compatibilità tra

²⁵Basta sostituire, usare la linearità e raggruppare opportunamente i termini in modo che i fattori q e p vengano a comparire nella formazione $qp - pq$.

l'evoluzione secondo Newton e quella secondo l'orchestra di Bohr. Ma la trattazione data più sopra per il caso dell'oscillatore armonico, anche se laboriosa, ha il pregio di mostrare quale è il sottostante meccanismo che lo permette: ovvero, il fatto che la legge di quantizzazione fa in modo che si annullino la stragrande maggioranza degli elementi di matrice dell'osservabile f , lasciando solo quelli per cui le due evoluzioni sono uguali.

Commento. Uno strano rompicapo: il ruolo della costante di Planck nelle equazioni quantistiche

10.5 Complementi: ruolo cinematico della legge di quantizzazione per determinare gli autovalori delle osservabili, e le loro rappresentazioni matriciali

Abbiamo mostrato come Heisenberg, Born e Jordan, al fine di determinare la dinamica, Heisenberg dovette compiere preliminarmente una applicazione della loro regola di quantizzazione per calcolare gli autovalori E_n e le ampiezze di transizione q_{mn} dell'oscillatore anarmonico, e in particolare dunque anche dell'oscillatore armonico. I livelli energetici dell'oscillatore armonico risultano essere dati da

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.5.1)$$

se ω è la frequenza angolare dell'oscillatore. Essi osservano che questi livelli differiscono per il termine $\hbar\omega/2$ da quelli postulati da Planck nel 1900, e invece coincidono con quelli che Planck stesso aveva postulato nella sua "seconda teoria" del 1911-1912.²⁶

In effetti, la regola di quantizzazione svolge un ruolo fondamentale per tutta la cinematica, e qui ne diamo un cenno.

²⁶Tale energia "minima" corrispondente al livello di energia dello "stato fondamentale" viene chiamata "energia di punto zero" (*zero point energy*) perché in tedesco *Nullpunkt* significa zero assoluto di temperatura, e $\hbar\omega/2$ è proprio l'energia che un oscillatore di frequenza ω dovrebbe avere allo zero assoluto (come si vede ripercorrendo il procedimento che porta alla formula di Planck, se si assume che i livelli abbiano l'espressione (10.5.1)). L'esistenza effettiva di una energia di punto zero è una questione molto discussa. Da una parte si dice che essa esiste, e spiegherebbe un noto effetto detto "effetto Casimir". D'altra parte spesso si sostiene che essa non esiste, potendo essere eliminata mediante uno *shift* dello zero dell'energia per ogni oscillatore, come ad esempio detto nel classico libro di elettrodinamica quantistica di Heitler a pag 57. In ogni caso, nella prefazione al suo classico libro sulla teoria della radiazione, Planck dice che la meccanica quantistica è costruita proprio sull'energia di punto zero.

Il procedimento di Dirac per determinare i livelli energetici E_n e le ampiezze di transizione q_{mn} dell'oscillatore armonico

Il procedimento di Dirac fa riferimento ai noti operatori di creazione e distruzione, ed è esposto nel classico libro di Dirac (paragrafo 34, pag. 136), e in qualunque manuale (ad esempio, L. Picasso, *Lezioni di Meccanica Quantistica*, pag. 87). Rispetto al procedimento di Heisenberg, Born e Jordan, esso si distingue per il fatto di fare esplicito riferimento allo spazio degli stati, inteso come spazio di Hilbert su cui agiscono gli operatori corrispondenti alle osservabili. Lo spazio degli stati era lasciato implicito nella trattazione di Heisenberg e di Born e Jordan, e la sua rilevanza fu messa in luce particolarmente da Schroedinger. Il procedimento consiste nel compiere operazioni algebriche, facendo uso delle note relazioni di commutazione, con lo scopo di trasformare l'hamiltoniana in modo che i suoi autovalori diventino evidenti.

Per comodità del lettore, faremo qui uso delle notazioni oggi più familiari, non seguendo Dirac alla lettera (ad esempio egli denota l'operatore di distruzione con η^\dagger , mentre oggi è comunemente denotato con a). Inoltre, scriviamo direttamente l'Hamiltoniana nella forma²⁷

$$H = \frac{\omega}{2}(p^2 + q^2),$$

in cui $p^2 + q^2$ è una azione.

Seguendo l'idea centrale di compiere una fattorizzazione di $p^2 + q^2$ analoga a quella impiegata per fattorizzare $p^2 - q^2 = (p - q)(p + q)$, si introducono allora l'operatore complesso (non hermitiano) a , e quindi anche il suo aggiunto a^\dagger , definiti da²⁸

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(p - iq), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(p + iq) \quad (10.5.2)$$

(la scelta del fattore $1/\sqrt{2\hbar}$ è puramente convenzionale, ed è fatta solo per semplificare le formule successive). Per le ragioni che si capiranno fra un momento,

²⁷A questa forma ci si riduce subito a partire dalla forma consueta

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2\right) = \frac{\omega}{2}\left(\frac{p^2}{m\omega} + m\omega q^2\right) = \frac{\omega}{2}(P^2 + Q^2),$$

dove si è introdotta la trasformazione (evidentemente canonica)

$$Q = \sqrt{m\omega}q, \quad P = p/m\omega,$$

e denotando ancora Q con q , P con p .

²⁸Si noti che la convenienza di introdurre delle variabili complesse $z = p + iq$, $z^* = p - iq$ in luogo di p , q era ben nota in meccanica classica, particolarmente in teoria delle perturbazioni, perché tali variabili diagonalizzano (nel caso dell'oscillatore armonico) un operatore che entra sistematicamente nella teoria delle perturbazioni: si tratta dell'operatore $\{H, \cdot\}$, parentesi di Poisson con l'hamiltoniana H , operatore agente sulle funzioni $f(q, p)$. Nella nuova variabile complessa z le equazioni di moto $\dot{p} = -\omega q$, $\dot{q} = \omega p$ diventano semplicemente $\dot{z} = -i\omega z$, con soluzione $z(t) = z_0 \exp(-i\omega t)$, e si hanno dunque rotazioni rigide nel piano della variabile complessa z .

gli operatori a e a^\dagger vengono chiamati rispettivamente operatore di distruzione e operatore di creazione.

Si trova subito che la regola di commutazione $[p, q] = -i\hbar$ si traduce nella

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad (10.5.3)$$

come si vede osservando che si ha evidentemente (in virtù della regola di commutazione $[p, q] = -i\hbar$)

$$aa^\dagger = \frac{1}{2\hbar}(p^2 + q^2) + \frac{1}{2}, \quad a^\dagger a = \frac{1}{2\hbar}(p^2 + q^2) - \frac{1}{2}.$$

Invertendo l'ultima relazione si trova anche la rilevante espressione per l'hamiltoniana²⁹

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (10.5.4)$$

dove si è introdotto l'operatore

$$N = a^\dagger a \quad (10.5.5)$$

Tale operatore ha evidentemente non solo la proprietà di hermitianità, ma anche la proprietà di essere definito positivo, $N \geq 0$.

$$N^\dagger = N, \quad N \geq 0.$$

Infatti per ogni vettore v (questo è l'elemento che mancava ad Heisenberg, Born e Jordan) si ha

$$(v, a^\dagger a v) = (a v, a v) = \|a v\|^2 \geq 0.$$

L'operatore N viene detto "operatore numero" (e gli operatori a^\dagger ed a operatori di creazione e di distruzione) per il motivo che ora spieghiamo. Consideriamo un autovettore v di N corrispondente a un autovalore λ ,

$$N v = \lambda v.$$

Allora si trova subito che si ha anche

$$N(a^\dagger v) = (\lambda + 1)a^\dagger v, \quad N(a v) = (\lambda - 1)a v$$

cioè $a^\dagger v$ ed $a v$ sono ancora autovettori di N , con autovalori aumentato di uno e diminuito di uno rispettivamente.

Infatti, usando la regola di commutazione, si ha (ad esempio per $a^\dagger v$)

$$N a^\dagger v = a^\dagger (a a^\dagger) v = a^\dagger (a^\dagger a + 1) v = a^\dagger (N + 1) v = a^\dagger (\lambda + 1) v = (\lambda + 1) a^\dagger v.$$

²⁹Ovviamente si ha anche l'espressione simmetrica

$$H = \left(a a^\dagger - \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

Analogamente si mostra la seconda.

Dunque gli autovalori di N sono la successione $\lambda + k$ con k intero relativo. Ma sappiamo che N è un operatore definito positivo, sicché i suoi autovalori non possono essere negativi. Dunque la successione deve arrestarsi in basso. Denotiamo con v_0 l'autovettore di N corrispondente al più piccolo autovalore positivo, diciamolo λ_0 (con $0 \leq \lambda_0 < 1$). Allora l'unico modo in cui si può ottenere che av_0 non sia autovettore di N con autovalore negativo è che si abbia

$$av_0 = 0,$$

cioè che av_0 sia il vettore nullo.³⁰ In conseguenza, gli autovalori dell'operatore N sono tutti gli interi $n \geq 0$, e questo spiega il motivo del nome dato ad N , operatore numero. Il vettore v_0 si dice "stato fondamentale" ("ground state") del sistema, o anche "stato di vuoto" ("the vacuum"), perché corrisponde all'autovalore 0 di N . Lo stato con $N = n$ si dice contenere n "quanti".

Ciò è dovuto alla forma degli autovalori dell'energia. Infatti sappiamo che la relazione tra H ed N è data dalla (10.5.4), sicché gli autovalori E_n di H sono dati da

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega. \quad (10.5.6)$$

Nelle parole di Dirac: "From the form of H as a sum of squares we should expect its eigenvalues to be all positive or zero (since the average value of H for any state must be positive or zero). We now have the more stringent condition (10.5.6)". Dunque si pensa l'energia dello stato corrispondente all'autovalore n di N come costituita di n "quanti di energia", ciascuno di energia $\hbar \omega$, mentre lo stato fondamentale, con la misteriosa energia $(1/2)\hbar \omega$, sarebbe lo stato di vuoto, ovvero privo di quanti. In questo modo la iniziale intuizione di Planck riguardante la discretizzazione (quantizzazione) dell'energia dell'oscillatore armonico, divenuta con Einstein l'idea della esistenza di quanti di energia $\hbar \omega$, viene ancora rivisitata da Heisenberg e Dirac, e prenderà forma definitiva quando Dirac stesso quantizzerà il campo elettromagnetico.

Infine, si ottengono facilmente gli elementi di matrice di a , (e quindi quelli di a^\dagger , e poi per combinazione lineare anche quelli di q , p) nella base degli autovettori v_n (supposti normalizzati) di N ,

$$Nv_n = nv_n, \quad \|v_n\| = 1.$$

Consideriamo infatti l'operatore di distruzione a . Basta ricordare che av_n è autostato di N con autovalore $n - 1$, e quindi si ha

$$av_n = \alpha_n v_{n-1}$$

³⁰Naturalmente, anche nell'articolo di Heisenberg svolge un ruolo centrale l'ipotesi dell'esistenza di un *ground state*. In tale lavoro questa ipotesi viene formulata (pag. 271 della raccolta di van der Waerden) nella forma

$$a_{n_0, n_0-1} = 0,$$

ovvero che sia nulla l'ampiezza di probabilità transizione a un livello inferiore.

con un opportuno fattore α_n , che si determina subito. Infatti si ha

$$\|av_n\|^2 = (av_n, av_n) = (v_n, a^\dagger av_n) = (v_n, Nv_n) = n\|v_n\|^2 = n,$$

sicché $\alpha_n = \sqrt{n}$. Questo ci dice che, nella base $\{v_n\}$ formata dagli autovettori normalizzati di N , gli unici elementi di matrice nonnulli di a sono³¹ quelli $n+1, n$ della linea "sottodiagonale", essendo dati da

$$a_{n-1,n} = (v_{n-1}, av_n) = \sqrt{n}. \quad (10.5.7)$$

A questo punto si ottengono subito anche gli elementi di matrice della posizione q e del momento p , come opportune combinazioni lineari di a ed a^\dagger . Basta ricordare la definizione (10.5.2). Risulta che gli unici elementi nonnulli di q sono³²

$$q_{n+1,n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2}(n+1)}. \quad (10.5.8)$$

Analogo calcolo dello spettro dell'atomo di idrogeno con metodi algebrici (Pauli, Dirac)

Gli autovalori dell'energia nel problema dell'atomo di idrogeno vengono di solito calcolati nei manuali seguendo il procedimento del primo articolo di Schrödinger. Vale la pena di fare presente che lo spettro può essere determinato anche con un calcolo di tipo algebrico, simile a quello sopra riportato per l'oscillatore armonico, e soprattutto simile a quello, cui si accennerà sotto, del momento angolare. Questo calcolo algebrico per gli autovalori dell'energia dell'atomo di idrogeno fu per la prima volta compiuto da Pauli in un lavoro pervenuto alla rivista il 17 gennaio 1926³³), cinque (5!) giorni prima che venisse compiuto indipendentemente anche da Dirac stesso (lavoro 17, l'ultimo, della raccolta di van der Waerden, in cui purtroppo non sono riprodotte le sezioni in cui viene compiuto il calcolo, in quanto già eseguito da Pauli), e 10 giorni prima dell'articolo in cui anche Schrödinger ottenne lo spettro dell'idrogeno con il suo metodo.

Significato dell'operatore numero in relazione all'equivalenza tra diverse realizzazioni delle regole di commutazione

Si osservi che il procedimento ora descritto ha una implicazione ancora più profonda, che sembrerebbe non avere nulla a che fare con l'oscillatore armonico. Si tratta della connessione con il teorema di von Neumann di cui parleremo più avanti, in relazione alla equivalenza del procedimento di Schroedinger con quello

³¹NOTA PER GLI AUTORI. Riportare la matrice ...

³²Se si scrive l'hamiltoniana nella più familiare forma $H = p^2/2m_e + m_e \omega^2 q^2/2$, allora bisogna dividere il secondo membro per $\sqrt{m_e \omega}$.

³³*On the hydrogen spectrum from the standpoint of the new quantum mechanics*, Zs. f. Phys. **36**, 334-363 (1926) (lavoro 16, penultimo, della raccolta di van der Waerden). Si vedano anche le lezioni di Born al MIT, *Problems of Atomic Dynamics*, Lecture 18, pag. 113.

di Heisenberg, o più in generale dell'equivalenza unitaria di diverse realizzazioni delle regole di commutazione.

Si tratta di quanto segue. Ammettiamo di avere due operatori p, q , agenti in un concreto spazio di Hilbert, e soddisfacenti le regole di commutazione $[p, q] = -i\hbar$. Si abbiano poi altri operatori p', q' , agenti in uno spazio concreto, a priori completamente diverso da quello precedente, ma ancora soddisfacenti le regole di commutazione $[p', q'] = -i\hbar$. Allora costruisco gli operatori a, a^\dagger e gli analoghi a', a'^\dagger , e anche N ed N' . Dunque nei due diversi spazi ho rispettivamente le successioni $\{v_n\}, \{v'_n\}$, e posso stabilire tra i due spazi una corrispondenza biunivoca nella maniera naturale, ovvero mediante $v_n \rightarrow v'_n, n = 0, 1, 2, \dots$. Quindi per linearità ho stabilito una corrispondenza biunivoca tra stati (ed anche tra operatori, nella maniera ovvia) che risulta essere unitaria,³⁴ sicché le due concrete realizzazioni sono unitariamente equivalenti.

Un punto estremamente rilevante è che tale equivalenza vale per un qualunque sistema con un numero finito di gradi di libertà, assumendo la ovvia estensione

$$[p_j, q_l] = -i\hbar \delta_{jl},$$

ma non in generale per sistemi con infiniti gradi di libertà. come quelli che si incontrano nella teoria dei campi (di cui la corda vibrante è il prototipo). Questo fatto, dell'esistenza di rappresentazioni inequivalenti delle regole di commutazione, è di grande importanza nella teoria dei campi e nella meccanica statistica.

Analogia con il calcolo dello spettro del momento angolare

Vale la pena di osservare che un procedimento analogo a quello descritto sopra per l'energia dell'oscillatore armonico si ha anche nel caso del momento angolare, come esposto ad esempio nel libro di Dirac. Consideriamo il momento angolare orbitale classico $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ di una particella, e ricordiamo che le parentesi di Poisson delle sue componenti soddisfano le relazioni (e le analoghe ottenute ciclando gli indici)

$$\{L_x, L_y\} = L_z \quad \{L_z, L^2\} = 0$$

dove $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. Dalla regola di quantizzazione per le componenti della posizione e del momento si deducono allora le relazioni fra operatori

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0.$$

Si introducono allora gli operatori non hermitiani

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

e operando in maniera molto analoga a quella seguita sopra si dimostra che gli autovalori di \hat{L}^2 sono $j(j+1)\hbar^2$ con $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Inoltre, dato

³⁴NOTA PER GLI AUTORI: spiegare

j , si hanno $2j + 1$ autostati di \hat{L}_z , che risultano avere autovalori $m\hbar$, dove $m = -j, -(j-1), \dots, j$. Tralasciamo qui ogni discussione sullo spin dell'elettrone, introdotto da Pauli nel 1925. Qui facciamo solo notare come il momento angolare venga ad avere, in modulo, un valore minimo pari ad \hbar , come richiesto nella regola di quantizzazione di Bohr.

10.6 APPENDICE. Il procedimento di Heisenberg, Born e Jordan per formulare la regola di quantizzazione. RIDURRE O LIMINARE ?

Vediamo dunque come Heisenberg pervenne alla sua "invenzione", nella prima parte del secondo paragrafo. Anzitutto egli riconsidera il familiare procedimento di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld in cui si pone uguale ad $n\hbar$ l'azione del sistema. Egli esprime l'azione nel modo classico della teoria delle perturbazioni della meccanica celeste. Considera il caso semplice ma significativo di un sistema a un solo grado di libertà, anzi addirittura il caso del moto di un punto su una retta, sicché $p = m_e \dot{q}$ (denotiamo qui con m_e anziché con m la massa, per evitare confusione con l'indice intero m). Ammettendo inoltre che le curve di livello dell'energia $H(q, p) = E$ nel piano delle fasi racchiudano un'area finita, come ricordato sopra l'azione I risulta essere proprio uguale a tale area divisa per 2π , e dunque è data da

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} p \dot{q} dt = \frac{m_e}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{q}^2 dt$$

dove $q(t)$ è il moto che si svolge lungo una curva che deve coincidere con una linea di energia costante corrispondente ad un fissato valore E , mentre ω è la corrispondente frequenza angolare orbitale (e dunque $2\pi/\omega$ il corrispondente periodo). Tale moto periodico può dunque esprimersi con una serie di Fourier nella forma

$$q(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} q_k e^{ik\omega t} \quad (q_{-k} = q_k^*),$$

sicché

$$\dot{q}^2 = -\omega^2 \sum_{k,l} k l q_k q_l e^{i(k+l)\omega t}$$

Si noti che qui tutto dipende parametricamente da I_n (o semplicemente da n), perché si sta considerando un'orbita di riferimento, corrispondente a un fissato valore $I = I_n = n\hbar$ dell'azione I , e potremo quindi denotare il movimento come $q = q(n, t)$. Quindi Heisenberg associa esplicitamente l'indice n sia alla frequenza orbitale, scrivendo $\omega(n)$, sia ai coefficienti, che denota con $q_k(n)$, del movimento considerato $q(n, t)$, e scrive dunque ad esempio

$$\dot{q}^2(n, t) = -\omega^2(n) \sum_{k,l} q_k(n) q_l(n) k l e^{i(k+l)\omega(n)t}.$$

Resta ora da calcolare l'integrale $\int_0^{2\pi/\omega} e^{i(k+l)\omega t} dt$. Evidentemente, data la periodicità dell'esponenziale, l'integrale è sempre nullo tranne che per $l = -k$ (quando si annulla l'esponente), nel qual caso vale $2\pi/\omega$:

$$\int_0^{2\pi/\omega} e^{i(k+l)\omega t} dt = \frac{2\pi}{\omega} \delta_{k,-l},$$

e dunque si ottiene (si ricordi $q_{-k} = q_k^*$, sicché $q_k q_{-k} = |q_k|^2$)

$$I_n = m_e \omega(n) \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k^2 |q_k(n)|^2. \quad (10.6.1)$$

A questo punto Heisenberg compie il suo salto. Egli considera la definizione dell'azione $I = (1/2\pi) \oint p dq$ e la deriva rispetto ad I (le derivate rispetto ad I entravano in moltissime formule che ricorrevano continuamente; l'esempio centrale sarà ricordato più sotto), e scrive dunque³⁵

$$1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial I} \oint p dq = m_e \frac{\partial}{\partial I} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \omega(I) |q_k(I)|^2 k^2,$$

o anche, fissando un valore quantizzato dell'azione $I = n\hbar$ corrispondente ad un'orbita di riferimento, e ridistribuendo i fattori k ,

$$1 = m_e \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k \frac{\partial}{\partial I} [k\omega(n) |q_k(n)|^2] \quad (10.6.2)$$

(si tratta proprio della (10.6.4) di Heisenberg, ricordando $I = n\hbar$). Si noti che in questa formula i fattori $k \cdot k$ sono stati ridistribuiti proprio nel modo richiesto per applicare le regole di corrispondenza, che riguardano le formazioni $k\omega(n)$ e $k \frac{\partial}{\partial I}$. Si applicano dunque le tre regole di corrispondenza (9.4.2- 9.4.4) e si ottiene subito la relazione

$$\hbar = 2m_e \sum_{k=0}^{+\infty} \{|q_{n+k,n}|^2 \omega_{n+k,n} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k}\}.$$

che costituisce la "regola di quantizzazione di Heisenberg".^{36 37} Si noti che la somma è estesa ora solo ai k nonnegativi. In effetti ogni termine della somma

³⁵NOTA PER GLI AUTORI. Su questo punto è interessante il commento do G. Luvdig, nella sua introduzione alla raccolta dei lavori di Schrödinger.

³⁶NOTA PER GLI AUTORI: nella formula data da Heisenberg sopra la sua formula 20, non si capisce un fattore 1/4.

³⁷NOTA PER GLI AUTORI. Spiegare perché secondo Van Vleck (articolo del 1977 - o del 1927?) questa è una sum-rule nel senso standard, che non coinvolge \hbar (ad esempio, in rappresentazione di Schrödinger p è proporzionale ad \hbar).

è simmetrico rispetto allo scambio $k \rightarrow -k$ sicché ci si può restringere ai soli k nonnegativi, pur di moltiplicare per il fattore 2.³⁸

Le parole di Heisenberg sono le seguenti. Egli considera l'integrale definente l'azione $I = (1/2\pi) \oint p dq$ e dice: "In the earlier theory this phase integral was usually set equal to an integer multiple of h , i.e., equal to nh [per noi $n\hbar$], but such a condition does not fit naturally into the dynamical calculation. It appears, even when regarded from the point of view adopted hitherto, arbitrary in the sense of the correspondence principle, because from this point of view the J [per noi I] are determined only up to an additive constant as multiples³⁹ of h . Instead of [uguagliare ad nh la grandezza (10.6.1) che è la formula (14) del lavoro di Heisenberg], it would be more natural to write - qui scriviamo \hbar in luogo di $h/2\pi$, k in luogo di α , q in luogo di a -

$$\frac{d}{dn} n \hbar = \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dn} \oint m_e |\dot{q}|^2 dt \quad (10.6.3)$$

that is [formula (15) di Heisenberg]

$$\hbar = m \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k \frac{d}{dn} (k \omega(n) |q_k(n)|^2). \quad (10.6.4)$$

... We have to admit that only equation (10.6.4) has a simple quantum-theoretical **reformulation**⁴⁰ which is related to Kramer's dispersion theory:

$$\hbar = 2m \sum_{k=0}^{+\infty} \{|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k}\}. \quad (10.6.5)$$

»

In effetti, questa formula data da Heisenberg differisce dalla (10.2.1) data da noi sopra, per un segno nella frequenza al primo termine a destra. Infatti, per quanto riguarda il fattore con il modulo al quadrato non si ha differenza, perché per la hermiticità della matrice si ha

$$|q_{n,n+k}|^2 = q_{n,n+k} q_{n,n+k}^* = q_{n+k,n}^* q_{n,n+k} = |q_{n+k,n}|^2.$$

Ma la differenza rimane nel fattore coinvolgente la frequenza, perché si ha $\omega_{n,n+k} = -\omega_{n+k,n}$. Comunque, la formula da noi data sopra è proprio quella che viene concretamente usata da Heisenberg due pagine dopo, ed anche quella che fornisce la regola di

³⁸A dire il vero, questo forse non è del tutto corretto, perché va senz'altro bene nel caso di un solo grado di libertà, in cui k è un intero relativo. mentre sembrerebbe non essere corretto nel caso di più gradi di libertà, in cui $k = (k_1, \dots, k_n)$ con k_i interi relativi.

³⁹Presumibilmente, Heisenberg si riferisce al fatto, che abbiamo già messo in luce, che nel teorema di corrispondenza per le frequenze si ha

$$\omega(n) \simeq \omega_{n,n-k}, \quad \text{ma anche} \quad \omega(n) \simeq \omega_{n+k,n}.$$

Ma è anche verosimile che Heisenberg sia partito dalla formula di Kramers [che discuteremo nel prossimo paragrafo] in cui entra la derivata parziale $k \frac{\partial}{\partial T}$ di una espressione analoga a quella che qui stiamo considerando.

⁴⁰Infatti il titolo del lavoro di Heisenberg è "Über quantentheoretische Umdeutung kinematiker und mechanischer Beziehungen", ovvero "Quantum Theoretical **Re-Interpretation** of kinematical and mechanical relations.

quantizzazione nella fondamentale forma di Born e Jordan, che fissa il commutatore di p e q .⁴¹

Estensione della regola di quantizzazione di Heisenberg da parte di Born e Jordan: la legge di quantizzazione $p q - q p = -i \hbar$

Vediamo ora come la condizione di quantizzazione di Heisenberg divenne, nelle mani di Born e Jordan e poi di Dirac, la regola di commutazione per gli operatori p, q . Si tratta dei due lavori già ripetutamente citati, e riprodotti nel libro di Van der Waerden, rispettivamente come numeri 13 e 14. In tali lavori viene data una rilettura della regola di quantizzazione di Heisenberg (10.2.1), che gli autori compiono nel modo seguente.

Born e Jordan ripartono dalla definizione dell'azione (noi, come al solito, in luogo dell'azione J e della frequenza ν ci riferiamo all'azione ridotta $I = J/2\pi$ e alla frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$)

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\omega/2\pi} p \dot{q} dt$$

la quale "can, on introducing the Fourier expansions for p and q ,

$$p(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} p_k e^{ik\omega t}, \quad q(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} q_k e^{ik\omega t}$$

[usiamo l'indice k in luogo del loro indice τ] be transformed into [come Heisenberg, derivano rispetto ad I la definizione di I]⁴²

$$1 = i \sum_k k \frac{\partial}{\partial I} [q_k(n) p_{-k}(n)] \tag{10.6.6}$$

⁴¹Si sarebbe tentati di dire che ci troviamo banalmente davanti ad un errore di stampa, ma forse si tratta invece in un certo senso di una imprecisione di linguaggio, perché nella sua formula appare una grandezza ω che egli non ha mai prima definito. Ovviamente si tratta della frequenza, che però fin qui egli aveva sempre denotato con ν . Evidentemente egli faceva riferimento alle formule di Kramers, Thomas e Kuhn, e potrebbe avere mescolato le notazioni. La imprecisione potrebbe forse spiegarsi considerando che gli autori citati prendevano sempre le frequenze soltanto positive, mentre Heisenberg prendeva le frequenze sia positive che negative, con $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$, e questa potrebbe essere la origine della ambiguità nella formula di Heisenberg

⁴²Usando come Heisenberg

$$\int_0^{2\pi/\omega} e^{i(k+l)\omega t} dt = \frac{2\pi}{\omega} \delta_{k,-l} .$$

..... The following expressions should correspond:⁴³

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} k \frac{\partial}{\partial I} (q_k(n) p_{-k}(n)) \quad \text{with} \quad \frac{1}{\hbar} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (q_{n+k,n} p_{n,n+k} - q_{n,n-k} p_{n-k,n}). \quad (10.6.7)$$

sicché si ottiene la condizione

$$1 = \frac{i}{\hbar} \sum_k (q_{n+k,n} p_{n,n+k} - q_{n,n-k} p_{n-k,n}).$$

Infine nel primo termine si sostituisce l'indice muto $n+k$ con k (che ha lo stesso dominio), e nel secondo analogamente $n-k$ con k ; inoltre si giustappongono i fattori in modo che gli indici uguali risultino "affacciati", come richiesto nella regola di moltiplicazione di matrici. *"In this way we obtain the quantization condition corresponding to (10.6.6)*

$$\sum_k (p_{nk} q_{kn} - q_{nk} p_{kn}) = -i \hbar. \quad (10.6.8)$$

Poi aggiungono (ma non è questo il punto che qui ci importa) *This is a condition of infinitely many equations, namely one for each value of n . In particular, for $p = m\dot{q}$ this yields [si ricordi $\omega_{nm} = -\omega_{mn}$]*

$$2m \sum_k \omega_{kn} |q_{nk}|^2 = \hbar$$

which, as may easily be verified, agrees with Heisenberg's form of the quantization condition, or with the Thomas-Kuhn equation. The formula (10.6.8) has to be regarded as the appropriate generalization of this equation."

Ma il punto nuovo è che la (10.6.8) fornisce le infinite relazioni che costituiscono la parte diagonale, ovvero gli elementi (n, n) , della relazione matriciale

$$pq - qp = -i \hbar. \quad (10.6.9)$$

Nel paragrafo successivo Born e Jordan deducono poi, assumendo la legge di conservazione dell'energia, che la matrice $pq - qp$ è una matrice diagonale, e quindi, insieme con la legge di quantizzazione precedentemente trovata, determinano il commutatore $pq - qp$ nella forma (10.6.9).

⁴³Si usi (ringraziamo la studentessa Sara Lui per averci indicato questo passaggio)

$$p_{-k}(n) = p_k^*(n) \rightarrow p_{n,n-k}^* = p_{n-k,n},$$

sicché si ha

$$q_k(n) p_{-k}(n) \rightarrow q_{n,n-k} p_{n-k,n}.$$

Si sostituisce poi $k \frac{\partial}{\partial I}$ mediante la consueta regola di Born (9.4.4).

La regola di quantizzazione nella forma della regola di commutazione (10.6.9) viene data anche nel primo lavoro di Dirac.⁴⁴ Lasciamo al lettore di riprodurre l'interessantissimo ragionamento, basato ancora sul principio di corrispondenza, con cui Dirac dimostra la regola di corrispondenza generale tra parentesi di Poisson e commutatori. Esso è riprodotto, con le notazioni stesse di Dirac, nelle lezioni di Heisenberg a Chicago, e verrà riportato qui più avanti.

Si noti infine che, appena dopo avere stabilito la relazione (10.6.9), Born e Jordan osservano subito *“Incidentally one sees from (10.6.8) that the diagonal sum [la traccia] $\text{Tr}(pq)$ necessarily becomes infinite. For otherwise one would have $\text{Tr}(pq) - \text{Tr}(qp) = 0$ ⁴⁵ ... whereas (10.6.8) leads to $\text{Tr}(pq) - \text{Tr}(qp) = \infty$. Thus the matrices under consideration are never finite.”* (ovvero, sono ambientate in spazi di dimensione infinita). In altri termini, se le matrici q, p “vivessero” in uno spazio finito dimensionale (diciamo di dimensione n), allora, essendo $\text{Tr}(pq) = \text{Tr}(qp)$, la relazione (10.6.9) comporterebbe la relazione assurda $0 = n$, e quindi le matrici devono “vivere” in uno spazio infinito dimensionale.

In molti dei comuni manuali di meccanica quantistica questa semplicissima osservazione non viene riportata immediatamente dopo aver formulato la regola di quantizzazione. Invece essa ha un ruolo fondamentale. La situazione può anche essere riassunta con le seguenti belle parole di Weyl (pag 95 del suo libro). *“The commutation rule (10.6.9) is of a rather remarkable nature. It is entirely impossible for matrices in a space of a finite number of dimensions, and it alone precludes the possibility that in an ∞ -dimensional space q (or p) have only a discrete spectrum of characteristic numbers”* (cioè di autovalori).⁴⁶ Tralasciamo ogni discussione che dovrebbe giustificare un assioma fondamentale della meccanica quantistica, ovvero che le “osservabili” (come q, p e ogni quantità fisica) devono essere descritte da operatori hermitiani (o autoaggiunti) in uno spazio di Hilbert separabile. Questi aspetti furono messi in luce particolarmente da von Neumann nel suo lavoro⁴⁷ del 1927 e poi nel suo libro.

⁴⁴Nelle sue parole: *“For a system of one degree of freedom, if we take $p = m\dot{q}$, the only quantum condition is*

$$2\pi m(q\dot{q} - \dot{q}q) = i\hbar.$$

Equating the constant part of the left-hand side (cioè gli elementi diagonali) to $i\hbar$, we get

$$4\pi m \sum_k q_{nk} q_{kn} \omega_{kn} = \hbar.$$

This is equivalent to Heisenberg's quantum condition (10.2.1). By equating the remaining components of the left-hand side to zero we get further relations not given in Heisenberg's theory.”

⁴⁵Infatti, nel caso finito-dimensionale, per due matrici A, B si ha

$$\text{Tr}AB = \sum_i \sum_k a_{ik} b_{ki} = \sum_k \sum_i b_{ki} a_{ik} = \text{Tr}BA.$$

⁴⁶Infatti, nella base degli autovettori di q si avrebbe $q_{mn} = q_m \delta_{mn}$ (dove q_m sono gli autovalori di q), mentre gli elementi p_{mn} sarebbero a priori arbitrari. Dunque il primo membro della (10.6.9) avrebbe elementi $p_{mn}(q_n - q_m)$ sicché la diagonale principale avrebbe tutti gli elementi nulli, mentre a destra tutti gli elementi della diagonale principale sono uguali a $i\hbar$, e quindi nonnulli.

⁴⁷J. von Neumann, *Mathematische Begründung swr Quantenmechanik*, Nachr. Ges. Wiss. Gött. 1-57 (1927), Collected Works, Vol. I, N.9 si veda anche D. Hilbert, L. Nordheim, J. von Neu-

Capitolo 11

Schrödinger, 27 gennaio 1926

11.1 Il colpo d'ala di Schrödinger: la “meccanica ondulatoria e il ruolo degli “stati”

Abbiamo messo in luce come il colpo d'ala¹ di Heisenberg si sia prodotto in un contesto di grandi discussioni coinvolgenti un gruppo piuttosto vasto di studiosi, che costituivano quello che abbiamo chiamato il circolo di Göttingen, e lavoravano soprattutto attorno al problema delle righe spettrali. Il colpo d'ala di Schrödinger fu invece il prodotto di una sola persona, che in pochi mesi seppe portare a compimento (realizzare, implementare direbbero gli anglosassoni), e in maniera semplicissima, un'idea centrale, concepita poco prima del principe Louis de Broglie.² È spontaneo pensare che per tutta la vita de Broglie deve avere rimpianto di essersi lasciato sfuggire la realizzazione di quel colpo d'ala, cui egli aveva così significativamente contribuito.

Un commento sul ruolo dei discorsi e quello delle formule. Esiste un lavoro alquanto noto che è molto “parlato” e contiene pochissime formule. Si tratta del lavoro di Bohr, Kramers e Slater del 1924. Questo riguarda gli “oscillatori virtuali” che venivano introdotti per superare le difficoltà che si incontravano nel ritrovare l'ottica a partire dalla meccanica quantistica nell'ambito della teoria di Bohr (ma si presenta qualche problema anche nella teoria attuale). Tale lavoro rimase assolutamente senza seguito, come se contenesse solo discorsi.

Una cosa simile in qualche modo successe a de Broglie. Egli aveva avuto una idea di fondo, associare un'onda a ogni particella, idea che poi continuò a perseguire per tutta la sua vita, illustrandola in molti articoli e libri. Ma tutto restò al livello di discorsi, senza alcun seguito (tranne la formula per la velocità di fase, che de Broglie aveva fin dall'inizio fissato, che ebbe un ruolo centrale nella successiva trattazione “quantitativa” di Schrödinger).

¹bright idea

²Fratello del fisico Maurice, che aveva redatto – in collaborazione con P. Langevin – gli atti della prima conferenza Solvay del 1911, in cui la meccanica quantistica di Planck ed Einstein aveva ricevuto la prima consacrazione ufficiale.

Con Schrödinger fu completamente diverso.³ Infatti egli, rifacendosi alla originaria intuizione di de Broglie, cambiando punto di vista (idea della meccanica ondulatoria come analoga all'ottica ondulatoria che estende l'ottica geometrica) pervenne a formulare una equazione alle derivate parziali che aveva l'aspetto di una equazione agli autovalori, del tipo di quelle note nella teoria dell'elasticità. Ora, è del tutto vero che l'equazione era stata "dedotta" attraverso un procedimento "incomprensibile" – è questo il termine da lui stesso usato nel suo secondo lavoro.⁵ Ma la differenza è che tale equazione, applicata all'atomo di idrogeno, forniva "automaticamente", semplicemente come autovalori, i corretti valori dei livelli energetici, che erano noti dalle righe spettrali attraverso le regole di Bohr.⁶⁷ A questo punto non restava quasi più nulla da dire: il procedimento è "per definizione" giusto e non resta che applicarlo a tutti gli altri casi. La interpretazione poi "seguirà", come la più semplice possibile che si possa trovare. Se qualcuno (Einstein, o Schrödinger stesso) non è soddisfatto, sta a lui, e ne è capace, passare dai discorsi ai fatti (cioè alle formule "semplici" che rappresentino matematicamente i "fatti").

Confrontando il punto di vista di Schrödinger con quello di Heisenberg, potremmo dire a posteriori che esso aveva due tratti caratteristici. Il primo consiste nel concentrare l'attenzione sugli stati (e sulla loro evoluzione temporale) invece che sulle osservabili. Naturalmente, anche nel caso di Heisenberg si consideravano implicitamente degli stati, perché le matrici di Heisenberg sono la rappresentazione delle osservabili sulla base di stati particolari (gli autostati dell'energia), ma questi restavano nella penna e non venivano mai resi espliciti. Il secondo tratto caratteristico del procedimento di Schrödinger, completamente assente in

³Schrödinger era venuto a conoscenza del lavoro di de Broglie⁴ attraverso la citazione elogiativa che ne aveva fatto Einstein nel suo secondo lavoro (1925) sulla statistica di Bose-Einstein. In tale lavoro Einstein metteva in luce come le molecole di un gas perfetto non dovessero essere concepite come indipendenti (altrimenti avrebbero soddisfatto alla statistica di Boltzmann, come era stato fatto osservare da Ehrenfest), e come possibile "meccanismo" che descrivesse tale correlazione egli citava proprio l'idea di de Broglie. Poi Schrödinger stesso citò il lavoro di de Broglie, riprendendolo da Einstein, nel suo articolo (anch'esso del 1925) sulla statistica di Bose-Einstein, pochi mesi prima del lavoro che discutiamo in questo capitolo.

⁵Le parole di Schrödinger, all'inizio del secondo lavoro, sono le seguenti: "*So far we have only briefly described the correspondence (tra meccanica classica dei punti ed ottica) on its external analytical side by the transformation (formula 2 del primo lavoro) which is in itself unintelligible, and by the equally incomprehensible transition from the equating to zero of a certain expression to the postulation that the space integral of the said expression shall be stationary*".

⁶Per questo motivo i due primi lavori di Schrödinger hanno il titolo *Quantisierung als Eigenwert Problem*, ovvero, "quantizzazione come problema agli autovalori".

⁷Vale la pena di ricordare che in effetti i livelli dell'atomo di idrogeno erano stati ottenuti da Pauli "in maniera automatica" pochissimi giorni prima (17 gennaio 1926, lavoro 16 della raccolta di van der Waerden) del lavoro di Schrödinger, con i metodi della meccanica delle matrici di Heisenberg. Seguendo un procedimento puramente algebrico analogo a quello ora ben noto di Dirac, che fornisce gli autovalori dell'oscillatore armonico, egli ottenne prima gli autovalori del momento angolare e poi, usando il metodo del vettore di Laplace, Runge e Lenz (W. Lenz, *Zs. f. Phys.* 22, 109 (1924)) anche quelli dell'atomo di idrogeno. Si noti anche che il 22 gennaio 1926, cioè pochissimi giorni dopo il lavoro di Pauli e qualche giorno prima dell'articolo di Schrödinger, lo stesso risultato fu ottenuto indipendentemente anche da Dirac con lo stesso procedimento di Pauli. Nella stragrande maggioranza dei manuali questi risultati sono scomparsi, il che dimostra appunto che alla maggior parte degli studiosi il procedimento di Schrödinger appariva "più semplice". Così avvenne ad esempio per Fermi.

quello di Heisenberg, è il fatto che egli pone l'attenzione sulla descrizione spaziotemporale dei fenomeni, secondo l'idea centrale di de Broglie. Il punto è che Heisenberg voleva ideologicamente evitare di parlare delle traiettorie delle particelle, le quali invece svolgevano un ruolo essenziale nel procedimento di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld, e per questo pose l'attenzione sulle osservabili, facendole poi diventare matrici. Invece Schrödinger, seguendo l'idea centrale di de Broglie, pur finendo con l'eliminare le orbite classiche a favore della ampiezza di densità di carica, è ancora interessato a quello che avviene nello spazio. Risulta poi che, almeno nel caso degli stati legati, le "onde" sono concentrate attorno a corrispondenti orbite classiche "quantizzate" alla Bohr-Sommerfeld, che ne costituiscono in qualche modo "lo scheletro".⁸

Dunque Schrödinger sostituisce alle orbite degli elettroni certe "densità di carica", come se gli elettroni, invece di essere puntiformi, fossero in qualche modo sparpagliati. Comunque, almeno negli stati stazionari profondi, sarebbero sparpagliati "poco", essendo le densità di carica concentrate in regioni di taglia atomica. Sorgerà poi una difficoltà di interpretazione nel caso degli stati di scattering, dalla quale partirà Born per introdurre la sua interpretazione della funzione d'onda come ampiezza di probabilità.

Vedremo come un successo rilevante di questa descrizione spaziale dell'elettrone fu il fatto che essa permise a Schrödinger di "dimostrare" che le regole di Bohr sono in accordo con le regole dell'elettromagnetismo classico per l'emissione di radiazione da parte di strutture continue di carica (poiché egli, per ogni "funzione d'onda" ψ , interpretava $\bar{\psi}\psi$ come densità di carica, seguendo un procedimento che oggi viene chiamato *semiclassico*). Infine, nel breve tempo di pochi mesi, Schrödinger mostrò anche come il modo di procedere alla Heisenberg potesse essere compreso entro il suo proprio schema, mostrando l'equivalenza delle due teorie, che anzi, come egli stesso sottolinea, sono in effetti una sola teoria.

Brevissimo riassunto dei singoli lavori di Schrödinger

I primi lavori di Schrödinger sono raccolti, in traduzione inglese, nel volume E. Schrödinger, *Collected papers on wave mechanics*, Chelsey (New York, 1928).

Abbiamo già detto che nel primo lavoro (27 gennaio 1926) egli ottiene in maniera che egli stesso in seguito definisce "incomprensibile" la sua equazione agli stati stazionari (o equazione agli autovalori per l'energia), e questo lo fa, ispirato dalla tesi di de Broglie, lavorando in qualche modo sull'equazione di Hamilton-Jacobi che sapeva avere a che fare con la relazione tra meccanica dei punti ed ottica. Giunto comunque alla sua equazione, la risolve per l'atomo di idrogeno e ottiene i risultati giusti.

⁸Questo, detto per inciso, è proprio il punto di vista seguito dalla moderna teoria semiclassica proposta principalmente da Martin Gutzwiller.

Una giustificazione a posteriori viene data nei primi due paragrafi del secondo lavoro (13 febbraio 1926), dai titoli *The hamiltonian analogy between mechanics and optics*, e *Geometrical and ondulatory mechanics*, mentre l'ultimo (terzo) paragrafo è dedicato a due ulteriori esempi: l'oscillatore armonico e il rotatore con un asse fisso.

Il terzo lavoro (10 maggio) è dedicato alla teoria perturbativa e alle applicazioni alla interazione con il campo elettromagnetico, con il calcolo delle frequenze, delle intensità e delle polarizzazioni dello spettro per l'effetto Stark.

Il quarto lavoro (23 giugno) è dedicato al caso dipendente dal tempo (fino ad allora aveva considerato solo gli stati stazionari, cioè l'equazione agli autovalori dell'energia), e anzitutto alla "deduzione" – in poche righe – dell'equazione di evoluzione temporale, e poi alla teoria perturbativa dipendente dal tempo, con applicazioni ad esempio alla teoria della dispersione. Nell'ultimo paragrafo egli dà poi la sua interpretazione per la densità di carica e di corrente.

In mezzo fra questi articoli di Schrödinger, ve ne sono altri due. Il più importante è il primo, in cui egli dà la relazione tra la sua teoria e quella di Heisenberg–Born–Jordan, e Dirac. Il secondo è dedicato a mostrare come, nel caso dell'oscillatore armonico, la sua (di Schrödinger) descrizione del moto si riduce a quella classica per grandi numeri quantici.

Vi sono infine altri tre lavori, uno sull'effetto Compton, uno sull'equazione di Klein–Gordon, e l'ultimo (10 giugno 1927), in cui egli confronta il suo modo di intendere gli scambi di energia in sistemi risonanti con il modo concepito da Heisenberg,⁹ nel suo fondamentale lavoro in cui introduce le ampiezze di probabilità di transizione tra stati.¹⁰

11.2 La "deduzione" dell'equazione di Schrödinger, e la necessità di ambientarla in ambito complesso

Che cos'è l'equazione di Schrödinger

Cominciamo a ricordare che cosa è l'equazione di Schrödinger, limitandoci al caso semplice e significativo di una sola particella soggetta a un campo di forze derivante da energia potenziale $V(\mathbf{x})$, e quindi con Hamiltoniana

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}).$$

Sappiamo che, secondo le prescrizioni della meccanica quantistica, come la si apprende dai manuali, lo stato del sistema (cioè della particella descritta come un punto materiale – ovvero avente come gradi di libertà solo le coordinate di

⁹*Zeit. f. Phys.* **28**, 411 (1926).

¹⁰NOTA PER GLI AUTORI. Dire che l'idea della lunghezza d'onda di de Broglie ha portato nel 1927 a verificare la diffrazione degli elettroni: esperienze di Daissou e Germer.

posizione) è rappresentato da una funzione complessa $\psi(\mathbf{x}, t)$ la cui interpretazione (dovuta a Born¹¹) è che $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi|^2 = \psi\bar{\psi}$ (dove $\bar{\psi}$ denota il complesso coniugato di ψ) dà la densità di probabilità di trovare la particella attorno ad \mathbf{x} al tempo t (Schrödinger invece, come è ben noto, interpretava ρ come densità di carica della particella, pensando alla particella come se fosse sparpagliata). La “funzione d’onda” ψ soddisfa l’equazione (detta **equazione temporale**) di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

dove H è l’operatore (che prende il posto della analoga variabile classica “energia”) definito da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{x})$$

essendo Δ il laplaciano. Questo operatore hamiltoniano si ottiene formalmente dalla Hamiltoniana classica con le sostituzioni

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \dots, \quad x \rightarrow \text{moltiplicazione per } x, \quad \dots$$

Per risolvere l’equazione temporale di Schrödinger, essendo questa un’equazione lineare, si usa il classico metodo di separazione delle variabili (ben noto ad esempio fino dalla equazione di d’Alembert, cioè dal 1750). Infatti tale metodo fornisce delle soluzioni particolari, e la soluzione generale verrà poi ottenuta per combinazione lineare (o *sovrapposizione*) di quelle. Si comincia dunque a ricercare soluzioni particolari fattorizzate in una parte temporale e in una parte spaziale, cioè della forma

$$\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x})T(t).$$

e si trova allora, con il consueto metodo di separazione delle variabili,¹²

$$Hu = Eu, \quad T(t) = T_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t},$$

dove E è un parametro, che viene detto *costante di separazione*. Dunque u è autofunzione di H relativa all’autovalore E , mentre il fattore temporale $T(t)$ descrive un’oscillazione con frequenza angolare $\omega = \omega_E$ data dalla “magica formula di Planck”

$$\omega = E/\hbar, \quad \text{equivalente a } E = \hbar\omega.$$

L’equazione agli autovalori $Hu = Eu$ determina essa stessa i valori possibili di E (interpretata ovviamente come energia – si tratta infatti della “quantizzazione dell’energia come problema agli autovalori”, come dice il titolo dei primi lavori di Schrödinger). All’autovalore E dell’energia corrisponde dunque lo “stato”

$$\psi_E = u_E(\mathbf{x})e^{-i\frac{E}{\hbar}t},$$

¹¹Ma il primo rilevante contributo in questa direzione fu di Heisenberg – si vada più avanti.

¹²Sostituendo, si trova $u\dot{T} = -(i/\hbar)THu$, e allora necessariamente deve esserci una costante – detta costante di separazione – E tale che sia $Hu = Eu$, $\dot{T} = -(iE/\hbar)T$.

che presenta una oscillazione temporale caratterizzata da una frequenza angolare $\omega = E/\hbar$. Tuttavia, la corrispondente quantità

$$\rho_E = |\psi_E|^2 = \psi_E \overline{\psi_E}$$

non dipende dal tempo, e quindi non oscilla affatto. La funzione ρ viene interpretato come densità di probabilità per la posizione della particella (Schrödinger pensava alla densità di carica, ma negli stati stazionari confinati è quasi la stessa cosa), e per questo motivo lo stato ψ_E viene detto “stato stazionario” (dunque, la corrispondente densità di carica, classicamente, non irraggerebbe). Come vedremo in un prossimo paragrafo, fu questo un punto cruciale nell’indurre Schrödinger a scegliere di ambientare il problema nel campo complesso, ammettendo che ψ fosse una funzione complessa ed interpretando il modulo della ψ complessa come densità di carica (diventata poi con Born, densità di probabilità della posizione). Vedremo come analogamente Schrödinger giunge anche a dare una certa “giustificazione” per la seconda regola di Bohr, riguardante la frequenza della radiazione emessa od assorbita nel “salto” tra due livelli di energia.

La soluzione generale dell’equazione temporale di Schrödinger sarà poi data dalla combinazione lineare (o sovrapposizione) delle soluzioni particolari. Nel caso che lo spettro (l’insieme degli autovalori) dell’energia sia discreto (come avviene per l’oscillatore armonico, si avrà

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar},$$

mentre in generale (ad esempio per l’atomo di idrogeno) si avrà nello spettro anche una parte continua, e la soluzione si otterrà con una analoga sovrapposizione.

Le due idee su cui si basa la “deduzione” dell’equazione di Schrödinger

La “deduzione” dell’equazione di Schrödinger (o forse la sua “induzione”) si ottiene in due righe quando si siano fissate due idee.

- La prima idea è che alla particella si deve “associare un’onda” (come avrebbe detto de Broglie) o meglio, come perviene a dire Schrödinger, che la particella scompare (come già avveniva in Heisenberg), e viene sostituita da un’onda che la descrive totalmente, ovvero fornisce il massimo di informazione possibile su di essa. In un prossimo paragrafo illustreremo come si formarono e vennero formulati questi due punti di vista che condussero all’prima idea fondamentale. In de Broglie mediante una “contaminazione” (o mescolamento, fusione) della “magica formula” di Planck $E = \hbar\omega$ e delle formule della relatività ristretta. In Schrödinger con il “promuovere” la meccanica delle particelle ad una meccanica ondulatoria seguendo un procedimento analogo a quello con cui in ottica si passa dall’ottica geometrica all’ottica ondulatoria.

In ogni caso, con entrambi i procedimenti si giunge a fissare l'idea fondamentale che non solo si debba descrivere la meccanica in termini ondulatori, ma anche che **il fenomeno ondulatorio in questione debba avere carattere dispersivo**, ovvero che ogni frequenza ω sia caratterizzata da una velocità di fase¹³

$$v_{ph} = \omega/k. \quad (11.2.1)$$

Inoltre, ad una particella di energia $E = (p^2/2m) + V(\mathbf{x})$ si associa un'onda di frequenza ω e numero d'onde k (o lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi/k$) secondo la corrispondenza

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}, \quad (11.2.2)$$

sicché la velocità di fase ω/k è data dalla relazione

$$v_{ph}(E) = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}}. \quad (11.2.3)$$

- La prima idea, sopra ricordata, è dunque dovuta a de Broglie, e l'apporto di Schrödinger fu, come vedremo, di riformularla nell'ambito della classica analogia tra ottica geometrica e meccanica dei punti (che già contiene aspetti ondulatori, ma non sufficienti a produrre una meccanica ondulatoria). In tal modo appunto egli reinterpretò le formule (11.2.2) e (11.2.3) di de Broglie.

Veniamo dunque alla seconda idea, completamente dovuta a Schrödinger. Essa consiste nel generalizzare l'analogia tra meccanica ed ottica che era già nota fin dai tempi di Maupertuis ed era stata poi formalizzata da Hamilton e Jacobi. Ora, tale analogia riguardava da una parte la meccanica e dall'altra l'ottica *geometrica*. D'altra parte quest'ultima è solo un limite (il limite per piccole lunghezze d'onda) della vera" ottica, quella ondulatoria (o ottica fisica) che comprende i fenomeni di diffrazione e di interferenza, che sono la profonda manifestazione del carattere dispersivo delle onde ottiche. La nuova idea di Schrödinger è allora di estendere la meccanica, costruendo una nuova *meccanica ondulatoria* che contenga come caso limite la consueta meccanica.

Ora, in ottica è noto a tutti, e lo abbiamo ricordato nel capitolo (8) dedicato alla teoria classica della dispersione della luce, che i fenomeni dispersivi – con una velocità di fase dipendente dalla frequenza – hanno come equazione distintiva non l'equazione delle onde, ma l'equazione di Helmholtz, che viene scritta frequenza per frequenza, e che ora ricordiamo. Consideriamo

¹³Ad esempio, nel caso monodimensionale la fase dell'onda è $kx - \omega t$. Se un punto si muove con legge $x(t)$, allora su tale punto la fase mantiene un valore costante se si ha $kdx - \omega dt = 0$, ovvero $\dot{x} = \omega/k$.

un fenomeno ondulatorio descritto da una funzione – che per semplicità prendiamo scalare – $\psi(\mathbf{x}, t)$. e passiamo alla trasformata di Fourier temporale, o più semplicemente ci limitiamo a considerarne la “componente a frequenza ω ”, data da

$$\psi_\omega(\mathbf{x}, t) = u_\omega(\mathbf{x}) e^{\pm i\omega t} .$$

Allora in tutti i casi significativi si trova che la u_ω soddisfa l’equazione di Helmholtz

$$\Delta u_\omega + \frac{\omega^2}{v_{pb}^2(\omega)} u_\omega = 0 , \quad (11.2.4)$$

con una certa velocità di fase v_{pb} (dipendente parametricamente da ω), che è caratteristica di ogni sistema particolare che si sta studiando.¹⁴

È questa equazione (o meglio, l’insieme di queste equazioni al variare di ω) quella che “descrive” il fenomeno dispersivo. In generale la quantità $u(\mathbf{x}, t)$ relativa allo spaziotempo, ottenuta per sovrapposizione su tutte le frequenze, non soddisfa neppure una equazione differenziale, ma soddisfa invece una complicata equazione integrodifferenziale. Questo è assolutamente vero anche nel caso delle equazioni di Maxwell, anche se nella presentazione datane nei manuali talvolta questo fatto sembra quasi restare in ombra (il punto rilevante è che “l’equazione costitutiva” $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ vale solo nel “caso statico”, mentre in generale – proprio perchè si tratta di un fenomeno dispersivo, vale solo l’analogia relazione “frequenza per frequenza”, ovvero $\mathbf{D}_\omega = \epsilon_\omega \mathbf{E}_\omega$).

Come l’equazione di Helmholtz (per ogni frequenza) si ottenga nel caso delle equazioni di Maxwell è stato ricordato in un precedente Capitolo. Quello che avviene è che si accetta l’idea che si debba descrivere la particella attraverso

¹⁴L’equazione di Helmholtz viene scritta da Schrödinger in una maniera solo apparentemente diversa (formula (18) del secondo articolo. formula (15) del Physical Review). Riferendosi alla funzione d’onda

$$\psi_\omega(\mathbf{x}, t) = u_\omega(\mathbf{x}) e^{i\omega t}$$

relativa ad una fissata frequenza (e non solo alla sua “parte spaziale u_ω), egli scrive l’equazione nella forma evidentemente equivalente (essendo $\ddot{\psi}_\omega(\mathbf{x}, t) = -\omega^2 \psi_\omega(\mathbf{x}, t)$)

$$\Delta \psi_\omega - \frac{1}{v_{pb}^2(\omega)} \ddot{\psi}_\omega = 0 . \quad (11.2.5)$$

Si noti che questa equazione ha apparentemente la forma della classica equazione di d’Alembert (la prima equazione alle derivate parziali scritta nella storia, nell’anno 1750). La differenza è che nell’equazione di d’Alembert, invece della velocità $v_{pb}(\omega)$, appare una unica velocità v , indipendente da ω . In altri termini, nell’equazione di d’Alembert non si hanno fenomeni dispersivi, e tutto il campo $\psi(\mathbf{x}, t)$, ottenuto sommando o integrando le componenti (di Fourier) relative alle singole frequenze $\omega = E/\hbar$, soddisfa anch’esso la medesima equazione $\Delta \psi - \ddot{\psi}/v^2 = 0$.

Ma nell’articolo sul Phys. Rev. Schrödinger dice esplicitamente “A similar restriction [di considerare soluzioni dell’equazione di d’Alembert che dipendono dal tempo nella forma $e^{i\omega t}$] is always imposed on the wave equation, as soon as we have dispersion”. In questo modo l’equazione (11.2.5) coincide proprio con l’equazione di Helmholtz (11.2.4).

un fenomeno ondulatorio dispersivo (quindi retto dall'equazione di Helmholtz) caratterizzato da una velocità di fase (11.2.3) e dalle regole di corrispondenza (11.2.2), allora l'equazione di Schrödinger agli stati stazionari si ottiene in una riga, e l'equazione dipendente dal tempo (in particolare il magico fatto che – a differenza del caso dispersivo generale – si ottenga una unica equazione descrivente il fenomeno nello spaziotempo), si ottiene anch'esso in una riga.

“Deduzione” dell'equazione agli stati stazionari, come equazione agli autovalori dell'energia

Seguendo Schrödinger, ammettiamo dunque di avere a che fare con un fenomeno ondulatorio dispersivo descritto, per ogni frequenza, dall'equazione di Helmholtz (11.2.4), essendo la velocità di fase data dalla relazione di de Broglie-Schrödinger (11.2.3).

Sostituendo nell'equazione di Helmholtz (11.2.4) l'espressione (11.2.3) della velocità di fase, e usando anche la identificazione di de Broglie $\omega = E/\hbar$, l'equazione di Helmholtz prende la forma

$$\Delta u_E + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)u_E = 0, \quad (11.2.6)$$

ovvero

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + Vu = Eu, \quad (11.2.7)$$

che è proprio l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana,

$$Hu = Eu. \quad (11.2.8)$$

In particolare, per la particella libera (per cui $V = 0$) si ha l'equazione agli autovalori per l'operatore Laplaciano.

Si ha dunque la

Proposizione. *L'equazione agli stati stazionari di Schrödinger (ovvero l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana, $Hu = Eu$) è nient'altro che l'equazione di Helmholtz, nota “da sempre” come equazione caratteristica dei fenomeni dispersivi, solo con la prescrizione che si debba usare la “magica formula di Planck” $\omega = E/\hbar$, e che per la velocità di fase si inserisca l'espressione (11.2.3), che traduce la “magica intuizione di de Broglie”.*

Ricordiamo che, dopo avere ottenuto “in maniera incomprensibile” la sua equazione agli stati stazionari, già nel primo lavoro Schrödinger passa a illustrare i risultati per l'atomo di idrogeno, che abbiamo già commentato, osservando che essi portano ai livelli di Bohr, senza dovere introdurre delle ipotesi di quantizzazione. Dunque, in un certo senso l'ipotesi di quantizzazione si riduce a postulare l'equazione agli stati stazionari, congiunta con condizioni al contorno di carattere alquanto generale, prive di prescrizioni *ad hoc*, come già avveniva nei problemi di elasticità e di acustica. Si ricordi il titolo dei lavori di Schrödinger, “quantizzazione come problema agli autovalori”.

“Deduzione” dell’equazione temporale

Per quanto riguarda l’*equazione temporale*, Schrödinger vi perviene più tardi, nella quarta comunicazione (nel primo paragrafo, pag. 104 dell’edizione inglese, equivalente al punto 9 (pag. 1068) dell’articolo sul *Physical Review*). Il punto cruciale è che, nel caso dell’equazione agli stati stazionari (ovvero l’equazione di Helmholtz, solo con una ben definita legge di dispersione), si verifica il fatto eccezionale che tutte le “funzioni d’onda elementari” $\psi_E = u_E(\mathbf{x}, t) e^{iEt/\hbar}$ relative ad ogni singola frequenza (o energia) soddisfano alla medesima equazione (lineare), e quindi alla medesima equazione soddisfa anche ogni loro combinazione lineare, definente il “campo” $\psi(\mathbf{x}, t)$ stesso.

Nelle parole di Schrödinger dell’articolo sul *Physical Review*: Abbiamo supposto “that ψ_E depends on the time through the factor [sul problema della scelta del segno ritorneremo, seguendo Schrödinger stesso, più sotto]

$$e^{\pm iEt/\hbar} .$$

But this amounts to saying that

$$\dot{\psi}_E = \pm i(E/\hbar)\psi_E$$

[ovvero

$$E\psi_E = \pm i\hbar\dot{\psi}_E .]$$

From this equation and from (11.2.8) –che si può anche leggere nella forma $H\psi_E = E\psi$: E – the quantity E may be eliminated and so an equation be formed that must hold in any case [cioè per tutte le ψ_E al variare di E], whatever be the dependence of the wave-function ψ on time” [ovvero, riscritta nella forma moderna]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_E + V\psi_E \pm i\hbar\frac{\partial\psi_E}{\partial t} = 0 .$$

Il punto rilevante è che ora i coefficienti che compaiono nell’equazione (che è un’equazione lineare) non dipendono più dal parametro E che individua la singola soluzione particolare ψ_E . Ne segue che ogni combinazione lineare ψ delle ψ_E soddisfa la medesima equazione delle singole ψ_E , ovvero

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi \pm i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 .$$

E infine aggiunge: “*The ambiguous sign of the last term presents no grave difficulty. Since physical meaning is attached to the product $\bar{\psi}\psi$ [la barra denota il complesso coniugato] we may postulate for ψ either of the two equations; then $\bar{\psi}$ will satisfy the other and their product will remain unaltered.*”

Abbiamo dunque la

Proposizione. *Se, coerentemente con l’idea centrale di Schrödinger, si associa alla parte spaziale $u_E(\mathbf{x})$ il fattore temporale $e^{iEt/\hbar}$, allora risulta che la funzione*

d'onda $\psi_E(\mathbf{x}, t) = u_E(\mathbf{x}) e^{iEt/\hbar}$ soddisfa ad un'equazione, coinvolgente la derivata temporale, in cui l'energia E è scomparsa. Dunque il campo $\psi(\mathbf{x}, t)$ che si ottiene per combinazione lineare (o sovrapposizione) delle singole funzioni d'onda $\psi_E(\mathbf{x}, t)$ soddisfa alla medesima equazione cui soddisfa ogni singola componente ψ_E , che è proprio l'equazione temporale di Schrödinger

$$i \hbar \dot{\psi} = H \psi .$$

Necessità dell'ambientazione complessa del problema. "Spiegazione" della regola di Bohr per la frequenze emesse. La densità di carica

Veniamo ora al modo in cui Schrödinger comprende che la "funzione d'onda" ψ deve necessariamente essere in generale complessa, o meglio come il problema debba essere discusso in ambito complesso.

Naturalmente, l'equazione temporale di Schrödinger è già scritta in ambito complesso. Ma Schrödinger si rende ben conto che egli avrebbe anche potuto scegliere di ottenere un'equazione reale. Infatti egli osserva (quarta comunicazione, formula (3)) che si ha

$$\ddot{\psi}_E = -(E^2/\hbar^2)\psi_E ,$$

sicché si può ottenere anche una equazione chiusa puramente reale, ovvero (ibidem, formula (4))

$$\hbar^2 \ddot{\psi} = -H^2 \psi .$$

E' questa, come ricorda Schrödinger stesso, una ben nota equazione della teoria della elasticità, per cui rimanda al classico libro di Courant–Hilbert, cap. V. Si tratta di una equazione piuttosto complicata, perché comporta derivate del quarto ordine (rispetto alle coordinate spaziali, attraverso il cosiddetto *operatore bilaplaciano* $\Delta\Delta$). Egli osserva però che non è necessario introdurre derivate spaziali del quarto ordine per eliminare l'energia E , perché a tal fine basta agire come ricordato sopra, pur di pagare il prezzo di ottenere una equazione complessa. Avviene tuttavia che questa scelta è davvero conveniente, come ora vedremo.

L'idea centrale che indica che si debba scegliere l'ambiente complesso è profonda, e riguarda la possibilità di "spiegare" le regole di Bohr. Si tratta di quanto segue. Anzitutto ricordiamo che abbiamo assunto che gli stati stazionari oscillino con la frequenza di de Broglie–Planck $\omega_n = E_n/\hbar$:

$$\psi_n(\mathbf{x}, t) = u_n(\mathbf{x}) e^{iE_n t/\hbar} .$$

Questo mostra che evidentemente non possiamo interpretare ψ come densità di carica ρ , perché allora un'onda stazionaria dovrebbe irraggiare alla frequenza $\omega_n = E_n/\hbar$. Si ricordi infatti che classicamente, in accordo con la nota formula di Larmor, una carica oscillante con periodo $T = 2\pi/\omega_n$ emette radiazione proprio a quella stessa frequenza ed eventualmente alle armoniche superiori.

Un altro elemento essenziale contro l'interpretazione di ψ come densità di carica è il fatto che la funzione ψ non è in generale positiva, anche quando si ambientasse il problema in ambito reale. Si potrebbe pensare allora di prendere come densità di carica il quadrato, $\rho = \psi^2$, evidentemente positivo. Ma si ha allora che ρ oscillerebbe con la frequenza $2\omega_n$, anch'essa in generale non osservata. Se invece si sceglie la prescrizione

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \bar{\psi}\psi$$

dove $\bar{\psi}$ è il complesso coniugato di ψ , si vede immediatamente che ad ogni "onda elementare" ψ_n corrisponde una densità di carica indipendente dal tempo, e dunque resta spiegato perché **gli stati stazionari non irradiano** secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico.

Questo è il primo risultato, che "spiega" la prima regola di Bohr. Ma si spiega anche la seconda, relativa all'irraggiamento della frequenza $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ nel "passaggio" dallo stato m allo stato n . Infatti consideriamo uno stato ψ sovrapposizione di due stati ψ_m, ψ_n , relativi ad autovalori E_m ed E_n diversi:

$$\psi = \psi_m + \psi_n .$$

Allora si avrà (scrivendo $u_j = A_j \exp(i\vartheta_j)$, $A_j > 0$)

$$|\psi|^2 = A_m^2 + A_n^2 + 2A_m A_n \cos[(\omega_m - \omega_n)t + \vartheta_m - \vartheta_n] ,$$

sicché $|\psi|^2$ oscilla con frequenza

$$\omega_m - \omega_n = (E_m - E_n)/\hbar = \omega_{mn} ,$$

ovvero proprio con la frequenza osservata, in accordo con la regola *ad hoc* di Bohr. Invece, come subito si vede, ψ^2 oscillerebbe con le tre frequenze non osservate $2\omega_m, 2\omega_n$ ed $\omega_m + \omega_n$ (dove ovviamente $\omega_j = E_j/\hbar$).

In conclusione abbiamo la :

Proposizione. *Se si ambienta il problema in ambito complesso e (con Schrödinger) si interpreta $|\psi|^2 = \bar{\psi}\psi$ come densità di carica, e si ammette inoltre che la carica (sparpagliata) irraggi secondo i principi dell'elettromagnetismo classico, allora la densità di carica corrispondente ad uno stato stazionario ψ_n non irraggia, mentre quella corrispondente alla sovrapposizione $\psi = \psi_m + \psi_n$ di due stati stazionari oscilla, e quindi irraggia, proprio alla frequenza di Bohr¹⁵ $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$.*

Più in generale, nelle parole di Schrödinger (Physical Review, pag. 1067): "The important achievement of the present theory ... seems to me to be that by a definite localization of the charge in space and time we are able from ordinary electrodynamics really to derive

¹⁵Tale frequenza dunque appare come "frequenza di combinazione" nel senso della teoria classica delle oscillazioni sonore.

both the frequencies and the intensities and polarizations of the emitted light. All so-called selection principles automatically result from ...”¹⁶

Nell’ultimo paragrafo del quarto lavoro Schrödinger dimostra infine che la condizione di normalizzazione $\int |\psi|^2 dq = 1$ è compatibile con la legge di evoluzione temporale, ovvero che la derivata temporale del primo membro è nulla. Inoltre deduce l’equazione di continuità, ben nota dai manuali, che in particolare determina l’espressione della densità di corrente.¹⁷

Vedremo più avanti come si sia poi giunti, con Born ed Heisenberg, ad interpretare $|\psi|^2$ come densità di probabilità della posizione della particella, anziché come densità di carica.¹⁸

Nel concludere questo paragrafo, riportiamo, sempre dall’ultimo paragrafo del quarto lavoro, le parole con cui Schrödinger commenta la sua interpretazione di $|\psi|^2$ come densità di carica.

“If we like paradoxes, we may say that the system exists, as if it were, simultaneously in all the positions kinematically imaginable, but not “equally strongly” in all... The new interpretation may shock at the first glance, since we have often previously spoken in such an intuitive concrete way of the “ ψ -vibrations” as thought of something quite real. But there is something tangibly real behind the present conception also, namely, the very real electro-dynamically effective fluctuations of the electric space density. The ψ function is to do no more and no less than permit of the totality of these fluctuations being mastered and surveyed mathematically by a single partial differential equation. ”

La frase analoga nell’articolo sul Physical Review (pag. 1067–1968) è:

“The real continuous partition of the charge is a sort of mean of the continuous multitude of all possible configurations of the corresponding point-charge model, the mean being taken with the quantity $\psi\bar{\psi}$ as a sort of weight-function in the configuration space”. Ovvero, più esplicitamente, $|\psi|^2$ deve essere interpretato come densità di carica.¹⁹

Accenneremo più avanti al modo in cui questa idea di Schrödinger possa esse-

¹⁶Il procedimento alla Schrödinger consistente nell trattare la ρ come se fosse una vera densità di carica. almeno nel caso degli stati confinati, viene comunemente applicata ad esempio in chimica, al fine di valutare il contributo al campo elettrico dovuto agli elettroni. Per una rassegna del problema si vedano ad esempio i lavori di E.T.Jaynes: M.D. Crisps, E.T. Jaynes, *Radiative effects in semiclassical theory*, Phys. Rev. 179, 1257 (1969), e C.R. Stroud, E.T. Jaynes, *Long term solution in semiclassical radiation theory* Phys. Rev. A 1, 106 (1970). Ringraziamo A. Ponso per la segnalazione di questi lavori.

¹⁷Si noti che in precedenza (nell’articolo in cui confrontava la sua teoria con quella di Heisenberg, Born, Jordan e Dirac, pag. 60 dell’edizione inglese) egli aveva proposto che, nel caso di una particella, la densità di carica dovesse essere identificata con

$$\Re \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \right) \quad \text{invece che con} \quad \bar{\psi} \psi ,$$

dove \Re denota la parte reale.

¹⁸NOTA PER GLI AUTORI. Eicordare il problema dell’onda nello spazio delle configurazioni (come critica rivolta a Schrödinger), ma come egli dica (Phys. Rev.) che bisogna poi proiettare – la denità di carica – sullo spazio reale.

¹⁹NOTA PER GLI AUTORI. Citare la intepretazione di tipo ergodico in Casartelli Galgani

re realizzata, quando si faccia uso del teorema di equivalenza di Edward Nelson²⁰. Tale teorema afferma che, data una soluzione dell'equazione temporale di Schrödinger, esiste un processo stocastico (del tutto classico) $\mathbf{x}(t)$ in cui la densità di probabilità della posizione attorno al punto \mathbf{x} al tempo t è uguale a $\psi\bar{\psi}$.

11.3 Ritorno alla idea centrale di de Broglie, come “contaminazione” della formula $E = h\nu$ di Planck e della relazione massa-energia di Einstein

Dunque l'idea centrale per giungere all'equazione di Schrödinger è, come dice de Broglie, di “associare” un'onda a una particella o meglio, come dice Schrödinger, di eliminare la particella e rappresentarla, descriverla, attraverso un'onda. Inoltre l'onda deve avere carattere dispersivo, con velocità si fase data dalla formula di de Broglie Schrödinger. In ogni caso, tutto nasce dall'idea dell'associazione di onda e particella. Questa grande invenzione è tutta di de Broglie, ed egli quasi certamente vi pervenne per analogia con l'invenzione di Einstein: questi aveva mostrato (lavori del 1905 e del 1916) come il campo elettromagnetico, corrispondente a un fenomeno ondulatorio, potesse essere concepito anche come corrispondente a un fenomeno corpuscolare, e de Broglie inversamente immagina che le particelle possono essere concepite come corrispondenti anche a un fenomeno ondulatorio.

Che tutto nasca da de Broglie viene affermato da Schrödinger stesso, che nel suo secondo lavoro dice: “*We find here again a theorem for the “phase waves” of the electron, which M. de Broglie has derived, with essential reference to the relativity theory, in the fine researches to which I owe the inspiration for this work*”.

L'idea centrale di de Broglie

Probabilmente mosso dall'analogia con il caso delle particelle cariche, che sono sempre accompagnate da un campo da esse stesse creato, de Broglie concepì l'idea che ad ogni particella in moto dovesse essere associata un'onda. Vediamo come vi pervenne.

Tutto ha inizio dalla “idea dell'orologio interno”, che non ebbe poi nessun seguito presso Schrödinger. Mescolando la teoria della relatività (da cui era affascinato) con la “magica” formula di Planck (così la chiama Weyl nel suo bellissimo libro) $E = h\nu = \hbar\omega$, de Broglie aveva cominciato a concepire che a ogni particella dovesse essere associata una vibrazione interna (un orologio interno, come egli diceva) con frequenza angolare ω tale $\hbar\omega = mc^2$. Questa naturalmente è una “contaminazione” – come si dice in termini letterari – della magica formula di Planck $E = \hbar\omega$ con la magica formula di Einstein $E = mc^2$.

²⁰E. Nelson, Phys. Rev. ... 1966. Si veda M. Casartelli, L. Galgani, Phys. Lett. ...

Il merito di questa idea (che, abbiamo già detto, non fu poi perseguita da Schrödinger), è che essa condusse all'idea che alla particella dovesse essere associata anche una oscillazione nello spazio (cioè propriamente un'onda nel senso comune del termine). Infatti, ancora in virtù della teoria della relatività (attraverso la sua caratteristica struttura geometrica dello spaziotempo), la magica formula di Planck $E = \hbar\omega$ non poteva avere carattere scalare, perché E/c è la componente temporale del quadrimomento $p^\mu = (E/c, \mathbf{p})$, come anche analogamente ω/c è la componente temporale del quadrivettore $k^\mu = (\omega/c, \mathbf{k})$ – qui \mathbf{k} è il vettore d'onda, cui corrisponde una lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi/k$. Per questo motivo l'esistenza di un orologio interno doveva comportare l'esistenza di una oscillazione anche spaziale, di un qualche campo di natura non precisata, associato alla particella. In conclusione, a ogni particella deve essere associato un qualche fenomeno ondulatorio caratterizzato da parametri ω , \mathbf{k} , associati ai parametri meccanici E , \mathbf{p} della particella tramite le relazioni

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad \text{ovvero} \quad p^\mu = \hbar k^\mu. \quad (11.3.1)$$

Ciò in particolare comporta l'esistenza di una lunghezza d'onda λ (*lunghezza d'onda di de Broglie*) data da

$$\lambda = h/p = h/mv.$$

Nelle parole di de Broglie (*Ondes et Mouvements*, pag. 24) “*Su ogni traiettoria, il vettore d'onda d'universo (k^μ) è proporzionale al vettore impulso d'universo (p^μ)*”. Ancora, nel riassunto a pag. 123: “*È questo il punto capitale della mia teoria: esso deriva direttamente dalla trasformazione di Lorentz e dalla relatività del tempo. Lo studio dell'onda in movimento conduce a generalizzare la relazione di “quanto”, dandole una forma tensoriale che lega il tensore energia–momento del moto del mobile alle due grandezze fondamentali dell'onda: la sua frequenza e la sua velocità di fase.*”

Dunque in un certo senso de Broglie inverte e generalizza i risultati di Einstein. Questi aveva mostrato come il campo elettromagnetico fosse costituito di particelle (fotoni) aventi energia E e momento \mathbf{p} legati a frequenza ω e vettore d'onda \mathbf{k} da $E = \hbar\omega$ (nel 1905) e $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (nel 1916–17). Viceversa de Broglie assegna frequenza e vettore d'onda a una particella, anche quando questa è dotata di massa.

Carattere dispersivo dell'onda di de Broglie

Si noti come il fenomeno ondulatorio di de Broglie sia necessariamente dispersivo, nel senso consueto, che ogni frequenza ω (o ogni energia $E = \hbar\omega$) ha una sua propria velocità di fase $v_{ph}(\omega)$ (Schrödinger denota la velocità di fase con la lettera u , ma noi riserviamo tale lettera per gli autostati dell'energia). Ad esempio nel caso della particella libera, in cui il fenomeno ondulatorio dovrebbe avere la forma di un'onda piana del tipo

$$\psi(\mathbf{x}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}.$$

la velocità di fase è evidentemente data (come ricordato in una nota precedente) da

$$v_{pb} = \omega/k \quad \text{e quindi} \quad v_{pb} = E/p \quad (11.3.2)$$

che, nel caso nonrelativistico in cui $E = (p^2/2m) + V$, e dunque $p = \pm \sqrt{2m(E - V)}$, prende la forma

$$v_{pb}(E) = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}}. \quad (11.3.3)$$

11.4 Ritorno alla idea centrale di Schrödinger. L'idea della "meccanica ondulatoria", e deduzione della formula per la velocità di fase

L'idea centrale di de Broglie, di una relazione onda-corpuscolo, venne assunta totalmente da Schrödinger. La differenza più profonda è invece che Schrödinger lasciò cadere completamente l'idea che il fenomeno ondulatorio fosse "creato" dalla particella.²¹ Anzi, in un certo senso in Schrödinger la particella, concepita come punto materiale, scompare,²² allo stesso modo in cui i raggi scompaiono passando dall'ottica geometrica alle equazioni di Maxwell. Al posto delle particelle viene ad esistere solo il campo $\psi(\mathbf{x}, t)$ che egli pensa legato alla densità di carica della particella, concepita come un continuo. Le traiettorie delle particelle si ottengono come descrizione limite approssimata per alti numeri quantici, mentre gli aspetti ondulatori diventano rilevanti (come in ottica in relazione agli effetti diffrattivi) quando la lunghezza d'onda di de Broglie diventa confrontabile con le lunghezze in gioco. Questo avviene negli stati profondi dell'atomo, come subito si vede.

Questo si vede con un semplice calcolo, che è compiuto da Schrödinger nel secondo paragrafo del secondo lavoro (pag. 19 dell'edizione inglese, e pag. 1055 dell'articolo sul Physical Review), dove trova che la lunghezza d'onda λ dell'onda di de Broglie associata ad esempio allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è dell'ordine del raggio di Bohr. Ricordiamo che, nella prima forma della teoria quantistica (quella di Bohr-Sommerfeld), lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è caratterizzato dalla proprietà che il corrispondente momento angolare è uguale ad \hbar , sicché, denotando con a_0 il raggio di Bohr, si ha

$$p a_0 = \hbar.$$

²¹Più in generale, egli lascia cadere tutto il procedimento di analogia con le formule della relatività. Nell'articolo sul (Physical Review, pag. 1055) dice ad esempio che de Broglie aveva proceduto "using relativistic mechanics and the conception of equivalence of mass and energy", mentre egli vuole sombrarsi di tutto questo, perché "it is unnecessary to dwell on this subject".

²²Qui si ha una somiglianza con Heisenberg, che anche faceva scomparire le orbite delle particelle - per eliminare il problema dell'irraggiamento orbitale. In Schrödinger, le orbite delle particelle vengono ancora eliminate, e sostituite dalla funzione d'onda ψ .

Ma per la relazione di de Broglie si ha $p = h/\lambda$ e quindi $\lambda = 2\pi a_0$.²³

L'idea della “meccanica ondulatoria” come analoga dell' ottica ondulatoria

Dunque è chiaro che per Schrödinger la meccanica delle traiettorie dei punti (analoga all'ottica geometrica) non è adeguata a descrivere gli stati stazionari profondi degli atomi e delle molecole, e una corretta descrizione potrà essere data solo da una nuova meccanica, una meccanica ondulatoria, che generalizzi la meccanica ordinaria delle traiettorie dei punti, in maniera analoga a come l'ottica ondulatoria generalizza l'ottica geometrica. In conclusione, si devono abbandonare le orbite, che ricompariranno solo come descrizione approssimata, in corrispondenza di numeri quantici molto alti. Nelle parole di Schrödinger (secondo lavoro, pag. 26 dell'edizione inglese):

“But we inevitably become involved with irremovable contradictions if we tried, as was very natural, to maintain also the idea of paths of systems in these processes, just as we find the tracing of the course of a light ray to be meaningless, in the neighbourhood of a diffraction phenomenon.” È molto bella anche la frase successiva, che riporteremo in un'altra parte di quesate note.

Questa idea generale, congiunta con la formula analitica (11.3.3) per la velocità di fase, che Schrodinger riottiene in maniera diretta (come sarà illustrato più avanti) sgombrandosi di tutto il macchinario di de Broglie, è il cuore dell'idea di Schrödinger. Con queste premesse, come ora vedremo, la “deduzione” dell'equazione di Schrödinger potrebbe apparire a posteriori quasi come una banalità.

Il punto di partenza è che Schrödinger sapeva benissimo che, a partire da Hamilton, in meccanica è del tutto ovvio il fatto che una particella possa essere descritta equivalentemente tramite traiettorie oppure tramite fronti d'onda. Si tratta del procedimento di Hamilton (oggi detto di Hamilton–Jacobi), e proprio in tale ambito egli deduce direttamente (nel modo che illustreremo subito sotto) la formula per la velocità di fase di de Broglie. D'altra parte, anche in ottica geometrica è equivalente parlare in termini di raggi o di fronti d'onda. Tuttavia in ottica si ha che *l'ottica geometrica è un caso limite dell'ottica fisica*. Questa è la vera ottica ondulatoria, che permette di descrivere i fenomeni di diffrazione e viene dedotta dalle equazioni di Maxwell (tramite la corrispondente equazione di Helmholtz, come mostrato sopra). Dunque, preso atto che in meccanica si debbono avere fenomeni di tipo diffrattivo per le orbite atomiche profonde, egli concepisce l'idea che in meccanica non si debba pensare di avere un'onda creata dalla

²³In maniera ancor più elementare, si può pensare la lunghezza d'onda più corta lunghezza d'onda λ corrispondente a un fenomeno stazionario debba coincidere con la lunghezza della circonferenza avente per raggio il raggio di Bohr. Si produrranno dunque fenomeni diffrattivi per lunghezze d'onda minori, ovvero quando si ha

$$\lambda < 2\pi a_0 .$$

particella, ma che la particella stessa debba essere descritta da un fenomeno ondulatorio: *“the point of view taken here is rather that the material points consist of, or are nothing but, wave systems”* (articolo sul *Physical Review*). Questa descrizione deve ottenersi introducendo una nuova “meccanica fisica”, una nuova meccanica veramente ondulatoria, che abbia come limite la meccanica classica, la quale, come sappiamo, può essere descritta equivalentemente mediante traiettorie (principio di Maupertuis) o mediante onde (equazione di Hamilton–Jacobi).

Raggi e superfici d’onda in ottica geometrica

Matematicamente, l’equivalenza tra fasci di raggi e fasci di superfici è una semplice proprietà geometrica o analitica. Assegnata una funzione $\Phi = \Phi(\mathbf{x})$, risulta assegnata anche una famiglia di superfici, ognuna delle quali è definita implicitamente dalla condizione $\Phi(\mathbf{x}) = C$, per un determinato valore della costante reale C . Sappiamo poi che in ogni punto il “vettore” $\text{grad}\Phi$ è ortogonale alla superficie che passa per quel punto. Dunque la funzione Φ determina sia la famiglia di superfici sia il fascio di raggi, come curve definite dalla proprietà che in ogni punto \mathbf{x} sono tangenti al vettore $\text{grad}\Phi$.^{24 25}

In ottica geometrica i raggi sono determinati dal principio variazionale di Fermat che, per un mezzo isotropo, si scrive nella forma

$$\delta \int n(\mathbf{x}) dl = 0, \quad (11.4.1)$$

dove $n(\mathbf{x})$ è l’indice di rifrazione e dl l’elemento euclideo di linea. Tale trattazione in termini di raggi risulta essere completamente equivalente a una descrizione ondulatoria alla Huygens, che coinvolge fronti d’onda, ovvero una famiglia continua di superfici definita implicitamente da una equazione del tipo

$$\Phi(\mathbf{x}) = C,$$

dove ogni superficie della famiglia è individuata da un corrispondente valore della costante C . Si dimostra infatti che se la funzione Φ soddisfa l’equazione dell’iconale²⁶

$$|\text{grad}\Phi| = n(\mathbf{x}), \quad (11.4.2)$$

allora la famiglia di raggi ortogonali alla famiglia di fronti d’onda è tale che ogni raggio soddisfa il principio di Fermat.

²⁴Ovvero soddisfano l’equazione differenziale $\dot{\mathbf{x}} = \text{grad}\Phi(\mathbf{x})$.

²⁵NOTA PER GLI AUTORI. Spiegare meglio da dove viene l’idea che si debba discutere di un fascio di raggi, e non di un singolo raggio. E’ proprio il problema delle lenti e degli specchi.

²⁶Scrivendola nella forma $|\text{grad}\Phi|^2 = n^2$ e ricordando l’espressione del gradiente in coordinate cartesiane, si vede subito che tratta di una equazione nonlineare – quadratica – nelle derivate rispetto a x, y, z .

La vera ottica ondulatoria, o ottica fisica

Dunque, da questo punto di vista la descrizione mediante raggi e quella mediante superfici d'onda sono completamente equivalenti, e per questo motivo tale trattazione ondulatoria potrebbe piuttosto essere chiamata *paraondulatoria*. La vera trattazione ondulatoria, che rende conto dei fenomeni diffrattivi non deducibili nella trattazione dell'ottica geometrica, è quella della cosiddetta *ottica fisica*, che è basata sulla equazione di Helmholtz. Il punto cruciale è che non basta dire che esiste una famiglia di superfici "ortogonali" ai raggi, o alle traiettorie della particella, Occorre anche dire che il fenomeno ondulatorio è descritto da una *fase*,²⁷ e allora il prosedimento ondulatorio alla Huygens consiste nel dire che le superfici in questione sono superfici sulle quali la fase è costante. Bisogna infine dare una formula per la velocità di fase.

Nelle parole di Schrödinger (pag. 1053) *"with Huygens' principle in such a simple form (quello dell'equazione dell'iconale, che descrive le superfici ortogonali ai raggi) one is not able to account for the most simple phenomena of diffraction, without adding some further very strange rules concerning the circumstances under which Huygens' envelope surface is or is not physically significant"*. Con ciò egli intende che la vera ottica ondulatoria, o ottica fisica, è una cosa ben diversa, ed è quella che si ottiene dalle equazioni di Maxwell, ovvero, come abbiamo già visto, dall'equazione di Helmholtz.²⁸

Meccanica dei punti, analoga all'ottica geometrica e alla corrispondente ottica paraondulatoria

Ora, in meccanica abbiamo a che fare con movimenti soddisfacenti le equazioni di Newton, le cui corrispondenti traiettorie soddisfano il principio di Maupertuis. Per un fissato valore dell'energia E , questo principio si scrive nella forma

$$\delta \int \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))} dl = 0, \quad (11.4.3)$$

che è analoga a quella del principio di Fermat quando si ponga

$$n(\mathbf{x}) = \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}. \quad (11.4.4)$$

²⁷Si osservi un'onda sulla superficie del mare. Se si tiene fisso un punto (di coordinate x, y) nel piano orizzontale corrispondente al mare fermo, allora la quantità significativa per descrivere l'onda è l'altezza sopra quel punto. Questa altezza a sua volta è descritta da un numero positivo (l'ampiezza) e da una "fase" che varia in maniera sinusoidale.

²⁸Forse la osservazione di Schrödinger riportata poco sopra potrebbe spiegare il fatto strano che esiste una teoria geometrica (cioè formulata attraverso raggi) della diffrazione. Si veda J.B. Keller, *Geometric theory of diffraction*, J. Opt. Soc. America **52**, 116 (1962), J.B. Keller, *Rays, Waves and asymptotics*, Bull. Am. Math. Soc. **84**, 727 (1978); vedi anche R.K. Luneberg, *Mathematical theory of optics*, Univ. Cal. Press (Berkeley, 1964). In effetti, forse si ha qualcosa di più limitato. Si parte da una descrizione per onde, si trova uno sviluppo asintotico. Allora questa conduce a una equazione, le cui soluzioni possono essere descritte facendo riferimento a dei raggi. Vedi però anche R. Penrose, *The road to reality*, pag. 668.

In tal caso abbiamo a disposizione anche l'equivalente descrizione ondulatoria (o meglio *paraondulatoria*) per la prima volta introdotta da Hamilton. Questa è fornita dalla ben nota equazione di Hamilton–Jacobi

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H(q, \frac{\partial W}{\partial q}) = 0 \quad (11.4.5)$$

che, nel caso di un punto materiale in un potenziale V , si riduce a

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m} |\text{grad } W|^2 + V(\mathbf{x}) = 0. \quad (11.4.6)$$

Avvertenza sulle notazioni: W e S . Al fine di facilitare la lettura degli articoli originali di Schrödinger, specialmente quello sul *Physical Review*, e anzi al fine di stimolare il lettore a farlo, abbiamo qui tenuto le notazioni originali di Schrödinger, che però non sono quelle oggi comuni. Infatti egli considera l'azione del sistema, definita come di consueto come $\int L dt$, e la denota con W , mentre la notazione comunemente usata oggi è S :

$$W = \int L dt, \quad \text{oggi } S = \int L dt.$$

Invece egli denota con S l'azione ridotta, $W = -Et + S$, per la quale in effetti non esiste oggi una notazione universalmente accettata.

Nel caso di potenziale indipendente del tempo, in cui l'hamiltoniana è una costante del moto, è spontaneo cercare soluzioni dell'equazione di Hamilton–Jacobi della forma (ovvero, come si dice, facciamo l'*Ansatz*, “poniamo”)

$$W(\mathbf{x}, t) = S(\mathbf{x}) - Et, \quad (11.4.7)$$

dove possiamo chiamare la funzione $S(\mathbf{x})$ “azione ridotta”. Dunque l'equazione di Hamilton–Jacobi si riduce all'equazione (indipendente dal tempo, e dipendente dal parametro E)

$$H(q, \frac{\partial S}{\partial q}) = E, \quad (11.4.8)$$

che nel caso di una particella prende la forma

$$|\text{grad } S| = \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}, \quad (11.4.9)$$

analoga all'equazione dell'iconale (11.4.2).

Aspetto analitico dell'idea di Schrödinger: la fase proporzionale all'azione, $\Phi = W/\hbar$, “deduzione” della formula di de Broglie–Planck $E = \hbar\omega$

Dato che in ottica le superfici $\Phi = C$ descrivono superfici d'onda, ovvero superfici su cui la fase è costante, in virtù dell'analogia tra meccanica ed ottica sorge spontanea l'idea che le superfici $S = C$ debbano descrivere le superfici d'onda

del fenomeno ondulatorio associato alla particella. D'altra parte W ed S , che devono essere associate alla fase dell'onda, sono delle azioni (energia \times tempo), mentre la fase deve essere un puro numero, essendo l'argomento di una funzione trigonometrica, un angolo. Questo è possibile solo se si ammette che la fase del fenomeno ondulatorio da associarsi alla particella sia W/K dove K è una azione. Infatti Schrödinger osserva che, in ottica, nell'analogo dell'*ansatz* $W = S - Et$ si scriverebbe ωt in luogo di Et , anzi $K\omega t$ dove K è una costante che per ragioni dimensionali deve essere un'azione. Si è allora fortemente tentati ("one cannot resist the temptation") di assumere che K "is a universal constant independent of E and independent of the nature of the mechanical system", identificando K con \hbar , ponendo dunque

$$E = \hbar\omega ,$$

che è proprio la relazione di Planck-de Broglie. "So the well known universal relation between energy and frequency is arrived at in a rather simple and unforced way".

In conclusione, siamo dunque indotti ad ammettere che il fenomeno ondulatorio da associarsi a una particella sia descritto da una funzione d'onda

$$\psi(\mathbf{x}, t) = A(\mathbf{x})e^{i\Phi(\mathbf{x}, t)} = A(\mathbf{x})e^{iW(\mathbf{x}, t)/\hbar} ,$$

dove l'ampiezza $A(\mathbf{x})$ e la fase Φ dell'onda sono funzioni reali, e la fase Φ risulta essere espressa attraverso l'azione hamiltoniana W che descrive la particella in termini meccanici.

Si vede dunque che la grande invenzione di Schrödinger consiste nell'aver fissato la relazione

$$\Phi = \frac{W}{\hbar} .$$

Questa è la traduzione analitica che Schrödinger dà per l'idea di de Broglie, e contiene in particolare la relazione $E = \hbar\omega$.

"Deduzione" della formula per la velocità di fase

A questo punto la formula per la velocità di fase si ottiene in una riga. Se C è il valore della fase su una certa superficie d'onda al tempo 0, tale medesimo valore verrà assunto ad ogni altro tempo t da un'altra superficie definita dalla condizione $dW = 0$, ovvero (ricordando la forma (11.4.7) dell'azione W),

$$-Edt + |\text{grad} S| dl = 0 ,$$

dove dl è la distanza tra le due superfici calcolata lungo la normale alla superficie uscente dal punto \mathbf{x} (come molto consueto in geometria, Schrödinger denota dl con dn , trattandosi di una lunghezza - un elemento di linea - lungo la normale alla famiglia di superfici).

Dunque la velocità di fase $v_{ph} = dl/dt$ è data da

$$v_{ph} = \frac{E}{|\text{grad } S|},$$

ovvero, in virtù dell'equazione ridotta di Hamilton–Jacobi (11.4.9),

$$v_{ph} = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}}.$$

Schrödinger poi fa anche presente che la velocità di fase così ottenuta è sostanzialmente l'inversa della velocità della particella, e a questo proposito ricorda che, come già osservato da de Broglie, questa apparente contraddizione si risolve identificando la velocità della particella con la velocità di gruppo $d\omega/dk$ del fenomeno dispersivo in studio, anziché con la corrispondente velocità di fase ω/k . Anzi, sarebbe un facile esercizio mostrare che l'espressione della velocità di fase potrebbe essere determinata richiedendo proprio che la corrispondente velocità di gruppo sia uguale alla velocità fisica della particella (si risolve una facile equazione differenziale, e la costante additiva che resta indeterminata corrisponde al valore arbitrario della fase iniziale).

Abbiamo già mostrato come la “deduzione” dell'equazione di Schrödinger si ottenga poi in un rigo, quando si sia capito che, trattandosi di un fenomeno dispersivo, questo debba essere descritto dall'equazione di Helmholtz, e si prenda per la velocità di fase la formula di de Broglie–Schrödinger.

Confronto con l'esposizione di Dirac La connessione tra equazione di Schrödinger e equazione di Hamilton–Jacobi è messa in luce in maniera bellissima nel classico libro di Dirac, paragrafo 31, *The motion of wave packets*. Si veda anche il paragrafo 32, *The action principle*.

Estensione al caso di un sistema hamiltoniano generico. Per semplicità di esposizione abbiamo considerato il caso di una particella (in un potenziale assegnato). Ma è facile comprendere che il metodo di Schrödinger può essere esteso a un sistema hamiltoniano generico.

11.5 Altri argomenti: NOTA PER GLI AUTORI

1. Commentare il lavoro di Schrödinger sulla statistica di Bose Einstein, dove si ispira all'onda di de Broglie, ma interpretandola in una maniera completamente diversa, che è l'origine della seconda quantizzazione. Ovvero: come, seguendo Einstein e Bose, un campo può essere riguardato come equivalente a un sistema di particelle, così inversamente un sistema di particelle identiche può essere riguardato come un campo. Si noti, non una particella, ma un sistema di particelle. Si veda il lavoro riprodotto nel libretto di Bernardini.

2. Fare nuovo capitolo su interpretazione e assiomi (mettere anche ψ come matrice di trasformazione riprodurre l'articolo di Heisenberg del 1926, mettendo in luce che non parla di probabilità ma di frequenza relativa (non di una osservabile intesa come operatore, ma di una random variable che viene praticamente osservata. Alla osservabile fisica corrisponde un operatore che ha i suoi autovettori, e le componenti di ψ (le proiezioni) danno le ampiezze di probabilità nel senso di frequenze relative.. NB Di frequenze relative parla anche Einstein (forse nell'articolo del 1916?). Vedi Heisenberg libretto di Chicago, pag. 142 (vedi anche pag 122 per l'interpretazione, dove anche parla di *medie temporali*, già al punto 1).
3. Citare le probabilità a priori (esplicitamente, non probabilità come cose obiettive) nel senso de finettiano. Come dovrebbero fare tutti. Perché anche il metodo frequentistico non sempre funziona, ad esempio per random variables che non hanno scarto (ad esempio, se x, y sono variabili distribuite con Gauss, allora x/y è ben definita, ma non ha scarto (è di Cauchy).

Capitolo 12

Interazione radiazione materia I L'identità di Wheeler–Feynman, la causalità microscopica, e le relazioni di dispersione

In questo capitolo e nel prossimo vogliamo illustrare come in ambito classico l'interazione radiazione–materia sia molto più complessa di quanto era noto ai “padri fondatori” della MQ, e come i due risultati più moderni che illustreremo gettino nuova luce rispetto a quanto era conosciuto nel 1925. Il primo fatto (discusso in questo capitolo) è che esiste la cosiddetta identità di Wheeler e Feynman,¹ la cui portata, apparentemente, fu ricompresa modernamente nell'anno 2003.² Da questa segue che, *se si considera non un singolo atomo o una singola molecola, ma un sistema macroscopico di atomi o molecole*, essendo il sistema isolato, allora l'energia irraggiata da un singolo sottosistema (atomo o molecola) viene compensata da quella che assorbe dagli altri, in maniera tale che il sistema totale non emette. In questo modo il problema principale che “angosciava” Heisenberg e tutto il circolo di Göttingen risulta essere eliminato, non “per decreto” come nell'approccio di Bohr, ma come corollario di una profonda proprietà dell'interazione classica tra radiazione e materia.

Resta allora il problema di come avvengano e in che modo si manifestino, in una trattazione classica, l'emissione o l'assorbimento di righe spettrali, e più in generale come si determini tutto uno spettro, del quale le righe forniscono solo

¹J. A. Wheeler, R. P. Feynman, *Interaction with the Absorber as the Mechanism of Radiation*, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 157-161 (1945); *Classical Electrodynamics in Terms of Direct Interparticle Action*, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 425-433 (1949).

²A. Carati, L. Galgani, *Non radiating normal modes in a classical many-body model of matter-radiation interaction*, *Nuovo Cimento* **118 B**, 839-849 (2003). Si veda anche A. Lerose, A. Sanzeni, A. Carati and L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*, *Eur. Phys. Journ. D* **68**, 35 (2014).

delle descrizioni approssimate. La soluzione esiste, ed è fornita dalla teoria della risposta lineare di Green–Kubo. Lo spettro (che è un fenomeno dell’interazione radiazione–materia di tipo macroscopico, e non un fenomeno coinvolgente solo una singola molecola), e in particolare le righe spettrali, sono definiti in termini delle proprietà dinamiche (moti ordinati o caotici) che si presentano nel movimento meccanico del sistema totale di cariche. In altri termini, lo spettro “ottico” è determinato da quello che viene chiamato appunto “lo spettro” nella teoria dei sistemi dinamici, ovvero dalla distribuzione delle frequenze presenti nel movimento “meccanico” del sistema. Ma le frequenze che compaiono nello spettro riguardano la polarizzazione totale di un volumetto macroscopico, e non la polarizzazione di un singolo atomo.³

La dimostrazione del fatto che lo “spettro ottico” viene determinato, tramite il teorema di Kubo, dallo “spettro meccanico” del sistema totale isolato (cioè in assenza della perturbazione di un’onda elettromagnetica “esterna”) verrà data nel prossimo capitolo.⁴

Il presente capitolo è dedicato invece alla indeterminatezza di WF. Nella prima sezione verrà ricordato come nell’elettromagnetismo microscopico si ha la formula di Hertz per il campo elettrico generato da un dipolo, e si mostrerà come da questa segue la formula di Larmor per l’irraggiamento, e infine come questa conduce ad introdurre la forza di reazione di radiazione agente su ogni carica. I calcoli che conducono alla formula di Hertz vengono invece rimandati alla seconda sezione. Poi verrà illustrata la teoria di WF, prima nel caso di un modello particolare con sorgenti su un reticolo unidimensionale, e poi con una formulazione generale.

12.1 Le equazioni di Maxwell microscopiche, la soluzione di Hertz per il dipolo elettrico, e la formula di Larmor per l’energia irraggiata

Abbiamo visto come, fino dai tempi di Drude, fosse chiaro che una teoria microscopica della dispersione deve fornire una espressione per la polarizzazione, ovvero per la suscettività $\chi(\omega)$ e quindi per la corrispondente “costante” dielettrica $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$, in termini delle posizioni delle cariche elementari, quando si eseguano opportune operazioni di media. Vedremo che un ruolo fondamentale è svolto dal campo creato da un dipolo, che venne per la prima volta calcolato da Hertz. Si tratta ovviamente di risultati classicissimi, compendati

³È questo il motivo per cui vengono eliminate le armoniche superiori, che si presentano in generale nei moti dei singoli atomi.

⁴Seguendo il lavoro A. Carati, L. Galgani, *Classical microscopic theory of dispersion, emission and absorption of light in dielectrics*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 307 (2014). Si tratta di un lavoro stimolato dalle lezioni per il corso di Fondamenti della Fisica, al fine di spiegare come sia addirittura concepibile ottenere delle righe in fisica classica quando, dopo la scoperta di Rutherford, non è più possibile fare riferimento al modello di Drude con elettroni a riposo.

nel bellissimo libro di Lorentz *Theory of electrons* del 1906. Ma non sempre è conosciuta la formula di Hertz, e quindi qui la ricordiamo.

Le equazioni di Maxwell microscopiche

Le equazioni di Maxwell nel vuoto scritte nel sistema c.g.s. sono, come è noto, le seguenti

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi\rho(\mathbf{x}, t) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{B} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{E}, \end{aligned}$$

dove ρ e \mathbf{j} sono le densità di carica e di corrente, le cui espressioni per un dipolo saranno date più sotto.

La soluzione di Hertz per il dipolo oscillante

Essendo interessati all'irraggiamento delle cariche come visto da un osservatore macroscopico, e quindi lontano, è chiaro che si può pensare che le cariche eseguano piccole oscillazioni, e che quindi i campi da esse prodotti possano essere bene approssimati dai cosiddetti campi di dipolo. Sono questi i campi che erano stati calcolati da Hertz, al fine di determinare l'irraggiamento da parte di una antenna, nell'approssimazione dei "campi lontani" (*far fields*).

Si consideri un dipolo $\mathbf{p}(t)$ di moto assegnato. Tipicamente si può pensare $\mathbf{p}(t) = e\mathbf{q}(t)$, dove $\mathbf{q}(t)$ è lo spostamento di una carica e dalla sua posizione di equilibrio. Con un calcolo classico, dovuto a Hertz e riportato nella prossima sezione, si mostra che i campi prodotti dal dipolo si esprimono come

$$\mathbf{E} = -\operatorname{rot} \operatorname{rot} \frac{\mathbf{p}(t_{rit})}{r}, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{c} \operatorname{rot} \frac{\dot{\mathbf{p}}(t_{rit})}{r}, \quad (12.1.1)$$

dove il tempo ritardato t_{rit} è definito implicitamente da

$$t_{rit} = t - \frac{r}{c}, \quad \text{ovvero} \quad t - t_{rit} = \frac{r}{c}. \quad (12.1.2)$$

Commento. Queste espressioni dei campi determinate da Hertz, che coinvolgono il rotore del rotore, non vengono utilizzate nei moderni manuali, ad esempio nel classico manuale di Jackson. Invece esse sono comodissime, e vengono utilizzate nella gran parte dei lavori classici sull'elettromagnetismo e l'ottica. In particolare in tutti i trattati scritti da Born, da solo o in collaborazione con altri autori (ad esempio il libro con Wolf e quello con Huang), e nei classici lavori di Ewald ed Oseen pubblicati sugli *Annalen der Physik* negli anni attorno al 1915.

Commento. Compiendo la dimostrazione (riportata nella prossima sezione) si vede subito che esistono anche le analoghe soluzioni "avanzate", che coinvolgono i tempi avanzati $t_{adv} = t + \frac{r}{c}$. Su questo punto ritorneremo in seguito

Veniamo ora alle conseguenze della formula di Hertz.

I campi lontani

Per il calcolo della potenza irradiata, serve calcolare solamente i cosiddetti *campi lontani* (o *far fields*), cioè la forma asintotica dei campi per r molto grandi. Infatti, per il teorema di Poynting la potenza irradiata dall'antenna è pari al flusso del vettore di Poynting

$$\mathbf{S} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \wedge \mathbf{B},$$

attraverso una sfera di raggio infinitamente grande centrata sul dipolo. Per questo calcolo basta dunque tenere solo i termini che decrescono meno rapidamente. Questi termini si ottengono quando, nel derivare i vari fattori, considero solo le derivate della funzione $\mathbf{p}(t - r/c)$ che danno dei termini (ad esempio, delle funzioni trigonometriche) che non decadono con la distanza, perché derivando termini del tipo $1/r$ si ottengono invece termini che decrescono più rapidamente. Ricordando infine che per una funzione vettoriale generica vale⁵

$$\text{rot } \mathbf{f}\left(t - \frac{r}{c}\right) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{f}}\left(t - \frac{r}{c}\right) \wedge \mathbf{n},$$

essendo $\mathbf{n} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mathbf{x}}{r}$ il versore congiungente il punto di osservazione con la sorgente, si otterrà⁶

$$\mathbf{E} = \frac{(\ddot{\mathbf{p}}(t - \frac{r}{c}) \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right), \quad \mathbf{B} = \frac{\dot{\mathbf{p}}(t - \frac{r}{c}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right). \quad (12.1.3)$$

Queste espressioni mettono in luce due fatti interessanti: innanzitutto i campi lontani decadono con la distanza solo come $1/r$, quindi decadono in modo estremamente più lento che i campi coulombiani. Per capire quanto lentamente decrescono, si consideri un corpo soggetto ad una forza potenziale attrattiva (che non è il nostro caso) che decada appunto come $1/r$. Allora il potenziale relativo vale $\log r$, cioè aumenta con la distanza, divergendo all'infinito. Non esiste dunque una velocità iniziale che permetta al corpo di sfuggire all'attrazione, a differenza del caso coulombiano. In effetti, il decadimento così lento del campo lontano e dunque della relativa forza è il motivo per il quale le trasmissioni radio funzionano, cioè perché degli elettroni messi in movimento ad esempio a

⁵Sia data una funzione vettoriale $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{x})$ (ovvero $g_i = g_i(\mathbf{x})$). Allora $\text{rot } \mathbf{g} = \nabla \wedge \mathbf{g}(\mathbf{x})$. Inoltre, da $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ si ha $\nabla_i r = x_i/r = n_i$. Infine, se $\mathbf{g} = \mathbf{f}(t - r/c)$ allora si ha $\nabla_i \mathbf{g} = -(1/c) \dot{\mathbf{f}} \nabla_i r = -(1/c) \dot{\mathbf{f}} n_i$. Da qui segue la formula data nel testo.

⁶Si confronti con Heitler, sec. 3, formula 21.

New York, in un'antenna trasmittente, sono in grado di mettere in oscillazione gli elettroni dell'antenna ricevente della mia radio, producendo una corrente rilevabile, nonostante il rumore di tutti gli altri elettroni vicini.⁷

Le formule precedenti mostrano inoltre (è questo il secondo fatto interessante) che le onde sono onde trasversali, perché i due vettori \mathbf{E} e \mathbf{B} sono entrambi ortogonali al versore \mathbf{n} che rappresenta la direzione di propagazione dell'onda. È infine evidente che \mathbf{B} e \mathbf{E} sono eguali in modulo ed ortogonali tra loro, sicché l'onda può essere totalmente descritta da un unico vettore (ad esempio in ottica si sceglie il vettore campo elettrico \mathbf{E}) giacente nel piano ortogonale ad \mathbf{n} e quindi da un unico *numero complesso*. È questa la prima volta in cui un campo complesso entra nella fisica (Si veda P. Drude, *Optics*).

La formula di Larmor per la potenza irradiata

Passiamo ora a dedurre la **formula di Larmor** per la potenza P irradiata dall'antenna, ovvero la formula

$$P = \frac{2|\ddot{\mathbf{p}}|^2}{3c^3}, \quad \text{o anche} \quad P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} |\mathbf{a}|^2 \quad (12.1.4)$$

se e è la carica del dipolo e \mathbf{a} la sua accelerazione. Questo segue dal fatto che, usando per i campi le espressioni (12.1.3), si ottiene per il vettore di Poynting la seguente espressione

$$\mathbf{S} = \frac{1}{4\pi c^3} \frac{|\ddot{\mathbf{p}}|^2 \sin^2 \vartheta}{r^2} \mathbf{n} + O\left(\frac{1}{r^3}\right),$$

essendo ϑ l'angolo tra $\ddot{\mathbf{p}}$ e \mathbf{n} .⁸ Moltiplicando scalarmente il vettore di Poynting per l'elemento d'area della sfera $\mathbf{n} r^2 d\Omega$, con $d\Omega \stackrel{\text{def}}{=} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, ed integrando su $\vartheta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$, si ottiene⁹ che il flusso del vettore di Poynting, e dunque la potenza, ha l'espressione di Larmor.

12.2 La forza di reazione di radiazione o *self force*, e l'equazione di moto di ALD per una carica microscopica

La "forza" di reazione di radiazione fu introdotta per la prima volta da Planck sul finire dell'ottocento in maniera fenomenologica, per tener conto dell'emissione

⁷Si veda la discussione in Heitler.

⁸Infatti il modulo del prodotto vettoriale è eguale al prodotto dei moduli per il seno dell'angolo tra i fattori, ed essendo \mathbf{E} e \mathbf{B} entrambi ortogonali ad \mathbf{n} , il loro prodotto vettoriale è diretto appunto come \mathbf{n} .

⁹Si ricordi

$$\int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta = 4/3.$$

di radiazione da parte di cariche accelerate (il prototipo è la radiazione di dipolo da parte di una antenna – una carica che viene forzata ad oscillare come un oscillatore armonico). Se E denota l'energia della particella, dalla formula di Larmor segue che si ha

$$\dot{E} = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \mathbf{a}^2 \quad (\text{formula di Larmor}), \quad (12.2.1)$$

dove c è la velocità della luce, e la carica della particella (pensiamo che la sorgente sia un elettrone), ed \mathbf{a} l'accelerazione della sorgente. Planck si chiede allora se sia possibile fenomenologicamente descrivere questa perdita di energia come dovuta ad una qualche forza, analoga a una forza d'attrito. Tale forza verrà qui denotata con \mathbf{F}_s (e chiamata forza di reazione di radiazione o autoforza, o *self force*). Dunque pensiamo a una particella carica il cui moto è descritto dall'equazione di Newton

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \mathbf{F}_s,$$

dove $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ è una assegnata forza “tradizionale”, mentre \mathbf{F}_s è la “forza di reazione di radiazione”, che deve essere determinata dalla prescrizione che la corrispondente perdita di energia per unità di tempo sia quella data dalla formula di Larmor.

Ricordando come si ottiene il teorema dell'energia (ovvero, moltiplicando ambo i membri dell'equazione di Newton per la velocità $\dot{\mathbf{x}}$) si vede subito che la forza \mathbf{F}_s deve essere data da

$$\mathbf{F}_s = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{\mathbf{a}},$$

e inoltre che l'energia della particella non è più data da $E = \frac{1}{2}mv^2 + V$ (con $\mathbf{F} = -\text{grad}V$), ma da

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}).$$

Questo si verifica immediatamente in base all'identità

$$\dot{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}.$$

ch che segue dalla formula di Leibniz per la derivata di un prodotto.¹⁰ Il nuovo termine aggiuntivo che si presenta nell'espressione dell'energia della particella viene di solito detto *termine di Schott*.

L'equazione di moto della particella ha dunque la forma

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{\mathbf{a}}, \quad \text{ovvero} \quad \mathbf{a} = \frac{1}{m} \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \varepsilon \dot{\mathbf{a}}, \quad (12.2.2)$$

¹⁰Prescindendo da un fattore, si vuole scrivere la potenza $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}$ come $F_s \cdot v$ con una opportuna F_s . Si osserva allora che $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} = a \cdot \frac{d}{dv}$ e poi si usa la regola di Leibniz.

dove abbiamo introdotto il parametro ε definito da

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3}, \quad (12.2.3)$$

che svolge il ruolo di un parametro perturbativo, in quanto l'equazione si riduce a quella puramente meccanica per $\varepsilon = 0$. Questo parametro ha le dimensioni di un tempo,¹¹ che risulta essere estremamente piccolo, dell'ordine di 10^{-23} secondi nel caso di un elettrone. Si vede subito infatti che si tratta del tempo impiegato dalla luce per attraversare un protone, e quindi un tempo quasi impercettibile rispetto ai tempi di interesse per la fisica atomica (che è quella che ha dato luogo alla nascita della MQ, e di cui ci occupiamo).

È questa, la (12.2.2), la forma nonrelativistica della cosiddetta **equazione di Abraham-Lorentz-Dirac (o ALD)**.¹² La corrispondente equazione relativistica, nella sua più semplice forma possibile, fu trovata da Dirac nel 1938, con un procedimento molto interessante. Si tratta dell'equazione

$$\varepsilon (\dot{a}^\mu - a^\nu a_{,\nu} \dot{x}^\mu) = a^\mu - F^{\mu\nu} \dot{x}_\nu / m$$

(con le consuete convenzioni sugli indici ripetuti, con $c = 1$ e con il punto che denota derivata rispetto al tempo proprio). Per i nostri scopi ci basterà tuttavia la forma nonrelativistica.

Il problema delle soluzioni runaway

Nella terza parte di queste note ci occuperemo di un aspetto qualitativo fondamentale dovuto alla forza di reazione di radiazione, cioè il fatto che essa fa sì che in generale le soluzioni dell'equazione siano assurde. Questo si vede immediatamente considerando il caso della particella libera ($F = 0$). In tal caso infatti l'equazione prende la forma $\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{a}/\varepsilon$, con soluzione

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}_0 e^{t/\varepsilon}$$

che in generale diverge per $t \rightarrow \infty$, contro il principio di inerzia. Soluzioni di questo tipo furono chiamate di tipo *runaway* da Dirac. Si ha tuttavia una soluzione significativa, quella "giusta", se si sceglie il dato iniziale $\mathbf{a}_0 = 0$. Questo fatto naturalmente era noto a tutti, in particolare a Planck che aveva inventato l'equazione, e vi rimediava empiricamente sostituendo $\dot{\mathbf{a}}$ con $-\omega^2 \mathbf{v}$, perché così avviene nel caso di moti oscillatori con frequenza ω . Certamente questa presenza generica delle "strane" soluzioni runaway è uno dei motivi per cui l'equazione

¹¹Basta ricordare che mc^2 è un'energia, e che e^2/c è una energia per un tempo - perché e^2/r è un'energia.

¹²Pensando alla forza di reazione di radiazione come analoga a una forza d'attrito, Planck credette di poter spiegare come dovuto ad essa l'assorbimento della luce nei mezzi materiali. In effetti, questa teoria di Planck è completamente sbagliata. Se ne accorse nel 1916 lo svedese Oseen, il quale per primo intuì che si avesse una cancellazione del tipo di WF. Ma egli non fu creduto, e la sua teoria venne qualificata come *irrig* (sbagliata).

di ALD è sempre stata riguardata con sospetto, e sostanzialmente rimossa. Tuttavia è chiaro che essa deve essere presa in considerazione. E in effetti anche nel più classico dei manuali tradizionali, come quello del buon Jackson, a questa equazione è dedicato tutto un capitolo (l'ultimo).

Più avanti vedremo comunque che essa fu presa tremendamente sul serio non solo da Dirac, ma anche da Wheeler e Feynman, e vedremo come essa svolga un ruolo centrale nel problema della causalità microscopica. Tra l'altro, vedremo anche che nell'ambito della trattazione di WF la difficoltà delle soluzioni runaway verrà in un certo senso eliminata. Curiosamente, essa non viene presa in considerazione nella QED, anche se grande attenzione viene ad essa posta nel primo classico manuale di QED, quello di Heitler, e per ben due volte lo stesso Fermi abbia tentato di darle una formulazione in ambito quantistico.

12.3 I calcoli per la soluzione di Hertz

Un richiamo preliminare. I potenziali e le equazioni di d'Alembert

È ben noto, che dalle due equazioni omogenee di Maxwell (la seconda e la terza) segue che si possono introdurre il potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ ed il potenziale scalare $V(\mathbf{x}, t)$ in modo che valga

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}. \quad (12.3.1)$$

Inoltre, è possibile scegliere i potenziali in modo che soddisfino il gauge di Lorentz

$$\text{div } \mathbf{A} + \frac{1}{c} \dot{V} = 0, \quad (12.3.2)$$

e allora le equazioni di Maxwell risultano equivalenti al sistema disaccoppiato di equazioni seguenti (equazioni di d'Alembert inhomogenee, ovvero con sorgente)

$$\begin{aligned} -\Delta_2 V - \frac{1}{c^2} \ddot{V} &= 4\pi \rho(\mathbf{x}, t) \\ -\Delta_2 \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (12.3.3)$$

L'introduzione dei potenziali scalare e vettore è un procedimento solitamente ben noto, che comunque qui ricordiamo. Si osserva che dalla terza equazione

$$\text{div } \mathbf{B} = 0,$$

segue che è possibile determinare un vettore (un campo vettoriale) \mathbf{A} in modo che si abbia¹³

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} .$$

Naturalmente la soluzione \mathbf{A} non è unica, perché posso sempre aggiungere ad \mathbf{A} il gradiente di una funzione. Si veda più sotto.

A questo punto la seconda equazione di Maxwell, scritta in termini di \mathbf{A} , diventa

$$\text{rot} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} \right) = 0 ,$$

e quindi esiste una funzione V , detta potenziale scalare, per cui si abbia $\mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} = -\nabla V$, cioè $\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$. Si sono così ottenute le formule (12.3.1). Infine, si determina subito come devono essere cambiati i potenziali in maniera consistente, in maniera cioè che restino inalterati i campi "fisici" \mathbf{E} , \mathbf{B} .¹⁴

Sostituendo nelle rimanenti equazioni di Maxwell (quelle inomogenee) le espressioni dei campi \mathbf{E} e \mathbf{B} in termini dei potenziali, queste prendono la forma

$$\begin{aligned} -\Delta_2 V - \frac{1}{c} \text{div } \dot{\mathbf{A}} &= 4\pi\rho(\mathbf{x}, t) \\ \text{rot rot } \mathbf{A} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} - \frac{1}{c} \nabla \dot{V} , \end{aligned}$$

che, ricordando l'identità vettoriale

$$\text{rot rot } \mathbf{A} = \nabla \text{div } \mathbf{A} - \Delta_2 \mathbf{A} , \tag{12.3.4}$$

¹³Il primo passo consiste nell'introdurre la trasformata di Fourier spaziale $\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{k}, t)$ di $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t)$, sicché l'equazione prende la forma

$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{B}} = 0 .$$

Basta infatti moltiplicare per $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ ed integrare su \mathbb{R}^3 . Si effettua poi una semplice integrazione per parti, osservando che

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \text{div } \mathbf{B} = \text{div} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{B} \right) - \mathbf{k} \cdot \mathbf{B} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} .$$

Poi si osserva che l'equazione $\text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{B}$, scritta in trasformata di Fourier, diventa la seguente

$$\mathbf{k} \wedge \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{B}} ,$$

che è risolubile in quanto $\hat{\mathbf{B}}$ è ortogonale a \mathbf{k} , e la cui soluzione è data ad esempio da

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{k} \wedge \hat{\mathbf{B}}}{|\mathbf{k}|^2} .$$

¹⁴Si dice che in tal caso si "cambia il gauge". Abbiamo già visto che si ha la libertà di introdurre un nuovo potenziale vettore

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi .$$

Bisogna allora cambiare anche il potenziale scalare V introducendo

$$V' = V - \frac{1}{c} \dot{\chi} .$$

Infine, si controlla immediatamente che si può soddisfare la condizione di Lorentz sui potenziali, scegliendo la funzione χ , che è a nostra disposizione, in modo che essa soddisfi una opportuna equazione di d'Alembert inomogenea.

si possono scrivere nella forma

$$\begin{aligned} -\Delta_2 V - \frac{1}{c} \operatorname{div} \dot{\mathbf{A}} &= 4\pi\rho(\mathbf{x}, t) \\ \nabla \operatorname{div} \mathbf{A} - \Delta_2 \mathbf{A} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} - \frac{1}{c} \nabla \dot{V}. \end{aligned}$$

Imponendo infine il gauge di Lorentz, cioè che valga la (12.3.2), anche la seconda equazione si riduce all'equazione di d'Alembert inomogenea, come la prima. Si sono così ottenute per i potenziali le equazioni (12.3.3).

Il caso del dipolo: il potenziale di Hertz

Determiniamo anzitutto l'espressione della densità di carica per un dipolo oscillante. Un dipolo è definito come segue: devo prendere due cariche q di segno opposto a distanza \mathbf{d} e fare poi il limite per $\mathbf{d} \rightarrow 0$ in modo però che $q\mathbf{d} \rightarrow \mathbf{p}$. Allora, procedendo formalmente, se tengo una delle due cariche issa nell'origine, la densità di carica prima del limite sarà data da

$$\rho(\mathbf{x}, t) = q\delta(\mathbf{x}-\mathbf{d}) - q\delta(\mathbf{x}) = -q\mathbf{d} \cdot \nabla \delta(\mathbf{x}) + O(q|\mathbf{d}|^2) = -\operatorname{div}(q\mathbf{d}\delta(\mathbf{x})) + O(q|\mathbf{d}|^2).$$

Analogamente, per la densità di corrente si avrà

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = q\dot{\mathbf{d}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{d})$$

Passando al limite si trova allora rispettivamente¹⁵

$$\rho(\mathbf{x}, t) = -\operatorname{div}(\mathbf{p}\delta(\mathbf{x})), \quad (12.3.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \dot{\mathbf{p}}(t)\delta(\mathbf{x}) = \partial_t(\mathbf{p}\delta(\mathbf{x})). \quad (12.3.6)$$

Si vede dunque che, nel caso del dipolo oscillante, le equazioni per i potenziali divengono ancora più esplicite se si introduce il cosiddetto potenziale elettrico Π_e di Hertz.¹⁶ L'idea centrale è che, utilizzando la scelta del gauge (che impone una condizione), i quattro campi V, \mathbf{A} devono essere esprimibili mediante un solo campo vettoriale. Tenendo conto della forma in cui è scritta la condizione di Lorentz, è spontaneo esprimere \mathbf{A} come derivata temporale di un campo vettoriale, ovvero porre

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{\Pi}}_e.$$

¹⁵Il risultato per la densità di carica è analogo a quello che troveremo studiando la polarizzazione. In entrambi i casi si dimostra che la densità di carica si esprime come la divergenza di un campo vettoriale, che viene interpretato come il campo di polarizzazione.

¹⁶È anche possibile esprimere i quattro potenziali V, \mathbf{A} in termini del cosiddetto potenziale magnetico $\mathbf{\Pi}_m$, che è conveniente quando si vogliono studiare i campi "prodotti" da un dipolo magnetico (nel nostro caso identicamente nullo). Il potenziale magnetico è definito da $\operatorname{rot} \mathbf{\Pi}_m = \mathbf{A}$. Nel caso generale in cui siano presenti sia dipoli elettrici che magnetici bisognerà evidentemente usare entrambi i potenziali di Hertz.

Infatti allora la condizione di Lorentz prende la forma $\partial_t(V + \text{div}\mathbf{\Pi}_e) = 0$, che è sicuramente soddisfatta se addirittura si annulla il termine tra parentesi, cioè se si pone

$$V = -\text{div}\mathbf{\Pi}_e .$$

Inoltre, considerando le equazioni (12.3.3) per i potenziali e sostituendovi le espressioni appena trovate per i potenziali in termini del potenziale di Hertz, e le espressioni (12.3.5), (12.3.6) per le densità di carica e di corrente dovute al dipolo, tali equazioni diventano

$$\begin{aligned} -\text{div}\left(-\Delta_2\mathbf{\Pi}_e + \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{\Pi}}_e\right) &= -4\pi\text{div}(\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{c}\partial_t\left(-\Delta_2\mathbf{\Pi}_e + \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{\Pi}}_e\right) &= \frac{4\pi}{c}\partial_t(\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x})), \end{aligned}$$

e dunque si riducono all'unica equazione (di d'Alembert inomogena)

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{\Pi}}_e - \Delta_2\mathbf{\Pi}_e = 4\pi\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x}) . \quad (12.3.7)$$

Invece, se si lavora in termini dei consueti potenziali scalare e vettore, si devono risolvere due diverse equazioni.

La soluzione di Hertz per il dipolo oscillante

La soluzione dell'equazione (12.3.7) fu ottenuta da Hertz nel caso in cui il dipolo oscilla in modo puramente sinusoidale, $\mathbf{p}(t) = \hat{\mathbf{p}}_\omega e^{i\omega t}$. Ma la soluzione nel caso generale si esprime altrettanto semplicemente al modo seguente¹⁷

$$\mathbf{\Pi}_e = \frac{\mathbf{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} , \quad (12.3.8)$$

dove $r \stackrel{\text{def}}{=} |\mathbf{x}|$ è la distanza dall'origine. Questa soluzione si dice *ritardata* perché il valore del campo $\mathbf{\Pi}_e$ nel punto \mathbf{x} al tempo t non è determinato dal valore che il dipolo ha al tempo t , ma dal valore che il dipolo ha ad un tempo precedente, la differenza dei tempi essendo pari al tempo che la luce impiega per percorrere la distanza tra la sorgente (il punto $r = 0$) ed il punto di osservazione \mathbf{x} .

Nel caso di Hertz, cioè di un dipolo che oscilla armonicamente, questa relazione si riduce alla forma (complessa) seguente

$$\mathbf{\Pi}_e = \hat{\mathbf{p}}_\omega \frac{e^{i\omega(t-r/c)}}{r} .$$

Questo campo può essere descritto a parole come un campo di onde sferiche che si propagano alla velocità c nel verso positivo di r , sono quindi onde *uscanti*

¹⁷Si veda anche Landau, sect. 8.1.

dall'origine, come ci si aspetta per un processo di *emissione*. Se si sceglie il segno positivo all'esponente (cioè si scrive $t+r/c$ anziché $t-r/c$) si ottiene un'altra soluzione delle equazioni di Maxwell,¹⁸ che rappresenta onde sferiche propagantisi nel verso negativo delle r , cioè onde *entrant*i nell'origine. Intuitivamente queste non corrispondono ad un processo di emissione, ma piuttosto a un processo di *assorbimento*.

Dunque vi è un'altra soluzione delle equazioni di Maxwell, la soluzione "avanzata" (o "anticipata") $\Pi_e = \mathbf{p}\left(t + \frac{r}{c}\right)/r$, in cui il valore del campo sembra determinato dal valore che il dipolo assumerà ad un tempo futuro: spesso sui manuali questa soluzione viene scartata perché ritenuta *non causale*, ma più semplicemente tale soluzione dovrebbe servire quando si voglia descrivere un processo di assorbimento invece che di emissione.

Abbiamo già osservato che la soluzione "avanzata" non è altro che la soluzione ottenuta per inversione temporale da quella ritardata. È allora ovvio che questa sia soluzione se si sa che esiste la soluzione ritardata, perché le equazioni di Maxwell sono invarianti per inversione temporale.

Un'ultima avvertenza: si è parlato di onde sferiche perché il luogo dei punti di eguale fase è una sfera centrata nell'origine. Se però ad un tempo fissato cerco ad esempio le linee di campo (di \mathbf{E} o di \mathbf{B}), esse non giacciono affatto su delle sfere, ma su delle superfici di rivoluzione attorno all'asse del dipolo.

Come si ottiene la soluzione di Hertz. Cominciamo a trattare proprio il caso del dipolo oscillante hertziano. Infatti, per la linearità delle equazioni di Maxwell, nel caso di dipendenza temporale generica del dipolo, posso, tramite la trasformata di Fourier

$$\mathbf{p}(t) = \int_{\mathbb{R}} \hat{\mathbf{p}}_{\omega} e^{i\omega t} d\omega ,$$

ridurmi al caso della singola componente di Fourier.

Supponiamo dunque che si abbia

$$\mathbf{p}(t) = \hat{\mathbf{p}}_{\omega} e^{i\omega t} ,$$

e cerchiamo una soluzione di (12.3.7) nella forma

$$\Pi_e = \hat{\Pi}_e^{\omega}(\mathbf{x}) e^{i\omega t} .$$

Sostituendo, si ottiene allora che $\hat{\Pi}_e^{\omega}$ deve soddisfare l'equazione, detta equazione (vettoriale) di Helmholtz inomogenea (con sorgente delta),

$$\Delta_2 \hat{\Pi}_e^{\omega} + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\Pi}_e^{\omega} = 4\pi \hat{\mathbf{p}}_{\omega} \delta(\mathbf{x}) . \quad (12.3.9)$$

¹⁸Ciò è dovuto alla *reversibilità temporale* di quella equazioni, cioè al fatto che esse non cambiano di forma se si sostituisce la variabile t con $-t$. Infatti in quelle equazioni la derivata rispetto al tempo entra come derivata seconda, come nelle equazioni di Newton, che infatti sono anch'esse invarianti per inversione temporale (se non si hanno forze d'attrito).

Per andare al cuore del problema, è conveniente cominciare a considerare il caso semplice dell'analogia equazione nel caso scalare indipendente dal tempo, che si incontra nello studio del potenziale di Coulomb creato da una carica puntiforme. Si tratta dell'equazione

$$\Delta_2 V = 4\pi q \delta(\mathbf{x})$$

Ci chiediamo ora cosa significa cercare una soluzione di tale equazione avente come sorgente una funzione delta. Significa due cose:

- innanzitutto che fuori dall'origine la soluzione deve soddisfare l'equazione di Laplace senza sorgenti

$$\Delta_2 V = 0$$

- ed inoltre (si ricordi $\Delta_2 = \text{div } \nabla$ e il teorema della divergenza) significa che il flusso di ∇V , attraverso la superficie di una sferetta centrata nell'origine, deve tendere a $4\pi q$ (cioè alla costante che moltiplica la funzione delta), quando il raggio della sferetta tende a zero.

Cercando soluzioni a simmetria sferica, e ricordando l'espressione del laplaciano in coordinate polari, che per funzioni a simmetria sferica si riduce a¹⁹

$$\Delta_2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

si vede immediatamente che la prima condizione è soddisfatta da $V(r) = \alpha/r$ dove α è una costante. Inoltre, poiché il flusso di $\nabla(1/r)$ è uguale a -4π , segue che deve essere $\alpha = -q$

Venendo ora all'equazione (12.3.9) che ci interessa, essa presenta due differenze rispetto al caso statico scalare. Anzitutto l'incognita è ora un vettore, e allora l'analogo della prima condizione diviene che fuori dall'origine $\hat{\Pi}_e^\omega$ deve soddisfare l'equazione di Helmholtz libera

$$\Delta_2 \hat{\Pi}_e^\omega + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\Pi}_e^\omega = 0$$

(equivalentemente, il potenziale di Hertz stesso deve soddisfare fuori dell'origine l'equazione delle onde libera). Per analogia, cerchiamo allora una soluzione della forma

$$\hat{\Pi}_e^\omega(\mathbf{x}) = \mathbf{v}_0 \frac{\chi(r)}{r},$$

dove \mathbf{v}_0 è un vettore costante e $\chi(r)$ è una funzione liscia normalizzata con $\chi(0) = 1$. Sostituendo questa espressione nell'equazione di Helmholtz si trova che $\chi(r)$ deve soddisfare l'equazione seguente

$$\chi'' + \frac{\omega^2}{c^2} \chi = 0,$$

dove con l'apice si è indicata la derivata rispetto ad r . Dunque χ deve soddisfare l'equazione dell'oscillatore armonico, che, se si ricorda la condizione di normalizzazione,

¹⁹Ricordiamo che il laplaciano in coordinate sferiche assume la forma

$$\Delta_2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right),$$

fornisce le due soluzioni indipendenti $e^{\pm i\omega r/c}$. Abbiamo già spiegato perché per i casi di emissione bisogna scartare la soluzione col segno positivo.²⁰

Consideriamo ora l'analogo della seconda condizione. A tal fine si deve dare significato all'analogo del teorema della divergenza, il che si ottiene nella maniera naturale, cioè considerando separatamente ogni componente cartesiana del potenziale.²¹ Si osserva poi che, integrando su una sferetta attorno all'origine, il contributo del termine costante proporzionale ad ω^2 tende a zero quando il raggio della sferetta tende a zero. Si deve dunque richiedere soltanto che il flusso di $\nabla \hat{\Pi}_e^\omega$, attraverso la superficie di una sferetta centrata nell'origine, tenda a $4\pi \hat{\mathbf{p}}_\omega$ (cioè alla costante che moltiplica la funzione delta), quando il raggio della sferetta tende a zero, e questo fissa $\mathbf{v}_0 = \hat{\mathbf{p}}_\omega$. Si ottiene in tal modo la soluzione di Hertz, appunto²²

$$\hat{\Pi}_e^\omega = \hat{\mathbf{p}}_\omega \frac{e^{i\omega(t-r/c)}}{r}.$$

Nel caso di un moto generico bisogna semplicemente integrare su tutte le ω ottenendo

$$\Pi_e = \frac{\int_{\mathbb{R}} \hat{\mathbf{p}}_\omega e^{i\omega(t-r/c)} d\omega}{r} = \frac{\mathbf{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r},$$

cioè la formula che era da provarsi.

Le formule di Hertz per i campi prodotti da un dipolo

Avendo calcolato il potenziale di Hertz Π_e , si possono ora determinare i campi, che risultano essere espressi dalle relazioni

$$\mathbf{E} = -\text{rot rot } \Pi_e, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{c} \text{rot } \dot{\Pi}_e. \quad (12.3.10)$$

La seconda è ovvia, in quanto segue direttamente per sostituzione, usando la definizione di Π_e . La prima si ottiene ancora per sostituzione, ma si deve poi fare anche uso della identità vettoriale (12.3.4) per il rotore del rotore che abbiamo già usato, e del fatto che il potenziale di Hertz soddisfa, fuori dell'origine, l'equazione delle onde.²³

²⁰Nel caso di Hertz, ovvero nel caso del campo emesso da una antenna, la scelta si può giustificare in modo rigoroso, assumendo che il campo sia nullo prima che la corrente venga erogata all'antenna.

²¹La notazione $\nabla \mathbf{v}$ per un campo vettoriale $\mathbf{v}(\mathbf{x})$, significa che stiamo lavorando in coordinate cartesiane, come del resto è sempre sottinteso in questa appendice, e che considero i tre campi vettoriali $\nabla v_i(\mathbf{x})$, di ognuno dei quali calcolo il flusso attraverso una superficie come indicato nel testo.

²²NOTA PER GLI AUTORI. Forse considerare potenziali sia ritardati che avanzati come Bogolubov.

²³Infatti, dalle relazioni che esprimono \mathbf{A} , V in termini di Π_e , usando anche la identità vettoriale si ha

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} = \nabla \text{div } \Pi_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e = -\text{rot rot } \Pi_e - \left(\frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e - \Delta_2 \Pi_e \right).$$

12.4 Modello unidimensionale di dielettrico. Modi normali non irraggianti, Orbite atomiche stabili. L'identità di Wheeler e Feynman.

Come è avvenuta la riscoperta e la dimostrazione della identità di WF

È ben noto che “gli irraggiamenti non si sommano”. Una singola carica che ruota uniformemente su un cerchio irraggia una certa energia secondo la formula di Larmor, ma se si considerano N cariche disposte simmetricamente sul cerchio e la somma dei campi da esse prodotti, si scopre subito che la potenza irraggiata non è la somma delle potenze che sarebbero irraggiate dalle cariche, se esse si muovessero singolarmente. Al punto che quando si passa, con $N \rightarrow \infty$, ad un continuo di cariche, si trova che la potenza irraggiata è nulla. Si veda l'esercizio proposto dal manuale di Jackson. Un argomento analogo viene dato per il non irraggiamento del singolo elettrone quando venga pensato “sparpagliato” in maniera stazionaria attorno al nucleo (oltre a Schrödinger, si veda Born, *Atomic Physics*, pag.148).

Qualcosa di simile, ma a un livello ben più profondo che coinvolge la causalità microscopica nell'interazione radiazione materia, avviene anche nel caso di infinite cariche che si muovono essendo ciascuna soggetta all'equazione di ALD, sotto l'azione sia della propria forza di reazione di radiazione, sia delle forze elettriche dovute a tutte le altre cariche. Questa proprietà di non irraggiamento fu concepita da Wheeler e Feynman nel 1945, sulla base di quattro argomenti, senza che però ne potessero dare una effettiva dimostrazione. L'identità venne poi riscoperta, e dimostrata in un modello particolare, nel 2003,²⁴ e venne infine dimostrata “in generale” nel 2014.²⁵ Un fatto interessante, che ben illustra per quali vie possa procedere la ricerca scientifica, è che la riscoperta e la dimostrazione dell'identità di WF non vennero ottenute a seguito di una ricerca *ad hoc*, rivolta direttamente ad essa. Infatti l'identità di WF non era stata “veramente” compresa dalla comunità scientifica, e in casi di tal tipo è davvero improbabile che uno studio diretto porti a qualche conclusione. La riscoperta e la dimostrazione, in un particolare modello, avvennero “quasi per miracolo”. Tutto partì da uno studio dei lavori di Planck su un modello di corpo nero, proprio i lavori dell'anno 1900 che sono stati illustrati nella prima parte di queste note. Tale studio aveva condotto i presenti autori a formulare una critica dei modelli che Planck considerava per descrivere un corpo nero.²⁶ Egli infatti considerava dei modelli in cui vi erano N “risonatori” (cioè delle cariche, dei dipoli) interagenti col campo, ma poi ammetteva esplicitamente che i singoli risonatori interagissero col campo singolarmente, come se gli altri non esistessero. Sembrava più

²⁴A. Carati, L. Galgani, *Non radiating normal modes in a classical many-body model of matter-radiation interaction*, Nuovo Cim. 118 B, 839-849 (2003).

²⁵A. Carati, L. Galgani, *Europ. ...*

²⁶ Carati, L. Galgani, *A critical remark on Planck's model of black-body*, *Int. Journ. of Mod. Phys. B* 18, 549-553 (2004), contributo alla conferenza per i 60 anni di Francesco Guerra.

significativo invece considerare un modello in cui il campo fosse quello prodotto dai risonatori stessi, che a loro volta erano soggetti al campo, come trasmettitore della forze mutue (ritardate) agenti tra i risonatori. È questo un modello che dovrebbe fornire, nella terminologia della fisica della materia condensata, una teoria microscopica dei polaritoni, cioè della mutua interazione tra campo elettromagnetico e polarizzazione (i dipoli, o risonatori). Si noti tra l'altro che una tale teoria non esiste in ambito quantistico, perché in QED non è ancora noto come si debbano trattare le azioni ritardate in modelli microscopici di materia condensata, mentre le consuete formulazioni sono appropriate per studi di scattering (come tipicamente l'effetto Compton). Questo fatto, ben noto, viene anche affermato con grande enfasi da Dirac stesso, l'inventore della QED, nella pagina finale del suo grande classico *The principles of Quantum Mechanics* (edizione del 1954). Naturalmente, come vedremo, anche in ambito classico si presentano problemi gravissimi (tipicamente, non è noto come ambientare matematicamente il problema, sicché non è chiaro neppure se esistano teoremi di esistenza ed unicità). Tuttavia è almeno possibile formulare il problema dinamico in maniera formale, introducendo sia i campi di Hertz ritardati sia la forza di reazione di radiazione. Fu appunto nell'ambito di una trattazione classica formale del tipo sopra indicato che ci si venne ad imbattere in una specie di miracolo, che consente l'esistenza di relazioni di dispersione (può apparire strano, ma è vero che di questo problema la comunità scientifica non si era resa conto), e che venne subito interpretato come corrispondente all'esistenza della identità che era stata congetturata da WF.

L'imbuttarsi in questa "specie di miracolo" è un'esperienza molto interessante e bella, che può essere fatta leggendo direttamente l'articolo originale del 2003. Bastano in effetti le prime pagine, che richiedono però di conoscere la formula per la somma di una certa serie convergente, il cui valore produce in effetti il miracolo. Qui riportiamo invece i calcoli dettagliati e completi, per un modello un poco più complicato. Tale modello permette tra l'altro una interessante applicazione a un sistema di atomi di idrogeno disposti su un reticolo unidimensionale, nel quale si ha un primo esempio di come si superi il problema della instabilità che sembrerebbe fare cadere gli elettroni sui nuclei per irraggiamento. Il caso tridimensionale analogo a quello unidimensionale trattato nel lavoro del 2003, è stato poi discusso in un successivo lavoro.²⁷ L'applicazione di queste idee a casi "realistici" di cristalli ionici, come quello del Fluoruro di Litio (LiF), fu dovuta ad un suggerimento di G. Pastori Parravicini. Questi infatti fece notare agli autori come la trattazione data nel lavoro del 2003 avrebbe potuto permettere di formulare una teoria microscopica dei polaritoni, come venne poi fatto in un successivo lavoro.²⁸

²⁷M. Marino, A. Carati, L. Galgani, *Classical light dispersion theory in a regular lattice*, *Annals of Physics* **322**, 799-823 (2007).

²⁸A. Leroise, A. Sanzeni, A. Carati, L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 35 (2014).

Modello di cristallo unidimensionale

Il modello più semplice che si può considerare, è un modello unidimensionale di cristallo dielettrico. Supponiamo quindi di avere innanzitutto un insieme (infinito) di elettroni, le cui posizioni indicheremo con \mathbf{x}_j , sottoposti a delle forze di richiamo $\mathbf{f}_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j^0)$ verso delle posizioni di equilibrio \mathbf{x}_j^0 . Assumeremo che tali posizioni di equilibrio \mathbf{x}_j^0 siano disposte a formare un reticolo unidimensionale, cioè siano date da $\mathbf{x}_j^0 = ja\hat{\mathbf{x}}$, essendo $\hat{\mathbf{x}}$ ad esempio il versore dell'asse x , $j \in \mathbb{Z}$ ed a il passo reticolare. Si possono pensare le posizioni \mathbf{x}_j^0 come ad esempio i nuclei degli atomi.

Inoltre naturalmente gli elettroni, essendo delle particelle cariche, eserciteranno delle forze di origine elettromagnetica tra di essi. Riguardo a queste forze, semplifichiamo il modello, trascurando del tutto gli effetti relativistici e quelli dovuti al campo magnetico. Inoltre supporremo che gli spostamenti $\mathbf{q}_j \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j^0$ siano "piccoli" (rispetto ad a) e "lenti" (rispetto alla velocità della luce), in modo da poter sviluppare le cariche e le correnti al primo ordine in \mathbf{q}_j . In questo caso, come abbiamo mostrato nel paragrafo precedente, il campo elettrico \mathbf{E}_l "prodotto" dalla carica l -esima sarà dato da

$$\mathbf{E}_l(\mathbf{x}, t) = e \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l\left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|}{c}\right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|}, \quad (12.4.1)$$

dove si è denotata con e la carica dell'elettrone.²⁹ Si noti che le forze di questo tipo agenti tra dipoli hanno espressioni complicate. Soprattutto presentano la difficoltà che il "tempo ritardato" può essere determinato solo quando sia conosciuto il movimento $\mathbf{q}_l(t)$ di tutti gli elettroni nel passato, anzi lungo tutto il passato (perché il tempo ritardato cresce linearmente con la distanza del dipolo che "produce" la forza). Vi è però un'altra semplificazione che si può introdurre, che ammonta a linearizzare le forze elettriche. Questa consiste nel valutare il campo elettrico che agisce sulla carica j -esima, non nel punto attuale \mathbf{x}_j in cui la carica si trova, ma nel punto \mathbf{x}_j^0 della corrispondente posizione di riposo. In tale approssimazione il tempo ritardato è determinato a priori, in maniera banale. Le equazioni del moto diventano allora le seguenti:

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = \mathbf{f}_j(\mathbf{q}_j) + e^2 \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l\left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c}\right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j, \quad (12.4.2)$$

dove il rotore è inteso calcolato rispetto alle \mathbf{x}_j^0 . L'ultima semplificazione consiste nel linearizzare la forza di richiamo al sito. Questo conduce alla piena

²⁹In altre parti di queste note, la carica dell'elettrone è stata invece denotata con $-e$.

linearizzazione del modello, che risulta retto dalle equazioni

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = -m\Omega^2\mathbf{q}_j + e^2 \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j, \quad (12.4.3)$$

dove il parametro Ω è la frequenza determinata dalla linearizzazione della forza di richiamo (ovvero valutando la derivata della forza, a distanza nulla).

Il nostro modello è dunque descritto da un insieme infinito di equazioni differenziali lineari con ritardo, la cui discussione matematica è ancora (nonostante la linearizzazione) oltremodo complicata. Ad esempio, non è noto, almeno agli scriventi, dove ambientare il problema di Cauchy in modo che esso risulti ben posto (cioè si abbia esistenza, unicità e regolarità delle soluzioni). Cercheremo allora delle soluzioni particolari, i cosiddetti *modi normali di oscillazione*, come descriveremo più sotto.

Ora, data la presenza della forza di reazione di radiazione, che fu inventata originariamente per rendere conto dell'emissione per irraggiamento delle cariche accelerate, potrebbe essere spontaneo attendersi che le soluzioni del sistema (12.4.2) corrispondessero a moti smorzati. Mostreremo invece che esiste una amplissima classe di soluzioni (quelle a modi normali di oscillazione) per le quali il sistema originale (12.4.3) in realtà risulta essere equivalente al seguente,³⁰

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = -m\Omega^2\mathbf{q}_j + \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right) + \mathbf{q}_l \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} \quad (12.4.4)$$

che è manifestamente invariante per inversione temporale. Infatti è scomparso il termine con la derivata terza, e i campi ritardati e quelli avanzati compaiono attraverso una struttura simmetrica. Si hanno dunque moti in cui le singole cariche continuano ad accelerare, senza tuttavia irraggiare.³¹ La forma (12.4.4) delle equazioni di moto è quella che Wheeler e Feynman proposero nel 1945, e discussero poi in forma relativistica nel loro successivo lavoro.

L'equivalenza del sistema (12.4.4) con l'originale sistema (12.4.3) si vede usando la banale identità $a = (a + b)/2 + (a - b)/2$, con $a = \mathbf{q}(t^{rit})$, $b = \mathbf{q}(t^{adv})$, sicché il sistema (12.4.3) prende la forma

$$\begin{aligned} m\ddot{\mathbf{q}}_j + \Omega^2\mathbf{q}_j &= \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right) + \mathbf{q}_l \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} \\ &+ \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_l \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j. \end{aligned}$$

³⁰Naturalmente, questo non significa che si abbia $\mathbf{q}_j(t) = \mathbf{q}_j(-t)$. Si deve invece verificare che se $\mathbf{q}_j(t)$ è soluzione, lo è anche $\mathbf{q}_j(-t)$.

³¹Questo è il motivo per cui il lavoro nel quale questo fenomeno fu ritrovato nel 2003 ha il titolo *Nonradiating normal modes in a classical many-body model of matter-radiation interaction*.

Allora il miracolo è che, se si cercano soluzioni a modi normali, si trova (come mostreremo) che la seconda riga dell'ultima equazione è identicamente nulla, cioè si ha la cancellazione

$$\frac{e^2}{2} \sum_{l \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_l \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_l^0|} + \frac{2e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j = 0. \quad (12.4.5)$$

e quindi le equazioni di moto prendono la forma simmetrica (12.4.4)), invariante per inversione temporale.

L'identità (12.4.5) che descrive la cancellazione è sostanzialmente quella di WF. Noi l'abbiamo battezzata *identità di Oseen*, perché fu sostanzialmente proposta del fisico svedese C.W. Oseen già nel 1916. Ma il suo contributo non venne compreso e anzi venne definito, in una celebre enciclopedia della fisica, errato (*irrig*). In effetti esso contrastava con la teorie allora (e forse ancor oggi) correnti che, almeno a livello classico, introducono nel modello fondamentale una irreversibilità a livello microscopico con una forza del tipo $-\alpha \dot{\mathbf{q}}_j$.³²

Tra l'altro, uno dei vantaggi, dal punto di vista matematico, di questa riformulazione delle equazioni del moto, valida per soluzioni a modo normale, è che le soluzioni run-away vengono automaticamente escluse, e non devono essere eliminate con una prescrizione *ad hoc*, come è invece necessario nel caso generale. Di tale prescrizione per l'eliminazione delle soluzioni runaway, che è necessaria per le soluzioni generiche dell'equazione di ALD e fu proposta da Dirac nel 1938, discuteremo nella terza parte di queste note. .

Osservazione: WF e la crisi del principio di determinismo. Abbiamo già osservato che l'introduzione delle forze ritardate comporta che, per un sistema infinitamente esteso, la definizione stessa delle equazioni di moto ad un certo tempo, diciamo $t = 0$, richiede la conoscenza del moto dei dipoli per tutto il passato. Nella teoria di WF, in cui si presentano anche le forze anticipate, è ovvio allora che, affinché il sistema sia definito, si debba richiedere che le soluzioni siano conosciute anche per tutto il futuro. Si direbbe allora che il problema della determinazione del moto si presenti nel modo seguente. Si considera lo spazio di tutte le funzioni (ad esempio lisce) $\mathbf{q}_j(t)$, con $j \in \mathbb{Z}$, $t \in \mathbb{R}$, sicché un "punto" di tale spazio funzionale rappresenta un movimento del sistema, a priori possibile, dato per tutti i tempi. Allora nella teoria di WF hanno posto solo quei movimenti (punti dello spazio funzionale) che soddisfano il sistema di equazioni di WF (12.4.4). Ma in tal modo la ideale descrizione laplaciana del movimento come determinato da una "sezione del mondo" al tempo $t = 0$ scompare completamente. Vedremo tuttavia che, nonostante la completa simmetria

³²Così avviene nelle classiche trattazioni di Ewald. Planck invece procedeva diversamente, ma con risultato analogo, perché non avendo a disposizione la cancellazione di WF, e avendo rifiutato quella sostanzialmente equivalente di Oseen, riteneva che un assorbimento fosse provocato proprio dalla forza di ALD, che egli stesso aveva per primo introdotto.

tra passato e futuro nello schema micoscopico di WF, a livello macroscopico si avrà una nozione di causalità tradizionale, con il passato che determina il futuro, fornita dalle relazioni di Kramers–Kronig. Si ha dunque una situazione analoga a quella che si presenta in Meccanica Statistica, in cui la irreversibilità macroscopica (secondo principio della termodinamica) viene dimostrata *in virtù* della reversibilità microscopica, anziché *nonostante* tale reversibilità.

L'identità di Wheeler e Feynman

In queste note chiameremo identità di WF una certa relazione che riguarda la somma dei campi valutati in punti diversi da quelli in cui si trovano le cariche, mentre chiameremo identità di Oseen la relazione (12.4.5), che produce la cancellazione sopra descritta, e riguarda i campi valutati nelle posizioni delle cariche, ovvero le forze che entrano nelle equazioni di moto.

L'identità di Wheeler e Feynman si enuncia semplicissimamente a parole nel modo seguente: *È nulla la semidifferenza dei campi ritardati e dei campi avanzati "creati" da tutte le cariche del sistema, valutati in un punto generico, non coincidente con nessuna delle cariche.*³³ I due autori citati postularono che questa identità dovesse valere per le distribuzioni di cariche e correnti presenti nel nostro universo fisico, in base a (quattro) diverse argomentazioni, che non hanno la forza di una vera dimostrazione matematica.

Dimostriamo ora che l'identità vale nel nostro modello. Più precisamente mostreremo che, per una amplissima classe di soluzioni delle equazioni di moto del nostro modello (almeno per quelle esprimibili come combinazioni lineari di "modi normali di oscillazione", che certamente hanno carattere "nonrunaway"), in ogni punto $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}_l^0$ vale

$$\frac{e^2}{2} \sum_l \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_l \left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_l \left(t + \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|} = 0. \quad (12.4.6)$$

Cominceremo a mostrare che questa proprietà vale per dei moti particolari, cioè per dei moti che si possono scrivere nella forma di onde viaggianti

$$\mathbf{q}_l(t) = \mathbf{Q}(\xi) e^{i(\omega(\xi)t + l\xi a)}, \quad (12.4.7)$$

dove evidentemente ci si può restringere a considerare $\xi \in [-\pi/a, \pi/a]$. In effetti risulterà che, nel caso unidimensionale qui considerato, l'identità vale solo se la funzione $\omega(\xi)$ soddisfa la relazione

$$\frac{|\omega(\xi)|}{|\xi|} < c,$$

³³ Ancor più esplicitamente, la somma totale dei campi ritardati è uguale a quella dei campi avanzati.

essendo per il resto arbitraria. Si considerano cioè onde viaggianti³⁴ per cui la velocità di fase sia minore (in modulo) della velocità della luce.

È chiaro che, per la linearità, l'identità di Wheeler-Feynman vale allora per tutte le combinazioni lineari di tali moti,³⁵ e dunque vale per una soluzione generica delle equazioni del moto che si possa esprimere come combinazione lineare di onde viaggianti.

Dimostrazione dell'identità di Wheeler-Feynman. Per provare la validità della (12.4.6) con l'Ansatz (12.4.7), è sufficiente provare che vale

$$\sum_l \frac{e^{i(l\xi a - \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)} - e^{i(l\xi a + \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|} = 0.$$

Per provare questa identità si comincia a trasformare la serie usando l'identità seguente

$$\frac{e^{\pm \frac{\omega}{c}|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \pm i\varepsilon},$$

in modo che, denotando $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, si abbia l'eguaglianza

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{e^{i(l\xi a - \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)} - e^{i(l\xi a + \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|} &= \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_l e^{i(\xi - k_x)la} \left(\frac{1}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} - i\varepsilon} - \frac{1}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + i\varepsilon} \right). \end{aligned}$$

Ora, usando l'identità

$$\sum_l e^{i(\xi - k_x)la} = 2\pi \sum_n \delta(k_x - q_n), \quad \text{dove} \quad q_n = \xi + 2\pi n/a,$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{e^{i(l\xi a - \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)} - e^{i(l\xi a + \frac{\omega}{c}|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0|} &= \\ \sum_n \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^2} d^2\mathbf{k}' e^{i(\xi x + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}')} \left(\frac{1}{q_n^2 + \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} - i\varepsilon} - \frac{1}{q_n^2 + \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + i\varepsilon} \right) d^2\mathbf{k}' \end{aligned}$$

ove abbiamo indicato con \mathbf{x}' e \mathbf{k}' le proiezioni dei vettori \mathbf{x} e \mathbf{k} sul piano ortogonale all'asse x . Ora, con le ipotesi fatte su ω e ξ i denominatori della funzione integranda per $\varepsilon = 0$ non si annullano mai, e posso dunque passare al limite sotto il segno di integrale.

³⁴Solitamente le onde viaggianti vengono scritte nella forma

$$e^{i(kx - \omega t)},$$

dove k denota il "numero d'onde". Qui si è usata invece di k la lettera ξ . Naturalmente la posizione (di equilibrio) x dell'elettone l -esimo è proprio la .

³⁵Infatti la condizione $\mathbf{E}^{ret} - \mathbf{E}^{adv} = 0$ è lineare nelle incognite $\mathbf{q}_k(t)$.

Poiché il limite della funzione integranda è nullo, otterrò che tutti gli integrali della serie sono nulli, cioè l'identità di Wheeler e Feynman è dimostrata.

Un altro modo di vedere il procedimento di limite, consiste nell'osservare che in realtà sto integrando la funzione $1/(q_n^2 + z^2 - \frac{\omega^2}{c^2})$ su un circuito chiuso nel piano complesso (i due termini hanno segni opposti, dunque procedo ad integrare in due direzioni opposte), e se il denominatore non si annulla sull'asse reale, non ho singolarità all'interno del circuito di integrazione (almeno per ε sufficientemente piccolo), sicché l'integrale è nullo. Se invece i denominatori si annullassero per un qualche valore di $|\mathbf{k}|$ (come avviene se la velocità di fase è maggiore della velocità della luce), allora l'integrale risulta pari al cosiddetto "residuo" della funzione nel polo, e quindi l'identità di Wheeler e Feynman risulterebbe violata.

Aggiungiamo però che, d'altra parte, la restrizione sulla velocità dell'onda è un effetto della peculiare geometria (lineare) usata, e che tale restrizione scompare se si usano modelli più realistici tridimensionali, come quello sopra citato, discusso da Marino insieme con i presenti autori

L'identità di Oseen

L'identità di WF vale per tutti i punti \mathbf{x} dello spazio diversi dai punti \mathbf{x}_j^0 in cui sono situati i dipoli, perché in questi ultimi punti i campi non sono definiti (cioè divergono all'infinito). Possiamo però ricercare quale forma prende l'identità se passo al limite $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j^0$. Possiamo notare che essa assume la forma peculiare (12.4.5), che abbiamo battezzato *identità di Oseen*.

Evidentemente l'unica cosa che bisogna mostrare è che vale

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j^0} \frac{e^2}{2} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|}{c}\right) - \mathbf{q}_j\left(t + \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|}{c}\right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|} = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j, \quad (12.4.8)$$

in quanto tutti gli altri termini sono regolari in \mathbf{x}_j^0 . Questa relazione mostra che benché il potenziale ritardato e quello avanzato prodotti da una carica divergono sulla posizione di quella carica, la loro differenza è invece regolare. In linea di principio questo non deve sorprendere molto, perché tale differenza è soluzione dell'equazione delle onde omogenea, cioè senza sorgenti. Non vi è dunque nessuna ragione matematica perché si abbiano singolarità nella posizione della particella. Questo fatto è stato mostrato in piena generalità, cioè per i campi prodotti da cariche e correnti generali, e non solo per il caso linearizzata qui considerato, per la prima volta da Dirac nel 1938 con un calcolo di pura forza bruta. Noi qui lo imiteremo, seppure nel caso più semplice di campi di dipolo.

Dimostrazione della formula di Oseen. Un calcolo tedioso ma non difficile fornisce le espressioni seguenti dei campi di dipolo ritardati ed avanzati, di cui faremo uso anche poco più avanti. In termini del vettore

$$\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0,$$

del suo modulo $r = |\mathbf{r}|$ e del versore $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ si ha

$$\begin{aligned} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} &= \frac{(\ddot{\mathbf{q}}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + \frac{3(\dot{\mathbf{q}}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\dot{\mathbf{q}}_j^r}{c r^2} + \frac{3(\mathbf{q}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{q}_j^r}{r^3} \\ \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t + \frac{r}{c}\right)}{r} &= \frac{(\ddot{\mathbf{q}}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} - \frac{3(\dot{\mathbf{q}}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\dot{\mathbf{q}}_j^a}{c r^2} + \frac{3(\mathbf{q}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{q}_j^a}{r^3}, \end{aligned} \quad (12.4.9)$$

dove abbiamo usato le abbreviazioni $\mathbf{q}_j^r \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{q}_j\left(t - \frac{r}{c}\right)$ e $\mathbf{q}_j^a \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{q}_j\left(t + \frac{r}{c}\right)$. Ora, se si calcola la differenza delle due espressioni si trova che vale

$$\begin{aligned} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t - \frac{r}{c}\right) - \mathbf{q}_j\left(t + \frac{r}{c}\right)}{r} &= \frac{((\ddot{\mathbf{q}}_j^r - \ddot{\mathbf{q}}_j^a) \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + \\ &+ \frac{3((\dot{\mathbf{q}}_j^r + \dot{\mathbf{q}}_j^a) \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2(\dot{\mathbf{q}}_j^r + \dot{\mathbf{q}}_j^a)}{c r^2} + \frac{3((\mathbf{q}_j^r - \mathbf{q}_j^a) \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2(\mathbf{q}_j^r - \mathbf{q}_j^a)}{r^3} \end{aligned}$$

A questo punto per r piccolo si usano le relazioni

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_j^r - \mathbf{q}_j^a &= -\frac{2r}{c} \dot{\mathbf{q}}_j(t) - \frac{r^3}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^5) \\ \dot{\mathbf{q}}_j^r + \dot{\mathbf{q}}_j^a &= 2\dot{\mathbf{q}}_j(t) + \frac{r^2}{c^2} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^4) \\ \ddot{\mathbf{q}}_j^r - \ddot{\mathbf{q}}_j^a &= -2\frac{r}{c} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^3), \end{aligned}$$

per ottenere

$$\text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t - \frac{r}{c}\right) - \mathbf{q}_j\left(t + \frac{r}{c}\right)}{r} = \frac{4}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^2).$$

Sostituendo nella (12.4.8) e passando al limite otteniamo il risultato cercato.

I modi normali di oscillazione

Usando l'identità di Oseen è facile vedere che esistono modi normali di oscillazione, cioè soluzioni nella forma

$$\mathbf{q}_j(t) = \mathbf{Q} e^{i(\omega t + \xi j a)}.$$

In questa espressione le incognite sono ω e \mathbf{Q} , mentre $\xi \in [-\pi/a, \pi/a]$ è un parametro. Ci si sta domandando dunque se esistono soluzioni in forma di onde stazionarie. Poiché, come appena spiegato, le soluzioni in forma di onde stazionarie soddisfano l'identità di Oseen, allora posso usare le equazioni di moto nella forma di Wheeler e Feynman (12.4.4). Ricordando l'espressione per i campi elettrici data più sopra avremo che tutte le equazioni per i diversi j divengono eguali

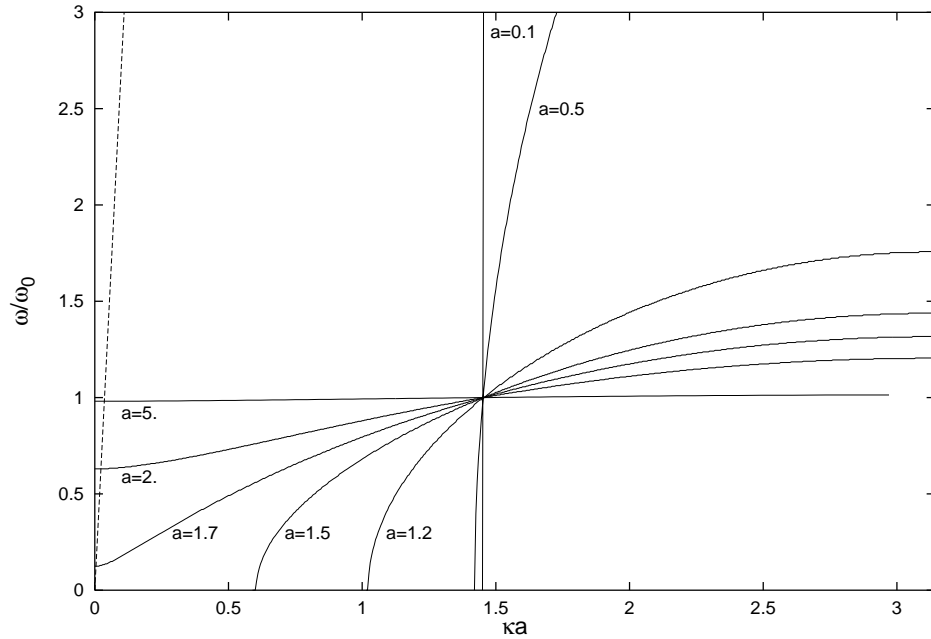


Figura 12.1: Relazione di dispersione longitudine $\omega_L(\xi)/\Omega$ come funzione di ξ/π , per diversi valori del passo reticolare. La frequenza meccanica Ω (denotata ω_0 nella figura) è pari alla frequenza della linea fondamentale dell'idrogeno, il passo reticolare in multipli del raggio di Bohr. La linea tratteggiata corrisponde alla relazione di dispersione della luce $\omega = c|\xi|$. Si noti la instabilità per a dell'ordine del raggio di Bohr.

ad una medesima equazione vettoriale (dove si è denotato $j-l$ con l):

$$\begin{aligned}
 (-\omega^2 - \Omega^2)\mathbf{Q} = & \frac{e^2}{ma^3} \sum_{l \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} (\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} \cos\left(\xi l a - \frac{\omega a}{c} |l|\right) + \right. \\
 & + \frac{\omega a}{c} \left(3(\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n} \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{Q}) \sin\left(\xi l a - \frac{\omega a}{c} |l|\right) + \right. \\
 & \left. \left. + \left(3(\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n} \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{Q}) \cos\left(\xi l a - \frac{\omega a}{c} |l|\right) \right) \right].
 \end{aligned}$$

È questo un sistema lineare omogeneo di equazioni nell'incognita \mathbf{Q} , e dunque si avranno soluzioni non nulle solo se il determinante si annulla. Questo fornirà l'equazione secolare che permetterà di determinare $\omega = \omega(\xi)$ in funzione di ξ , ovvero di determinare la relazione di dispersione. In questo caso semplice si vede che esistono due relazioni di dispersione: quella longitudinale e quella trasversale.

I modi longitudinali

Infatti, prendendo \mathbf{Q} diretto come \mathbf{n} , ovvero come l'asse delle x , tutti i prodotti vettoriali si annullano ed il sistema di equazioni diventa

$$(-\omega^2 - \Omega^2)\mathbf{Q} = \frac{2e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k| \right) + \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k| \right) \right] \mathbf{Q},$$

che fornisce l'equazione secolare

$$(-\omega^2 - \Omega^2) = \frac{2e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k| \right) + \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k| \right) \right].$$

Questa è un'equazione trascendente complicata, in quanto la serie non si riesce ad esprimere in termini di funzioni elementari. È comunque agevole risolverla numericamente, e determinare la relazione tra ω e ξ , cioè la funzione $\omega_L(\xi)$ che chiameremo relazione di dispersione longitudinale. Tale funzione è tracciata nella figura 12.1, per il valore Ω pari alla frequenza di rotazione alla distanza del raggio di Bohr r_B , e per alcuni valori del passo reticolare a dell'ordine del raggio di Bohr. Nella figura è riportato anche il cono $\omega = \pm c\xi$, che è rilevante in quanto, lo ricordiamo, le uniche soluzioni accettabili sono quelle per cui $|\omega_L(\xi)| < c|\xi|$, cioè quelle all'esterno del cono, altrimenti l'identità di Oseen non è valida. Come si vede c'è un cambiamento si direbbe "topologico" nella relazione di dispersione. Infatti per grandi valori del passo reticolare, $a > 5r_B$ diciamo, la legge di dispersione è piatta: tutti i modi normali hanno la medesima frequenza, che è sostanzialmente quella dell'oscillatore meccanico. È come se non vi fosse interazione elettromagnetica tra i vari dipoli: in effetti l'unica interazione rimasta è quella necessaria a cancellare la forza di reazione di radiazione. Invece, man mano che si aumente la densità, le curve risultano distorte, fino al punto che per $a < 1.7r_B$, il dominio della funzione ω_L diventa un sottointervallo proprio $[\xi_0, \pi]$ dell'intervallo $[0, \pi]$. Cosa è successo ai modi di lunghezza d'onda minore di ξ_0 ? Questi modi sono diventati instabili, cioè la posizione di equilibrio $\mathbf{q}_j = 0$ diventa instabile: fisicamente il cristallo non può esistere in configurazioni di densità troppo grandi. Inoltre la cancellazione di Oseen non vale per i modi instabili (vale solo per i modi oscillanti), per cui le soluzioni instabili non si ottengono risolvendo l'equazione secolare che abbiamo scritto.

Intermezzo: il caso dei plasmi. È stato osservato da M. Zucin che una situazione analoga a quella illustrata nella figura 12.1 si presenta nel problema del confinamento dei plasmi. Infatti è noto che nei plasmi, confinati mediante un campo magnetico, si produce una instabilità (chiamata *disruption*) quando, a fissato campo magnetico, la densità supera una certa soglia. Questa osservazione ha dato origine a una serie di lavori in cui si cerca di interpretare tale soglia come dovuta al campo elettrico agente su ogni elettrone, prodotto da tutti gli altri (il cosiddetto *microfield*). Si avrebbe la soglia quando la taglia

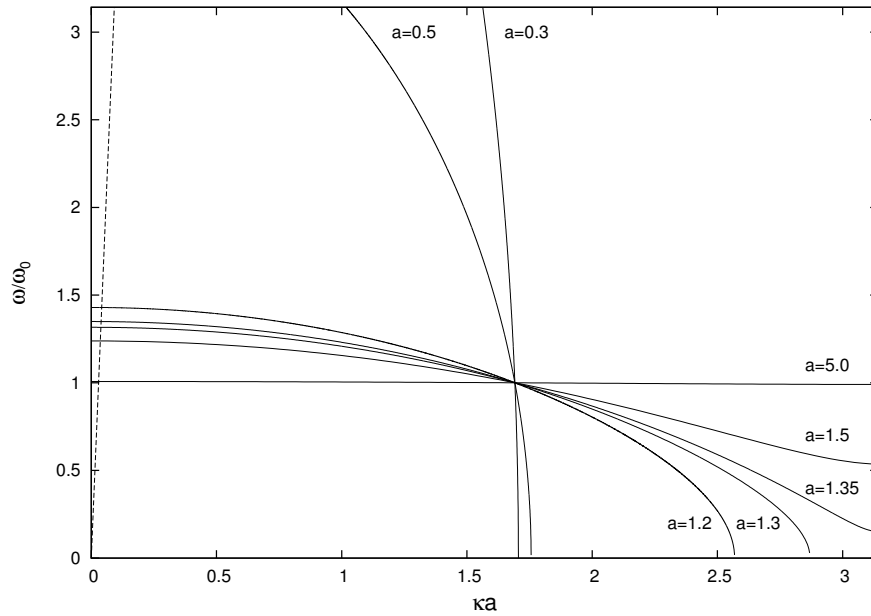


Figura 12.2: Relazione di dispersione trasversale $\omega_T(\xi)/\Omega$ come funzione di ξ/π , per diversi valori del passo reticolare. La frequenza meccanica Ω è pari alla frequenza della linea fondamentale dell'idrogeno, il passo reticolare in multipli del raggio di Bohr. La linea tratteggiata corrisponde alla relazione di dispersione della luce $\omega = c|\xi|$.

del campo (altamente fluttuante) dovuto a tutti gli altri elettroni diventa comparabile con la forza confinante di Lorentz dovuta al campo magnetico esterno.³⁶

I modi trasversali

Altre (due) soluzioni indipendenti si trovano prendendo \mathbf{Q} ortogonale ad \mathbf{n} . Notando che in questo caso $(\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} = -\mathbf{Q}$, l'equazione per i modi normali si riduce a

$$(-\omega^2 - \Omega^2)\mathbf{Q} = -\frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} \cos\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \cos\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) \right] \mathbf{Q}.$$

³⁶Si veda A. Carati, M. Zuin, A. Maiocchi, M. Marino, E. Martines, L. Galgani, *Transition from order to chaos, and density limit, in magnetized plasmas*, *Chaos* **22**, 033124 (2012).

che fornisce l'equazione secolare seguente

$$(-\omega^2 - \Omega^2) = -\frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) \right].$$

per la relazione di dispersione trasversale $\omega_T(\xi)$. Notiamo qui che si ha una degenerazione (come era da aspettarsi per la simmetria del problema) dei modi trasversali, in quanto per ogni valore di ω_T ottengo due distinti autovettori \mathbf{Q} , che posso scegliere ortogonali e normalizzati. Posso ad esempio scegliere i versori $\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$, ed ottenere dunque le soluzioni

$$\mathbf{q}_j = Y_0 e^{i(\omega_T t + j \xi a)} \hat{\mathbf{y}} + Z_0 e^{i(\omega_T t + j \xi a)} \hat{\mathbf{z}} + \text{C.C.},$$

dove Y_0 e Z_0 sono due costanti complesse ed il termine C.C. è un'abbreviazione che rappresenta i termini complessi coniugati a quelli scritti, in modo da ottenere una soluzione reale. Tra tutte queste soluzioni, le più notevoli si ottengono prendendo $Z_0 = -i Y_0$, perché allora ottengo le soluzioni

$$\mathbf{q}_j = R_0 \cos(\omega_T(t - t_0) + j \xi a) \hat{\mathbf{y}} + R_0 \sin(\omega_T(t - t_0) + j \xi a) \hat{\mathbf{z}}, \quad (12.4.10)$$

(dove $R_0 = |Y_0|$, mentre t_0 è un fattore di fase opportuno), che rappresentano degli elettroni in moto circolare uniforme attorno al punto di equilibrio (cioè il centro dell'atomo), su di una circonferenza di raggio R_0 .

Un reticolo di atomi di idrogeno

Soluzioni di questo tipo, sono soluzioni anche della versione nonlineare (12.4.2) del nostro modello, se la forza di richiamo al sito $\mathbf{f}(\mathbf{q}_j)$ ha un carattere centrale, ad esempio è Coulombiana. In questo caso infatti la forza si scrive come

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}_j) = -\frac{e^2}{|\mathbf{q}_j|^3} \mathbf{q}_j$$

per cui, se ci si muove su di un'orbita circolare di raggio R_0 , tale forza equivale alla forza di una molla di costante elastica $\frac{e^2}{R_0^3}$. Dunque, se cerco soluzioni nella forma (12.4.10) all'equazione (12.4.2), tutto andrà come nel caso di una forza lineare, ed otterrò che la frequenza ω_T dovrà soddisfare all'equazione secolare seguente

$$(-\omega^2 - \frac{e^2}{mR_0^3}) = -\frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) \right].$$

L'unica cosa che cambia, rispetto al caso lineare, è che ora c'è un legame tra il raggio dell'orbita e la frequenza con cui questa è percorsa.

Abbiamo dunque trovato che, per un sistema di infiniti atomi di idrogeno, sono possibili moti circolari dell'elettrone attorno al nucleo, senza che si verifichi alcun irraggiamento: si tratta dunque di moti che non presentano la instabilità dell'atomo di Rutherford che si produrrebbe se si considerasse un solo atomo. Si osservi che non stiamo considerando un caso "strano", perché quando si ha a che fare con il campo elettromagnetico non è possibile considerare cariche isolate, trascurando gli effetti "collettivi" di tutte le cariche del sistema. Questo fatto cambia completamente il comportamento qualitativo del sistema. Si noti che anche in questo caso, come nel caso dei plasmi, si trova che le soluzioni non irraggianti esistono solo se la densità di materia non è troppo grande. Qui, in effetti, per passi reticolari maggiori di un passo critico dell'ordine del raggio di Bohr.

Sulla necessità dell'introduzione della forza di reazione di radiazione nei modelli microscopici della materia

Nella trattazione qui seguita, siamo partiti dal modello fondamentale in cui ogni dipolo è soggetto alle forze elettriche ritardate di tutti gli altri, ed anche alla propria forza di reazione di radiazione. Abbiamo già ricordato che nella letteratura l'uso di tale modello non era sempre ovvio. Ad esempio nei celebri lavori di Ewald si introduce una forza di attrito proporzionale a $-\dot{\mathbf{q}}_j$, mentre ad esempio nel libro di Born e Huang non viene introdotta alcuna forza di tale tipo, né proporzionale alla derivata prima, né alla derivata terza. Quello che qui vogliamo mettere in luce è che tali procedimenti sono inconsistenti. Infatti, quando si scrive l'equazione secolare per determinare le frequenze, si trova che la presenza delle forze ritardate produce una equazione *complessa*, ovvero due equazioni reali, una per la parte immaginaria e una per la parte complessa, nelle due incognite ω e ξ . In generale si troverebbero allora come soluzioni delle coppie (ω, ξ) , cioè dei punti nel piano con coordinate ω , ξ , e non delle curve $\omega = \omega(\xi)$ che rappresentino appunto le relazioni di dispersione. Queste curve si ottengono perché delle due equazioni reali, una (quella relativa alla parte immaginaria) risulta non essere una equazione ma una identità, dove la cancellazione è prodotta proprio dalla presenza della forza di reazione di radiazione. In tal modo si resta con una sola equazione reale, che fornisce appunto la curva che esprime la relazione di dispersione. Senza la reazione di radiazione, e la corrispondente cancellazione della parte immaginaria dell'equazione secolare, non potrebbero esistere le relazioni di dispersione. Pur con il grande rispetto dovuto a Born, sembrerebbe che il modo in cui egli si cava dal pasticcio consista semplicemente nel dimenticarsi del fatto che esiste anche una parte immaginaria della equazione secolare. Ma allora nel modello fondamentale dovrebbe comparire la semisomma delle forze avanzate e di quelle ritardate, in luogo della somma di quelle ritardate.

12.5 Una formulazione generale dell'identità di WF

Riprendiamo dall'Appendice al lavoro A. Carati, L. Galgani, *Classical microscopic theory of dispersion, emission and absorption of light in dielectrics*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 307 (2014).

The Wheeler–Feynman identity deals with the classical problem of the solutions of the inhomogeneous wave equation

$$\square_2 A^\nu = j^\nu(t, \mathbf{x}),$$

for the four-potential A^ν , with a given four-current $j^\nu(t, \mathbf{x})$, and it states that, possibly under suitable conditions, the advanced potential coincides with the retarded one, or more precisely, in terms of their difference which is a regular function, that one has

$$A_{ret}^\nu - A_{adv}^\nu = 0.$$

Framing the problem

Clearly this is not true for an arbitrary current, and Wheeler and Feynman, on the basis of four arguments, advanced the conjecture that the identity should hold if the problem is considered as a global one involving, as they say, all charges “of the universe”.³⁷ A much more innocuous setting in which the problem can be framed, is the standard one of statistical mechanics, where reference is made to the “thermodynamic limit”. So we consider the microscopic current inside a domain of volume V (i.e., the “truncated” function j_V which coincides with j inside the domain and vanishes outside), and take the limit in which both the volume and the number of elementary charges constituting the current tend to infinity, in such a way that the charge density (number of charges per unit volume) remains constant.

Such a framing of the problem is immediately reflected in a deep mathematical property of the current, because for the current density one clearly has to give up any property of decrease at infinity, and one should assume for example only the property $j^\nu \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$, i.e., that the density $j^\nu(t, \mathbf{x})$ be only locally integrable. As a possible substitute for the global integrability condition there is one that quite naturally comes to one's mind for its physical significance. Moreover, it is somehow analogous to what is sometimes called the locality condition of quantum field theory, although it rather appears to express a kind of causality condition. Precisely, we start up defining the autocorrelation of the current density j^ν by

$$\mathcal{C}_{j^\nu}(s, t, \mathbf{x}) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{V \rightarrow \mathbb{R}^3} \frac{1}{V} \int_V j^\nu(s, \mathbf{y}) j^\nu(s + t, \mathbf{y} - \mathbf{x}) d\mathbf{y}, \quad (12.5.1)$$

³⁷NOTA PER GLI AUTORI. Controllare.

where the symbol V denotes both the space region of integration and its (Lebesgue) measure. It is implicitly assumed that the average of $j^\nu(t, \mathbf{x})$ over the whole space-time vanishes.

Now our global hypothesis reads as follows.

Definizione 1 (Causality Condition) *A source $j(t, \mathbf{x})$ satisfies the Causality Condition, iff 1) $j \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$, 2) the correlation $\mathcal{C}_j(s, t, \mathbf{x})$ exists for all s, t, \mathbf{x} , and 3) for all s one has*

$$\mathcal{C}_j(s, t, \mathbf{x}) = 0 \quad \text{for} \quad c^2 t^2 - \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \leq 0. \quad (12.5.2)$$

In other terms we are assuming that there exists no correlation between space-separated points of space-time. This requirement is natural from the physical point of view, because one should assume that the interactions cannot propagate faster than light, so that it seems natural to assume that space separated events be independent.

The theorem

We now show that the above ‘‘causality condition’’ is sufficient to guarantee the validity of the identity. Indeed the following Theorem 1 holds:

Theorem 1 *Consider the wave equation*

$$\square_2 A = j(t, \mathbf{x}), \quad (12.5.3)$$

having as source a current $j(t, \mathbf{x})$ satisfying the Causality Condition 1. Let A_{ret} and A_{adv} be the retarded and the advanced solutions respectively. Then for all t one has

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \left(A_{ret}(t, \mathbf{x}) - A_{adv}(t, \mathbf{x}) \right)^2 d\mathbf{x} = 0. \quad (12.5.4)$$

This theorem states that for causal currents the retarded and advanced fields are almost equal, i.e., they differ at most on a set having zero relative measure.

Proof

To prove the theorem, let us start defining by $j_V(t, \mathbf{x})$, the ‘‘truncated’’ current, i.e. the function coinciding with $j(t, \mathbf{x})$ inside V , and vanishing outside it. The wave equation (12.5.3) can be written in Fourier space (with respect to the spatial coordinates) as

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2 A_{\mathbf{k}} = \hat{j}_V(t, \mathbf{k}),$$

where $\omega_k = c|\mathbf{k}|$, whereas $\hat{j}_V(t, \mathbf{k})$ is the space Fourier transform of the truncated current. The retarded and advanced solutions are then given by

$$A_{\mathbf{k}}^{ret} = \int_{-\infty}^t \frac{\sin \omega_k(t-s)}{\omega_k} \hat{j}_V(t, \mathbf{k}) ds$$

$$A_{\mathbf{k}}^{adv} = - \int_t^{\infty} \frac{\sin \omega_k(t-s)}{\omega_k} \hat{j}_V(t, \mathbf{k}) ds,$$

so that one gets

$$A_{\mathbf{k}}^{ret} - A_{\mathbf{k}}^{adv} = \frac{1}{2i\omega_{\mathbf{k}}} \left(e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} \hat{j}_V(-\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) - e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \hat{j}_V(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) \right),$$

where $\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})$ is the Fourier transform, with respect to time, of $\hat{j}_V(t, \mathbf{k})$. Now one uses the Plancherel theorem, which states

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left| A^{ret}(t, \mathbf{x}) - A^{adv}(t, \mathbf{x}) \right|^2 d\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} \left| A_{\mathbf{k}}^{ret} - A_{\mathbf{k}}^{adv} \right|^2 d\mathbf{k}, \quad (12.5.5)$$

to get (use $2|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}| \leq a^2 + b^2$)

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}^3} \left| A^{ret}(t, \mathbf{x}) - A^{adv}(t, \mathbf{x}) \right|^2 d\mathbf{x} \\ & \leq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}}^2} \left(|j_V(-\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})|^2 + |j_V(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})|^2 \right) d\mathbf{k} \\ & = \frac{1}{2c^2} \int \left(|j_V(-ck, \mathbf{k})|^2 + |j_V(ck, \mathbf{k})|^2 \right) dk d\Omega, \end{aligned} \quad (12.5.6)$$

where $d\Omega$ is the surface element on the unit sphere in the \mathbf{k} space. We now use the causal property of the current. In fact one has the following theorem, which will be proven below:

Theorem 2 *If $j(t, \mathbf{x})$ is a causal current in the sense of Definition 1, then one has*

$$\lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} \int_{\mathcal{C}} |\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2 d\Omega dR = 0, \quad (12.5.7)$$

on each circular cone $\mathcal{C} \stackrel{\text{def}}{=} \{|\omega| = \alpha|\mathbf{k}|, \alpha \geq c\}$, where $d\Omega$ is the surface element on the unit sphere in the \mathbf{k} space, while dR runs along the cone generatrix.

So, dividing relation (12.5.6) by V , using (12.5.7) with $\alpha = c$ and taking the limit, one gets (12.5.4).

As a comment, one may add that from (12.5.5) it is rather easily seen that the validity almost everywhere of the Wheeler-Feynman identity implies the vanishing of the “spectrum of the current”, i.e. of the limit of $|\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2/V$, on almost the whole light cone $\omega^2 = c^2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$.

So, the problem of proving the Wheeler-Feynman identity is reduced to proving formula (12.5.7) of theorem 2. To this end, we start defining the function

$$K_V(t, \mathbf{x}) \stackrel{\text{def}}{=} \int j_V(s, \mathbf{y}) j_V(s + t, \mathbf{y} + \mathbf{x}) ds d\mathbf{y}, \quad (12.5.8)$$

which, apart from the factor $1/V$, is nothing but the correlation of the truncated current, integrated over s , as one would naturally do in defining correlations for functions having domain in space-time. One then immediately sees that:

- one has

$$\lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} K_V(t, \mathbf{x}) = 0, \quad \text{if } c^2 t^2 - \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \leq 0 \quad (12.5.9)$$

- the Fourier transform $\hat{K}_V(\omega, \mathbf{k})$ of $K_V(t, \mathbf{x})$ coincides with $|\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2$.

Indeed the first property is just a translation of the fact that $j_V(t, \mathbf{x})$ is causal, i.e., that (12.5.2) holds, whereas the second one is nothing but the “faltung” theorem on the Fourier transform of a convolution.

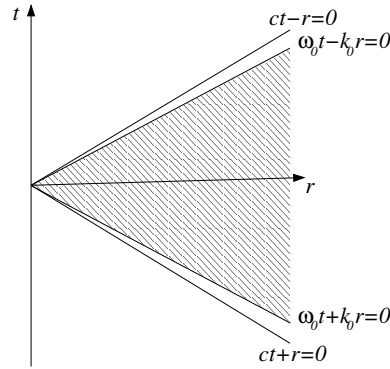


Figura 12.3: The domain \mathcal{D} of integration in formula (12.5.12). Si veda l'articolo citato

Now, considering the spherical mean of the spectrum $|\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2$, one gets

$$\begin{aligned} \int_{S_2} |\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2 d\Omega &= \frac{1}{\pi^2} \int dt d\mathbf{x} K_V(t, \mathbf{x}) \int_{S_2} e^{i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} d\Omega \\ &= \frac{2}{\pi} \int dt d\mathbf{x} K_V(t, \mathbf{x}) \int_0^\pi e^{i(\omega t + k r \cos \vartheta)} \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \frac{2}{\pi^2} \int dt dr r \frac{e^{i(\omega t + k r)} - e^{i(\omega t - k r)}}{ik} \int_{S_2} K_V(t, \mathbf{x}) d\Omega \\ &= \frac{2}{\pi} \int dt dr r \tilde{K}_V(t, r) \frac{e^{i(\omega t + k r)} - e^{i(\omega t - k r)}}{ik}, \end{aligned} \quad (12.5.10)$$

where $\tilde{K}_V(t, r)$ is the spherical mean of $K_V(t, \mathbf{x})$. Now, if one makes use of the parity property of the correlation $K_V(t, \mathbf{x}) = K_V(-t, -\mathbf{x})$, which easily follows from the very definition (12.5.8), one finds that the spherical mean $\tilde{K}_V(t, r)$ is an even function of time, so that the imaginary part of the integral in the last

line of (12.5.10) vanishes, and one gets

$$\int_{S_2} |\hat{j}_V(\omega, \mathbf{k})|^2 d\Omega = \frac{2}{\pi} \int dt dr r \tilde{K}_V(t, r) \left[\frac{\sin(\omega t + k r)}{k} - \frac{\sin(\omega t - k r)}{k} \right]. \quad (12.5.11)$$

Consider now “a ray” in the momentum (ω, \mathbf{k}) space, i.e. all vectors of the form $(R\omega_0, R\mathbf{k}_0)$, $R > 0$, and integrate relation (12.5.11) along this ray: one gets

$$\int_0^\infty dR \int_{S_2} |\hat{j}_V(R\omega_0, R\mathbf{k}_0)|^2 d\Omega = \frac{2}{\pi} \int dt dr r \tilde{K}_V(t, r) \frac{1}{k_0} \left[\int_0^\infty dR \frac{\sin(R(\omega_0 t + k_0 r))}{R} - \int_0^\infty dR \frac{\sin(R(\omega_0 t - k_0 r))}{R} \right].$$

Now using the relation

$$\int_0^\infty dR \frac{\sin \alpha R}{R} = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & \text{if } \alpha > 0 \\ 0 & \text{if } \alpha = 0 \\ -\frac{\pi}{2} & \text{if } \alpha < 0, \end{cases}$$

one gets

$$\int_0^\infty dR \int_{S_2} |\hat{j}_V(R\omega_0, R\mathbf{k}_0)|^2 d\Omega = 2 \int_{\mathcal{D}(\omega_0, k_0)} dt dr r \tilde{K}_V(t, r) \quad (12.5.12)$$

where the domain $\mathcal{D}(\omega_0, k_0)$ (depicted in figure 12.3) is the domain in the half-plane $r > 0$, bounded by the two half-lines $\omega_0 t \pm k_0 r = 0$. Now, dividing by V and taking the limit, the integral is seen to vanish if $\omega_0^2 - k_0^2 \geq 0$. In fact, by the causality property (12.5.9), in that limit $\tilde{K}_V(t, r)/V$ vanishes for all points inside the region bounded by the lines $ct \pm r = 0$, i.e., in particular, for all points of $\mathcal{D}(\omega_0, k_0)$. So (12.5.7) holds and Theorem 1 is proven.

12.6 La teoria microscopica dei polaritoni

Si veda il lavoro A. Lerosé, A. Sanzeni, A. Carati and L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 35 (2014).

Capitolo 13

Interazione radiazione materia II Deduzione dell'ottica macroscopica: gli spettri classici

In questo capitolo vogliamo mostrare come un corpo possa presentare uno spettro, di assorbimento o di emissione, discreto, ovvero a “righe”, anche se la descrizione microscopica del corpo è fatta classicamente. Quello che vogliamo mostrare è che le righe sono una proprietà collettiva del sistema, non legata ad una dinamica microscopica necessariamente quantizzata, in quanto lo “spettro” ottico di un corpo è una quantità macroscopica che sorge da quantità microscopiche mediate su di un numero enorme di costituenti, come avviene ordinariamente in meccanica statistica. Si vedrà che le righe segnalano solo una dinamica parzialmente ordinata del sistema dinamico considerato, e non necessariamente la quantizzazione dell'energia del sistema.

Per fare ciò dobbiamo innanzitutto mostrare quali quantità microscopiche corrispondono al vettore campo elettrico macroscopico ed al vettore polarizzazione, che sono le quantità elettromagnetiche nei cui termini le proprietà ottiche dei corpi vengono descritte. Formuleremo dunque una trattazione macroscopica corrispondente a quella microscopica illustrata nel capitolo 8.

Questo sarà fatto nella prima sezione. Nella seconda sezione si vedrà come esprimere la suscettività elettrica (cioè la funzione che lega il campo elettrico incidente alla polarizzazione del mezzo) in termini della dinamica microscopica imperturbata (cioè in assenza cioè del campo elettrico incidente) tramite la teoria della risposta lineare alla Green-Kubo. Nella terza sezione mostreremo come la suscettività elettrica soddisfi delle relazioni di causalità macroscopica, dette anche relazioni di Kramers-Kronig. Dimosteremo inoltre come la suscettività elettrica sia una quantità intensiva, facendo uso di una relazione generale, ovvero la regola di somma (o *f-sum rule*). Nella quarta sezione si vedrà come una dinamica ordinata dia origine ad uno spettro a righe, e come questo spettro soddisfi la “*f-sum rule*” che, come si è già accennato nel capitolo 10, corrisponde alla

regola di quantizzazione introdotta da Heisenberg.

Seguiremo qui l'esposizione data nel lavoro A. Carati, L. Galgani, *Classical microscopic theory of dispersion, emission and absorption of light in dielectrics*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 307 (2014). Per il lavoro originale di Kubo, si veda R. Kubo, "Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems", *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570–586 (1957).

13.1 Il passaggio dall'elettromagnetismo microscopico a quello macroscopico. Primo passo: medie spaziali

Come abbiamo già ricordato, l'elettromagnetismo macroscopico è caratterizzato da quattro campi: il campo elettrico \mathcal{E} , il campo di induzione magnetica \mathcal{B} , il campo di induzione elettrica \mathcal{D} ed il campo magnetico \mathcal{H} . I primi due sono pensati come opportune medie dei corrispondenti campi microscopici \mathbf{E} , \mathbf{B} mentre i secondi sono definiti come $\mathcal{D} = \mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}$ e $\mathcal{H} = \mathcal{B} - 4\pi\mathcal{M}$, dove i vettori polarizzazione \mathcal{P} e magnetizzazione \mathcal{M} sono in qualche modo la "risposta" di un mezzo materiale alla presenza di un campo elettrico o magnetico. Nelle trattazioni macroscopiche si postula poi che valgano le relazioni costitutive

$$\mathcal{D} = \varepsilon\mathcal{E}, \quad \mathcal{B} = \mu\mathcal{H},$$

o meglio ancora che queste relazioni valgano frequenza per frequenza, cioè si abbia

$$\hat{\mathcal{D}}(\mathbf{x}, \omega) = \varepsilon(\omega)\hat{\mathcal{E}}(\mathbf{x}, \omega), \quad \hat{\mathcal{B}}(\mathbf{x}, \omega) = \mu(\omega)\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}, \omega),$$

dove, $\hat{\mathcal{E}}$, $\hat{\mathcal{D}}$, $\hat{\mathcal{B}}$ e $\hat{\mathcal{H}}$, son le trasformate di Fourier temporali dei relativi campi.

Lo scopo di questa sezione è di trovare l'espressione microscopica corrispondente a \mathcal{P} ed \mathcal{M} , e mostrare come si possa "dedurre" l'elettromagnetismo macroscopico a partire da quello microscopico.

Consideriamo dunque un corpo dielettrico come costituito microscopicamente da un certo numero N di molecole neutre¹, ognuna di esse costituita da un aggregato stabile² di cariche puntiformi. In questo caso le equazioni

¹In un'altra parte delle note, N denota invece la densità di particelle.

²Con stabile intendiamo che le distanze reciproche tra le cariche non superi mai una certa soglia, la "dimensione" della molecola.

microscopiche di Maxwell diventano

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi \sum_{l=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{B} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \sum_{j=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,l} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{E},\end{aligned}$$

dove $\mathbf{x}_{j,l}$ è la posizione della j -esima particella di carica e_j nella l -esima molecola. I valori dei campi macroscopici \mathcal{E} e \mathcal{B} in un punto sono pensati come medie dei valori dei campi microscopici in un volumetto infinitesimo centrato nel punto. Naturalmente, i volumetti sono pensati “infinitesimi” dal punto di vista macroscopico, ma devono contenere ancora un numero sufficiente di molecole perché abbia senso compiere la media. Ad esempio se prendo un volumetto di lato 100 Åmstrong (o 10 nm), in un solido o in un liquido, vi saranno ancora un milione di molecole in tale volume. Matematicamente questa operazione di media si compie tramite la convoluzione dei campi con una opportuna funzione $N(\mathbf{x})$ di classe C^∞ sostanzialmente diversa da zero solo nel volumetto ΔV ed ivi costante, e tale che il suo integrale su tutto lo spazio sia pari ad uno.³ I campi macroscopici saranno dunque definiti come

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{x}, t) &= N * \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y} N(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \mathbf{E}(\mathbf{y}, t) \\ \mathcal{B}(\mathbf{x}, t) &= N * \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y} N(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \mathbf{B}(\mathbf{y}, t).\end{aligned}$$

Poiché i campi microscopici sono necessariamente delle distribuzioni (in quanto definiti come soluzioni delle equazioni di Maxwell con sorgenti che contengono delle funzioni δ), allora gli operatori differenziali commutano con la convoluzione, ovvero si ha

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \mathcal{E} &= N * \operatorname{div} \mathbf{E}, & \operatorname{rot} \mathcal{E} &= N * \operatorname{rot} \mathbf{E} \\ \operatorname{div} \mathcal{B} &= N * \operatorname{div} \mathbf{B}, & \operatorname{rot} \mathcal{B} &= N * \operatorname{rot} \mathbf{B},\end{aligned}$$

proprio come avverrebbe se i campi fossero lisci. Dunque, moltiplicando le equazioni di Maxwell per $N(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ ed integrando, si trova che i campi macroscopici

³Dunque la funzione N è sostanzialmente uguale ad $1/\Delta V$ entro il volumetto, e nulla fuori.

devono soddisfare alle seguenti equazioni

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \mathcal{E} &= 4\pi \sum_{l=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) \\ \operatorname{rot} \mathcal{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathcal{B} \\ \operatorname{div} \mathcal{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathcal{B} &= \frac{4\pi}{c} \sum_{l=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,l} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) + \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{E}.\end{aligned}$$

Detto in maniera più semplice, essendo le equazioni lineari, la media delle soluzioni è soluzione dell'equazione mediata. Dunque i campi macroscopici sono soluzioni delle equazioni di Maxwell, solo con una densità di carica

$$\rho(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) \quad (13.1.1)$$

e una densità di corrente

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,l} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}), \quad (13.1.2)$$

sicché ora essi sono campi regolari anziché distribuzioni.

Mostriamo ora come si ottiene il vettore di polarizzazione. Supponiamo che ogni molecola occupi una posizione sostanzialmente fissa. Denotiamo con \mathbf{x}_l^0 la posizione del baricentro della molecola; nel caso dei solidi e dei liquidi si può addirittura pensare ad \mathbf{x}_l^0 come alla posizione del baricentro ad un tempo fissato, in modo che le formule seguenti si semplifichino. In questo modo, gli spostamenti delle cariche $\mathbf{q}_{j,l} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{x}_{j,l} - \mathbf{x}_l^0$, relativi al baricentro, sono limitati. Allora ha senso fare lo sviluppo seguente⁴

$$\begin{aligned}N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,l}) &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) + \int_0^1 d\zeta \frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) = \\ &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) - \int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,l} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \\ &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) - \operatorname{div} \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right).\end{aligned}$$

⁴Nei manuali di solito si compie a questo punto uno sviluppo di Taylor. Qui invece si fa uso della identità

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{q}) = f(\mathbf{x}) + \int_0^1 d\zeta \frac{d}{d\zeta} f(\mathbf{x} + \zeta \mathbf{q}).$$

Sostituendo lo sviluppo trovato nell'espressione (13.1.1), e ricordando che le molecole sono neutre, cioè si ha

$$\sum_{j=0}^{n_l} e_j N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0) = 0,$$

si può scrivere la densità di carica come

$$\rho = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{P},$$

dove il vettore \mathbf{P} risulta essere

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{l=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} e_j \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right). \quad (13.1.3)$$

Siccome sappiamo che, in un dielettrico, macroscopicamente la carica è data dalla divergenza della polarizzazione, possiamo identificare \mathbf{P} come l'espressione microscopica della polarizzazione stessa, e dunque il vettore di polarizzazione macroscopico \mathcal{P} si otterrà come media (fatta con una misura invariante, vedi meglio la prossima sezione) di \mathbf{P} , cioè si avrà

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \rangle.$$

Notando ora che $N(\mathbf{x})$ è sostanzialmente vale uguale a $1/\Delta V$ all'interno del volume ΔV e nulla fuori, l'espressione di \mathbf{P} può, senza grandi errori, semplificarsi nell'espressione seguente

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_l} e_j \mathbf{q}_{j,l}, \quad (13.1.4)$$

cioè come la somma dei momenti di dipolo delle molecole rispetto ai loro baricentri, come intuitivamente tutti avrebbero posto. L'espressione completa sarà però utilissima per trovare l'espressione della magnetizzazione. Corrispondentemente, per la polarizzazione \mathcal{P} , si avrà l'espressione

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \left\langle \sum_{\mathbf{x}_l^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_l} e_j \mathbf{q}_{j,l} \right\rangle,$$

come spiegheremo nelle sezioni successive.

Per completezza, ci occupiamo ora di trovare l'espressione microscopica della magnetizzazione, anche se nel resto del capitolo non ne faremo uso. Infatti nei dielettrici con buona approssimazione si può porre $\mu = 1$, a meno che non si sia proprio interessati ai fenomeni magneto-ottici.

Per trovare l'espressione della magnetizzazione bisogna far uso dell'espressione completa (13.1.3). Vale infatti l'identità

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_{j,l} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \mathbf{q}_{j,l}) &= \frac{d}{dt} \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) + \\ &+ \text{rot} \left[\int_0^1 d\zeta \left(\mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,l} \zeta + \mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{x}}_l^0 \right) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right] + \dot{\mathbf{x}}_l^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0). \end{aligned} \quad (13.1.5)$$

Sostituita questa espressione nella formula (13.1.2) per la densità di corrente, notando che per la neutralità delle molecole $\sum_j e_j \dot{\mathbf{x}}_l^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) = 0$ ed usando la definizione (13.1.3) per $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$, si ottiene

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{x}, t) + \text{rot} \mathbf{M}(\mathbf{x}, t)$$

dove il vettore \mathbf{M} risulta definito come

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{l=1}^N \sum_{j=0}^{n_l} \frac{e_j}{c} \int_0^1 d\zeta \left(\mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,l} \zeta + \mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{x}}_l^0 \right) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l})$$

Abbiamo dunque trovato l'espressione microscopica della magnetizzazione, che per le proprietà di $N(\mathbf{x})$ può semplificarsi nell'espressione seguente

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_l} \left(\frac{e_j}{2c} \mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \frac{e_j}{c} \mathbf{q}_{j,l} \wedge \dot{\mathbf{x}}_l^0 \right).$$

Usando le espressioni trovate per ρ e per \mathbf{j} , le equazioni di Maxwell mediate diventano

$$\begin{aligned} \text{div}(\mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}) &= 0 \\ \text{rot} \mathcal{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathcal{B} \\ \text{div} \mathcal{B} &= 0 \\ \text{rot}(\mathcal{B} - 4\pi\mathcal{M}) &= \frac{1}{c} \partial_t (\mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}), \end{aligned}$$

che coincidono con le equazioni macroscopiche di Maxwell per un dielettrico, se si usano le usuale definizioni di \mathcal{D} e \mathcal{H} , ricordate più sopra.

Per mostrare l'identità (13.1.5), incominciamo calcolando

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) &= \dot{\mathbf{q}}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) + \\ &- \mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta \left(\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0 \right) \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}). \end{aligned}$$

Se usiamo l'identità vettoriale

$$\begin{aligned} \left(\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0 \right) \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) &= \text{rot} \left(\mathbf{q}_{j,l} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) + \\ &+ (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0) (\mathbf{q}_{j,l} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l})) \end{aligned}$$

e notiamo anche che vale

$$(\mathbf{q}_{j,l} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l})) = -\frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}),$$

otteniamo in definitiva

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) &= \dot{\mathbf{q}}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) + \\ &- \text{rot} \left(\int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,l} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) + \\ &+ \dot{\mathbf{q}}_{j,l} \int_0^1 d\zeta \zeta \frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) + \\ &+ \dot{\mathbf{x}}_l^0 \left(N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \mathbf{q}_{j,l}) - N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) \right). \end{aligned}$$

Ora, integrando per parti l'integrale sulla terza riga, otteniamo un termine che cancella esattamente l'integrale nel membro di sinistra della prima riga, più il termine $\dot{\mathbf{q}}_{j,l} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \mathbf{q}_{j,l})$; la precedente espressione è dunque equivalente alla seguente

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\mathbf{q}_{j,l} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right) &= (\dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \mathbf{q}_{j,l}) + \\ &- \dot{\mathbf{x}}_l^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0) - \text{rot} \left(\int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,l} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,l} + \dot{\mathbf{x}}_l^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,l}) \right). \end{aligned}$$

Se, nel primo termine del membro di destra, si usa il fatto che $\dot{\mathbf{x}}_{j,l} = \dot{\mathbf{x}}_l^0 + \dot{\mathbf{q}}_{j,l}$, otteniamo una relazione equivalente all'identità da provarsi.

13.2 Le medie in fase e il teorema di Green-Kubo per la polarizzazione

L'espressione (13.1.4) non può rappresentare ancora il vettore polarizzazione macroscopico, perché rappresenta il valore istantaneo della polarizzazione che, a causa del rapidissimo movimento degli elettroni nelle molecole, fluttuerà in modo imprevedibile. Per avere il valore macroscopico, si deve quindi effettuare una media temporale, o equivalentemente una media di insieme, ricordando che comunque il numero di cariche nel volumetto è grandissimo, e le posizioni delle stesse sono distribuite in modo casuale. Per questo si può immaginare che, se non esiste un campo esterno incidente che polarizzi in qualche modo il moto delle cariche, si abbia $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \simeq 0$. Quindi, se viceversa incide sul mezzo un campo $\delta \mathcal{E}^c$, almeno per campi non troppo intensi si può ipotizzare che la risposta dipenda linearmente dal campo incidente. Si può dunque pensare che valga una relazione del tipo

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^t ds \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, s) \tilde{\chi}(t-s).$$

che è lineare e fornisce una proporzionalità diretta tra le componenti di Fourier di \mathcal{P} e di $\delta\mathcal{E}^c$ (lo si vedrà meglio nel paragrafo 13.3). Nel seguito di questo paragrafo vorremmo mostrare come ciò sia possibile e cercare allo stesso tempo di dare una espressione esplicita per la funzione $\tilde{\chi}$.

Bisogna subito rendersi conto però, che implementare queste idee in modo matematicamente rigoroso, è alquanto arduo per una serie di motivi. Innanzitutto, il nostro problema è diverso da quelli usualmente studiati in Meccanica Statistica, perché le equazioni di moto per le cariche $\mathbf{q}_{j,l}$ risultano essere equazioni differenziali con ritardo, in quanto l'interazione elettromagnetica tra le cariche (che è proprio quella che vogliamo studiare) si propaga con velocità finita. Allora di un tale sistema di equazioni non si conosce nulla, nemmeno dove ambientare correttamente il problema di Cauchy. Non si conosce dunque lo spazio delle fasi del sistema, e tantomeno si può conoscere la misura che si dovrebbe usare per effettuare le medie. Inoltre il sistema non è a priori conservativo, in quanto le cariche dovrebbero irraggiare durante il moto secondo la formula di Larmor (dato che accelerano).

Da un punto di vista euristico si possono superare i problemi nel modo seguente. Dato che il campo elettromagnetico prodotto da ogni singola carica è a lungo raggio (decade come l'inverso della distanza, molto più lentamente che il puro campo Coulombiano), per trovare la forza agente sulla singola carica dovuta all'azione di tutte le altre, devo forzatamente trovare un modo per "risommare" le forze. Ciò può essere fatto in maniera esatta nel caso dei cristalli (con il cosiddetto metodo di Ewald, come ad esempio implementato in un articolo già citato riguardo una teoria classica dei polaritoni⁵ Nel metodo di Ewald si opera uno spezzamento opportuno del campo in due contributi: il primo contributo proviene essenzialmente dalle particelle vicine (in senso macroscopico) e quindi, a tutti gli effetti, può essere considerato istantaneo, mentre il secondo è dovuto essenzialmente alle particelle lontane. Il contributo delle cariche lontane a sua volta si divide in due pezzi: uno va a cancellare esattamente la reazione di radiazione dissipativa dovuta al moto accelerato della carica. È questa l'identità di Wheeler–Feynman postulata valida per ogni sistema dai due autori già nel 1945,⁶ e dimostrata, nel caso dei cristalli, nel lavoro citato più sopra. Il secondo pezzo si presenta come un campo elettromagnetico esterno, che si muove in un mezzo di indice di rifrazione appropriato. In questo senso le equazioni del moto si presentano allora come semplici equazioni differenziali non dissipative (eventualmente dipendenti dal tempo), della forma

$$m_j \ddot{\mathbf{q}}_{j,l} = \sum_{\mathbf{x}_{l'}^0 \in U} \left(\mathbf{F}_{j,j'}(\mathbf{q}_{j,l} - \mathbf{q}_{j',l'}) + e_j \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, t) \right)$$

⁵A. Leroise, A. Sanzeni, A. Carati e L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*, Eur. Phys. J. D **68**, 35 (2014).

⁶Vedi l'articolo J.A. Wheeler, R.P. Feynman, Rev. Mod. Phys. **17**, (1945) 157.

dove U è un intorno microscopico (cioè molto più piccolo di ΔV) di \mathbf{x}_j^0 , mentre il campo \mathcal{E}^c è il campo elettrico “eccitante”, cioè quello dovuto alle cariche lontane. Quello che si è riusciti a dimostrare nei cristalli, noi lo postuliamo valido in generale per un corpo dielettrico.⁷ Dunque lo spazio delle fasi è il normale spazio delle fasi dell’ordinaria meccanica statistica, cioè lo spazio $\{\mathbf{q}_{j,l}, \mathbf{p}_{j,l}\}$, con $\mathbf{p}_{j,l} \stackrel{\text{def}}{=} m_j \dot{\mathbf{q}}_{j,l}$, di posizione e momento di tutte le particelle del sistema. Denotiamo con ρ_0 la densità di equilibrio nello spazio delle fasi, che supponiamo esistere ma che lasceremo impregiudicata. Non supporremo cioè che la misura di equilibrio sia quella di Gibbs, ma supporremo solo che sia invariante per il flusso determinato dalle equazioni del moto. In altri termini, supporremo solo che ρ_0 sia una soluzione stazionaria dell’equazione di continuità⁸

$$\partial_t \rho + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0,$$

essendo \mathbf{v} il campo vettoriale generato dalle equazioni del moto nello spazio delle fasi.

Supponiamo ora che sul corpo incida un’onda elettromagnetica esterna, modellizzata come un campo la cui intensità incominci lentamente a crescere fino a portarsi ad un valore stazionario (un’onda monocromatica di frequenza ω per esempio). Ci poniamo dunque in un caso detto di “accensione adiabatica” della perturbazione. Allora il campo eccitante subirà una variazione $\delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, t)$, sia per la presenza del campo esterno, sia perché le cariche lontane si muoveranno diversamente. Si dovrà poi per consistenza determinare la relazione tra $\delta \mathcal{E}^c$ ed il campo esterno.⁹ Ne segue che la densità ρ , evolverà secondo l’equazione seguente

$$\partial_t \rho + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \sum_{l,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, t) \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_{j,l}} = 0,$$

in quanto l’equazione del moto per $\mathbf{q}_{j,l}$ ha un termine di forza in più, pari appunto a $e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, t)$.

Siccome $\delta \mathcal{E}^c$ è supposta una piccola perturbazione, si può cercare la soluzione dell’equazione di evoluzione come sviluppo in serie, cioè nella forma

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 + \dots$$

⁷Si sono trascurati tutti i contributi relativistici, cioè quello dovuti al campo magnetico e al fatto di calcolare il campo eccitante \mathcal{E}^c in \mathbf{x}_l^0 invece che nella posizione vera. In effetti considerare l’equazione relativistica non cambierebbe il fatto fondamentale, cioè di essersi ridotti ad equazioni differenziali ordinarie, per cui si può postulare l’esistenza di una misura invariante con una certa sicurezza, grazie al teorema di Krillov-Bogoliubov.

⁸L’equazione di continuità è stata scritta per semplicità, supponendo il campo vettoriale \mathbf{v} , determinato dalle equazioni del moto nello spazio delle fasi a divergenza nulla. Non dovrebbe cambiare nulla nel caso generale.

⁹A tal fine, si dovrà mostrare la validità della legge di Lorentz-Lorenz, che è comunque un passaggio obbligato se si vuole dedurre l’ottica macroscopica. In questa sede non ci occuperemo del problema.

È facile convincersi che il termine di primo ordine ρ_1 deve soddisfare l'equazione

$$\partial_t \rho_1 + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_1 = - \sum_{l,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}},$$

con la condizione che asintoticamente, per $t \rightarrow -\infty$, ρ_1 sia nulla. Tale soluzione si può rappresentare come segue: denotato con z il punto considerato nello spazio delle fasi e con $\Phi^t z$ il flusso relativo alle equazioni del moto *imperturbate*, la soluzione richiesta è

$$\rho_1(z, t) = - \int_{-\infty}^t ds \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}}(\Phi^{s-t} z). \quad (13.2.1)$$

Finalmente possiamo calcolare la polarizzazione $\mathcal{P}(\mathbf{x}, t)$, come media della polarizzazione microscopica $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$, almeno al primo ordine, usando la densità $\rho_0 + \rho_1$. Se si ammette che la media di \mathbf{P} si annulli all'equilibrio (ovvero se non trattiamo con ferroelettrici), rimane solo il contributo al primo ordine, dato da

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int dz \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \int_{-\infty}^t ds \sum_{l,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}}(\Phi^{s-t} z)$$

ovvero, ricordando l'espressione della polarizzazione microscopica $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ e scambiando l'ordine di integrazione tra s e z ,

$$\mathcal{P} = - \int_{-\infty}^t ds \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0 \in \Delta V} \sum_{j'=0}^{n_{k'}} e_{j'} \mathbf{q}_{j',l'} \sum_{l,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}}(\Phi^{s-t} z);$$

infine effettuando il cambiamento di variabile $z \rightarrow \Phi^{t-s} z$, e ricordando che il modulo del determinante jacobiano di $\Phi^t z$ è unitario (essendo il campo vettoriale imperturbato a divergenza nulla), si trova

$$\mathcal{P} = - \int_{-\infty}^t ds \int dz \sum_{l,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s) \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0 \in \Delta V} \sum_{j'=0}^{n_{l'}} e_{j'} \mathbf{q}_{j',l'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}}. \quad (13.2.2)$$

Come vedremo meglio nella prossima sezione, si può ritenere che la dinamica microscopica in due volumetti macroscopici distinti, sia totalmente scorrelata in modo da poter restringere la prima sommatoria alle sole molecole che appartengono anch'esse al volumetto ΔV . Si ottiene allora la formula

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int_{-\infty}^t ds \int dz \sum_{\mathbf{x}_l^0, \mathbf{x}_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j,j'=0}^{n_k} e_j e_{j'} \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s) \mathbf{q}_{j',l'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}},$$

che però può essere ulteriormente semplificata. Infatti, $\delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_l^0, s)$ è un campo macroscopico, per cui esso ha essenzialmente il medesimo valore $\delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, s)$ in tutti i punti del volumetto ΔV . Si troverà quindi per la polarizzazione l'espressione seguente

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int_{-\infty}^t ds \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, s) \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0, \mathbf{x}_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'} e_j e_{j'} \mathbf{q}_{j', l'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, l}}, \quad (13.2.3)$$

che finalmente mostra come la polarizzazione dipenda linearmente dal campo eccitante. Se si introduce la funzione di risposta $\tilde{\chi}(t)$ mediante la

$$\tilde{\chi}(t) \stackrel{\text{def}}{=} - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_l^0, \mathbf{x}_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'} e_j e_{j'} \mathbf{q}_{j', l'}(t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, l}}, \quad (13.2.4)$$

la polarizzazione si può scrivere nell'usuale forma della teoria della risposta lineare

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^t ds \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, s) \tilde{\chi}(t-s), \quad (13.2.5)$$

come avevamo congetturato all'inizio. Questo fatto è sostanzialmente indipendente dalla dinamica imperturbata. Ovvero, a differenza di quanto avviene per il modello di Drude, non si richiede che il dielettrico sia composto da oscillatori armonici, ma solo che siano trascurabili le correzioni di ordine superiore al primo, nella soluzione dell'equazione per l'evoluzione della densità di probabilità.

13.3 Le relazioni di Kramers-Kronig, e la “ f -sum rule”

Passando alla trasformata di Fourier, la relazione tra polarizzazione e campo eccitante si può scrivere nella forma usuale

$$\hat{\mathcal{P}}(\mathbf{x}, \omega) = \hat{\chi}(\omega) \hat{\mathcal{E}}^c(\mathbf{x}, \omega). \quad (13.3.1)$$

Infatti, introducendo la funzione

$$\chi(t) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 0 & \text{se } t > 0 \\ \tilde{\chi}(t) & \text{se } t \leq 0 \end{cases} \quad (13.3.2)$$

si vede che la formula (13.2.5) per la polarizzazione trovata nel capitolo precedente, facendo il cambiamento di variabile $s \rightarrow t-s$, può anche scriversi come

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathbb{R}} ds \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, t-s) \chi(s),$$

cioè come convoluzione tra campo eccitante e la funzione $\chi(t)$ appena introdotta. È ora ben noto che la trasformata di Fourier di una convoluzione è il

prodotto delle trasformate di Fourier.¹⁰ Dunque, passando alla trasformata di Fourier dalla (13.2.5) si ottiene la (13.3.1), dove $\hat{\chi}(\omega)$ è la trasformata di Fourier della funzione $\chi(t)$ appena introdotta. La funzione $\hat{\chi}(\omega)$ viene di solito denominata *suscettività elettrica*, o anche suscettività elettrica complessa se si vuole enfatizzare il fatto che essa è una funzione complessa. La parte reale e la parte immaginaria giocano due ruoli differenti: infatti $1 + 4\pi \operatorname{Re} \chi(\omega)$ è pari al quadrato dell'indice di rifrazione $n(\omega)$, e quindi la parte reale è legata alla rifrazione della luce. Invece la parte immaginaria è legata al coefficiente di assorbimento del mezzo. Tra la parte reale e la parte immaginaria di $\hat{\chi}(\omega)$, o se vogliamo tra il coefficiente di assorbimento e l'indice di rifrazione, esiste una relazione notevole che ora illustriamo.

Infatti, essendo la funzione $\chi(t)$ una cosiddetta “funzione causale”, cioè nulla per valori positivi della variabile, la sua trasformata di Fourier gode di due importanti proprietà:

- Risulta analitica nel semipiano $\operatorname{Im} \omega > 0$;
- Valgono le relazioni di Kramers–Kronig

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \hat{\chi}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \hat{\chi}(\Omega)}{\Omega - \omega} \\ \operatorname{Im} \hat{\chi}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Omega \frac{\operatorname{Re} \hat{\chi}(\Omega)}{\Omega - \omega} . \end{aligned} \quad (13.3.3)$$

Le relazioni di Kramers–Kronig da un punto di vista pratico sono spesso utilizzate per ricavare la parte reale conoscendo la parte immaginaria, in quanto è più semplice misurare accuratamente il coefficiente di assorbimento, che non l'indice di rifrazione, che viene dunque ricavato dai dati di assorbimento.

Da un punto di vista concettuale, invece, le relazioni di Kramers–Kronig sono state spesso viste come un'espressione del principio di causalità, del fatto cioè che l'effetto (in questo caso la polarizzazione) non possa precedere la causa (il campo eccitante). Non è chiaro che una tale interpretazione possa applicarsi al caso che stiamo trattando: l'apparire di una funzione causale, nel nostro caso,

¹⁰Formalmente si ha infatti

$$\int dt e^{i\omega t} \int ds f(t-s)g(s) = \int ds dt e^{i\omega t} g(s)f(t-s) .$$

Ora, se scambio l'ordine di integrazione e scrivo $e^{i\omega t} = e^{i\omega(t-s)}e^{i\omega s}$, si ottiene

$$\int dt e^{i\omega t} \left(\int ds f(t-s)g(s) \right) = \int ds e^{i\omega s} g(s) \int dt e^{i\omega(t-s)} f(t-s) ,$$

e operando il cambio di variabile $t-s \rightarrow t$ nell'integrale interno si trova

$$\int dt e^{i\omega t} \left(\int ds f(t-s)g(s) \right) = \int ds e^{i\omega s} g(s) \int dt e^{i\omega t} f(t) = \hat{g}(\omega)\hat{f}(\omega) .$$

è legata semplicemente alla scelta dei dati iniziali con cui risolvere l'equazione di continuità per la densità di probabilità.

Che la funzione $\hat{\chi}(\omega)$ sia analitica nel semipiano $\text{Im } \omega > 0$ si dimostra immediatamente. Infatti preso $z = \omega + i\sigma$ vale

$$\hat{\chi}(z) = \int_{\mathbb{R}} dt e^{izt} \chi(t) = \int_{-\infty}^0 dt e^{i\omega t - \sigma t} \tilde{\chi}(t),$$

cioè l'integranda decade esponenzialmente per $\sigma > 0$, e sono quindi autorizzato a portare la derivata rispetto a z sotto il segno di integrale, ottenendo ancora un integrale convergente. Questo prova che la $\hat{\chi}(z)$ ammette una derivata complessa, dunque è analitica. Se la suscettività complessa è analitica, posso applicare il teorema di rappresentazione di Cauchy

$$\hat{\chi}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbb{R}} \frac{\hat{\chi}(\Omega)}{\Omega - z} d\Omega,$$

e prendendo il limite per $z \rightarrow \omega$ sull'asse reale si ottiene

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{\pi i} \int_{\mathbb{R}} \frac{\hat{\chi}(\Omega)}{\Omega - \omega} d\Omega,$$

cioè le relazioni di Kramers-Kronig (13.3.3) in forma complessa.

La f -sum rule: forma generale

Oltre alle due identità di Kramers-Kronig, vale anche un'importantissima relazione detta " f -sum rule", già discussa nel Capitolo (8). Vale infatti

$$\int_{\mathbb{R}} \omega \text{Im } \hat{\chi}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_j^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j}. \quad (13.3.4)$$

Questa relazione mi dice che l'assorbimento totale è proporzionale alla densità di cariche (cioè al numero di cariche, o meglio quelle dei soli elettroni, nel mezzo per unità di volume, dato che il rapporto e_j^2/m_j dei nuclei è trascurabile rispetto a quello degli elettroni).¹¹ In questo senso si può dire che la suscettività è una quantità intensiva; per questo motivo, fenomenologicamente si introduce la suscettività molare, cioè la suscettività divisa per la densità molecolare, che però è solo formalmente la suscettività di **una** molecola.¹²

Per mostrare la (13.3.4), cominciamo col notare che per una funzione $f(t)$ liscia vale

$$\int_{\mathbb{R}} -i\omega \hat{f}(\omega) d\omega = 2\pi \dot{f}(0).$$

¹¹Il lettore è invitato a verificare che il contributo che i nuclei di numero atomico Z e peso atomico A danno alla somma, è pari al rapporto tra le masse dell'elettrone e quella del protone corretto per il fattore Z/A . In ogni caso è meno di un millesimo del contributo degli elettroni.

¹²Vedi ad esempio: M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, IV ed., Pergamon Press, Oxford, 1970, pag 87 e seguenti.

Infatti, da una parte, la trasformata di Fourier di $\dot{f}(t)$ vale $-i\omega\hat{f}(\omega)$, come si verifica subito con una integrazione per parti, dall'altra il teorema di inversione per la trasformata di Fourier fornisce

$$\int_{\mathbb{R}} -i\omega\hat{f}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega = 2\pi\dot{f}(t).$$

Ponendo $t = 0$ si ha la tesi. Nel nostro caso però $\dot{\chi}(t)$ ha una discontinuità di prima specie in $t = 0$, perché vale zero per t positivi, mentre vale $\dot{\chi}(t)$ per t negativi. Il teorema di inversione mi dice allora che nei punti di discontinuità l'integrale è uguale alla semisomma dei limiti da destra e da sinistra, per cui in definitiva si ha

$$\int_{\mathbb{R}} -i\omega\hat{\chi}(\omega)d\omega = \pi\dot{\chi}(0).$$

Però, come si controlla facilmente, $\text{Re}\hat{\chi}(\omega)$ è una funzione pari di ω ,¹³ per cui vale

$$\int_{\mathbb{R}} -i\omega\hat{\chi}(\omega)d\omega = \int_{\mathbb{R}} \omega\text{Im}\hat{\chi}(\omega)d\omega = \pi\dot{\chi}(0).$$

Ora succede che $\dot{\chi}(0)$ si sa esattamente valutare, e come mostreremo tra un attimo vale

$$\dot{\chi}(0) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j},$$

che dimostra appunto la “ f -sum rule” (13.3.4). Per mostrare quest'ultima relazione. deriviamo l'espressione (13.2.4) per $\dot{\chi}(t)$, e portando la derivata sotto il segno di integrale si ottiene

$$\begin{aligned} \dot{\chi}(0) &= - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0, x_{j'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} e_j e_{j'} \dot{\mathbf{q}}_{j', l'}(0) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, l}} = \\ &= - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0, x_{j'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'}}{m_{j'}} \mathbf{p}_{j', l'}(t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, l}}, \end{aligned}$$

dove nella seconda linea si è usato $\dot{\mathbf{q}}_{j', l'}(0) = \mathbf{p}_{j', l'}/m_{j'}$. Non resta ora che integrare per parti: il termine al bordo si annulla essendo nulla la probabilità che una particella abbia momento infinito, per cui

$$\begin{aligned} \dot{\chi}(0) &= \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0, x_{j'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'}}{m_{j'}} \frac{\partial \mathbf{p}_{j', l'}}{\partial \mathbf{p}_{j, l}} \rho_0 = \\ &= \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j} \rho_0 = \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j}, \end{aligned}$$

in quanto $\frac{\partial \mathbf{p}_{j', l'}}{\partial \mathbf{p}_{j, l}} = \delta_{k, k'} \delta_{j, j'}$, mentre la densità ρ_0 è normalizzata ad uno.

¹³Infatti risulta

$$\text{Re}\hat{\chi}(\omega) = \int_{-\infty}^0 \dot{\chi}(t) \cos(\omega t) dt$$

per cui, cambiando ω in $-\omega$ il valore dell'integrale non cambia.

Osservazione: Aspetto classico della regola di somma. È stato sottolineato da van Vleck, nel suo articolo degli anni settanta, che la regola di somma è una regola della fisica classica, come appunto è stato mostrato in questa sezione. Come egli stesso metteva in luce, si è fatto uso sostanzialmente solo delle proprietà delle parentesi di Poisson fondamentali. E in effetti la regola di somma sopra dimostrata non contiene la costante di Planck \hbar . Tuttavia è vero anche che la regola di somma come scritta da Heisenberg e illustrata in un capitolo precedente, non solo contiene \hbar , ma apparentemente è la base stessa della quantizzazione, nella familiare forma di Born e Jordan $[p, q] = -i\hbar$. Evidentemente, qui c'è ancora qualcosa da capire.¹⁴

13.4 Lo spettro discreto nel caso classico

Per poter proseguire lo studio della funzione $\hat{\chi}(\omega)$, bisognerà riscriverla in modo che essa risulti espressa in termini dinamici attraverso delle autocorrelazioni temporali. Se si torna alla relazione (13.2.2) si osserva che per calcolare la polarizzazione $\mathcal{P}(\mathbf{x}, t)$ si devono valutare delle somme di integrali nella forma

$$\mathcal{G}_{k,j,k',j'} = \int d\mathbf{z} \mathbf{q}_{j',l}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,l}}.$$

Mostreremo che se ρ_0 soddisfa ad un principio di grande deviazione (vedi sotto: si tratta di una proprietà molto generale, che non richiede affatto la Gibbsianità), allora vale

$$\mathcal{G}_{k,j,k',j'} = \frac{-1}{m_{j'} \sigma_p^2} \int d\mathbf{z} \mathbf{q}_{j',l}(t-s) \mathbf{p}_{j,l} \rho_0(\mathbf{z}) = \frac{-1}{m_{j'} \sigma_p^2} \langle \mathbf{q}_{j',l}(t-s) \mathbf{p}_{j,l}(0) \rangle.$$

ovvero le quantità \mathcal{G} sono semplicemente date dalle autocorrelazioni temporali tra posizione e momento delle diverse cariche. La costante σ_p^2 non è altro che lo scarto quadratico medio del momento, cioè la temperatura se la distribuzione fosse Gibbsiana. È allora ragionevole attendersi che le correlazioni decadano con la separazione spaziale delle cariche e che quindi sia

$$\mathcal{G}_{k,j,k',j'} = 0$$

se le molecole \mathbf{x}_l^0 e $\mathbf{x}_{l'}^0$ appartengono a volumetti macroscopici diversi. Per questo motivo si è effettuata la semplificazione che ha portato dalla (13.2.2) alla (13.2.3).

Un modo per usare il teorema di grande deviazione per valutare gli integrali può essere il seguente. Indiando con $p_{j,k}^i$ la i -esima componente del momento, allora la probabilità

¹⁴A livello puramente formale, avviene che il fattore \hbar che appare a destra nella formula di Born e Jordan, viene cancellato dal fattore \hbar che appare nella consueta definizione dell'operatore $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$.

$P(p_{j,k}^i \leq p)$ che questa componente assuma un valore minore di p sarà data da

$$P(p_{j,k}^i \leq p) = \int_{-\infty}^p P(p_{j,k}^i = \zeta) d\zeta = \int_{-\infty}^p P(K' = \bar{K} - \frac{\zeta^2}{2m_j}) d\zeta,$$

dove $P(K' = \bar{K} - \frac{\zeta^2}{2m_j})$ è la probabilità che le rimanenti particelle abbiano energia cinetica $\bar{K} - \zeta^2/2m_j$. Questa seconda probabilità riguarda un sistema macroscopico, e K è una funzione che risulta somma di tantissime variabili casuali. Posso pensare che per la distribuzione di probabilità di questa funzione valga un principio di grande deviazione, cioè si abbia

$$P(K' = \bar{K} - \frac{\zeta^2}{2m_j}) = e^{\Lambda(\bar{K} - \frac{\zeta^2}{2m_j})},$$

per una opportuna funzione Λ detta funzione di grande deviazione. Poiché la quantità $\zeta^2/2m_j$ è trascurabile rispetto a \bar{K} (energia cinetica totale del sistema), posso sviluppare la funzione Λ all'esponente al primo ordine trascurando le correzioni successive, ed ottenere che la $p_{j,k}^i$ è distribuita gaussianamente, con uno scarto $m_j \sigma_p^2$ ove si ha $\sigma_p^2 = \Lambda'(\bar{K})$. Ora possiamo derivare rispetto a $p_{j,k}$, ed ottenere l'espressione riportata più sopra.

Utilizzando le formule per gli integrali riportate sopra, possiamo riscrivere la formula (13.2.4) per la suscettività nel modo seguente

$$\tilde{\chi}(t) = \frac{1}{\sigma_p^2} \sum_{x_j^0, x_{j'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'} \frac{e_j e_{j'}}{m_j} \langle \mathbf{q}_{j',l}(t) \mathbf{p}_{j,l}(0) \rangle, \quad (13.4.1)$$

dove le medie sono fatte sulla distribuzione di equilibrio con densità ρ_0 .

Questa espressione permette di comprendere come sia possibile avere uno spettro discreto anche in meccanica classica, se si ammette che siano verificate due condizioni

- Si possa sostituire la media di equilibrio nello spazio delle fasi con la media temporale.
- L'orbita del sistema sia stabile rispetto a se stessa secondo Liapunov, sia cioè una funzione almost-periodica.

Per quanto riguarda il primo punto, questo è da sempre pacificamente assunto in tutte le trattazioni della meccanica statistica.

Il secondo punto invece ci dice che siamo in un caso di dinamica "non caotica". Anche questo punto è pacifico, perché è noto che lo spettro di un sistema caotico è continuo (alcuni autori pongono questa proprietà come definitoria di caoticità). Ricordo che¹⁵ se un'orbita è almost-periodica, allora vale lo sviluppo

¹⁵La relazioni tra almost-periodicità e stabilità dell'orbita secondo Liapunov, si trova discussa in profondità nel bellissimo libro di V.V. Nemytskii e V.V. Stepanov, *Qualitative theory of differential equations*, Dover, New York, 1989, Part II, Capitolo 5. Si veda anche la breve discussione datane al paragrafo 9 del primo capitolo delle dispense di Meccanica Analitica 2, dei presenti autori.

di Fourier generalizzato

$$\mathbf{q}_{j,l}(t) = \sum_n \mathbf{c}_{j,l}^n \cos(\omega_n t) + \mathbf{d}_{j,l}^n \sin(\omega_n t) \quad (13.4.2)$$

dove la successione $\{\omega_n\}$ di frequenze positive si determina al modo seguente. Definita la funzione $\mathbf{c}_{j,k}(\omega)$ mediante¹⁶

$$\mathbf{c}_{j,l}(\omega) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t} \int_{-t}^t \mathbf{q}_{j,l}(s) \cos(\omega s) ds ,$$

e la funzione $\mathbf{d}_{j,k}(\omega)$ mediante

$$\mathbf{d}_{j,l}(\omega) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t} \int_{-t}^t \mathbf{q}_{j,l}(s) \sin(\omega s) ds ,$$

risulta che queste funzioni sono sempre nulle tranne che per certe frequenze $\omega = \omega_n$, che sono appunto le frequenze in questione. Allora i coefficienti dello sviluppo sono semplicemente i valori delle funzioni $\mathbf{c}_{j,k}$, $\mathbf{d}_{j,k}$ calcolate in ω_n , cioè si avrà

$$\mathbf{c}_{j,l}^n = \mathbf{c}_{j,l}(\omega_n) , \quad \mathbf{d}_{j,l}^n = \mathbf{d}_{j,l}(\omega_n) .$$

In corrispondenza allo sviluppo (13.4.2) avrò lo sviluppo seguente per i momenti

$$\mathbf{p}_{j,l}(t) = m_j \sum_n \left[-\omega_n \mathbf{c}_{j,l}^n \sin(\omega_n t) + \omega_n \mathbf{d}_{j,l}^n \cos(\omega_n t) \right] , \quad (13.4.3)$$

ottenuto ovviamente derivando lo sviluppo delle $\mathbf{q}_{j,l}(t)$.

Da questi sviluppi si ottiene la relazione seguente

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}_{j',l'}(t) \mathbf{p}_{j,l}(0) \rangle &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \mathbf{q}_{j',l'}(t+s) \cdot \mathbf{p}_{j,l}(s) ds = \\ &= \sum_n \omega_n \left[\frac{\mathbf{c}_{j,l}^n \cdot \mathbf{c}_{j',l'}^n + \mathbf{d}_{j,l}^n \cdot \mathbf{d}_{j',l'}^n}{2} \sin \omega_n t + \frac{\mathbf{c}_{j,l}^n \cdot \mathbf{d}_{j',l'}^n - \mathbf{d}_{j,l}^n \cdot \mathbf{c}_{j',l'}^n}{2} \cos \omega_n t \right] . \end{aligned} \quad (13.4.4)$$

Questa relazione si ottiene usando le identità seguenti

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin \omega s \cos \omega'(t+s) ds &= \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \sin \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases} \\ \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin \omega s \sin \omega'(t+s) ds &= \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \cos \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases} \end{aligned}$$

¹⁶Per funzioni quasi periodiche si dimostra che questi limiti esistono. Vedi ad esempio il classico testo A.S. Besicovitch, *Almost periodic functions*, Dover, New York, 1954.

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos \omega s \cos \omega'(t+s) ds = \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \cos \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases}$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos \omega s \sin \omega'(t+s) ds = \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \sin \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases}$$

che si ottengono semplicemente usando le formule di prostaferesi per trasformare il prodotto di funzioni trigonometriche in somme, e ricordando poi che la media temporale di ogni funzione trigonometrica non costante è ovviamente nulla.

Se sostituiamo l'espressione (13.4.4), trovata per le correlazioni, nella formula (13.4.1) per la suscettività si ottiene allora

$$\tilde{\chi}(t) = -\frac{1}{\sigma_p^2} \sum_n \omega_n \sum_{x_l^0, x_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,l}^n \cdot \mathbf{c}_{j',l'}^n + \mathbf{d}_{j,l}^n \cdot \mathbf{d}_{j',l'}^n}{m_j} \sin \omega_n t,$$

in quanto si ha

$$\sum_{x_l^0, x_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,l}^n \cdot \mathbf{d}_{j',l'}^n - \mathbf{d}_{j,l}^n \cdot \mathbf{c}_{j',l'}^n}{m_j} = 0,$$

per l'antisimmetria rispetto allo scambio $k, j \leftrightarrow k', j'$ dei termini nella sommatoria. Per trovare la suscettività non resta che fare la trasformata di Fourier di $\chi(t)$; un calcolo non difficile mostra che vale

$$\int_{-\infty}^0 \sin \omega_n t e^{i\omega t} dt = \frac{-\omega_n}{\omega_n^2 - \omega^2} + i\pi \left(\delta(\omega - \omega_n) + \delta(\omega + \omega_n) \right).$$

Dunque, definendo

$$f_n \stackrel{\text{def}}{=} \omega_n^2 \sum_{x_l^0, x_{l'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,l}^n \cdot \mathbf{c}_{j',l'}^n + \mathbf{d}_{j,l}^n \cdot \mathbf{d}_{j',l'}^n}{m_j}, \quad (13.4.5)$$

troviamo che la parte reale e la parte immaginaria della suscettività valgono

$$\text{Re } \chi(\omega) = \sum \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2}$$

$$\text{Im } \chi(\omega) = \pi \sum \frac{f_n}{2\omega} \left(\delta(\omega - \omega_n) + \delta(\omega + \omega_n) \right). \quad (13.4.6)$$

Queste formule mostrano che il mio mezzo presenta delle righe di assorbimento infinitamente strette in corrispondenza delle frequenze ω_n , grazie alle funzioni delta presenti nella parte immaginaria della suscettività. Quindi ottengo le "righe" senza dover parlare necessariamente di livelli di energia.

Il risultato è esattamente quello che si trova nel modello di Drude, in cui ogni molecola era pensata come costituita da cariche legate elasticamente tra loro a dare un insieme di oscillatori armonici di frequenza caratteristica ω_n e “forza” f_n . Ed infatti, prima dell’avvento della meccanica quantistica si erano proprio introdotti questi oscillatori in corrispondenza di ogni riga. Le righe essendo infinite, si otteneva però l’assurdo che ogni atomo o molecola dovesse essere composto da infinite cariche che oscillavano. Per questo tali oscillatori erano stati denominati “virtuali”, cioè in qualche modo non fisici.

Abbiamo già illustrato come nel 1925 era stata scoperta empiricamente la “ f -sum rule”, cioè la regola che le “forze” degli oscillatori virtuali non erano arbitrarie, ma vale invece la regola

$$\sum_n f_n = \frac{1}{\Delta V} \sum_{x_j^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j}, \quad (13.4.7)$$

cioè che la somma delle forze degli oscillatori è eguale al numero di elettroni per atomo o per molecola, moltiplicato per e^2/m_e (abbiamo già discusso perché il contributo dei nuclei è trascurabile). Uno dei grandi trionfi della meccanica delle matrici fu proprio quello di “spiegare” (o forse descrivere) la f -sum rule in termini delle regole di commutazione quantistiche. Ma anche nel caso classico la f -sum rule (eq:fsumrulequan) è verificata, in quanto il calcolo esplicito fornisce

$$\int_{\mathbb{R}} \omega \operatorname{Im} \chi(\omega) d\omega = \pi \sum f_n,$$

e dunque usando la formula generale (13.3.4) si ottiene per l’appunto la f -sum rule (13.4.7). Quindi, a differenza di quanto si potrebbe pensare, la regola di somma in questione non è di natura quantistica. Ma è anche vero il viceversa, cioè la regola di somma implica la regola di commutazione quantistica. D’altra parte, come abbiamo illustrato, secondo Heisenberg la regola di somma è anche la regola di quantizzazione, sicché si rimane un po’ confusi.

Osservazione: Ruolo della cancellazione di Oseen. Il fatto notevole delle formule trovate, è che si ha assorbimento anche se la dinamica è pensata priva di attrito. Esplicitamente abbiamo ammesso che il termine non conservativo dovuto alla reazione di radiazione fosse cancellato da parte del contributo delle cariche “lontane” del mezzo. Abbiamo ricordato nel precedente capitolo che il primo che si accorse di tale cancellazione, fu il fisico svedese Oseen nel 1916, ma che le sue osservazioni furono in genere ignorate (anzi, ritenute errate),¹⁷ e come tale cancellazione svolge poi un ruolo centrale nella trattazione di Wheeler e Feynman * del 1945. Il nostro risultato si situa dunque nel filone che vede i processi di non equilibrio come determinati solo da una asimmetria delle condizioni iniziali, mentre le equazioni microscopiche stesse sono assunte reversibili. In altri

¹⁷Vedi C.W. Oseen, Physik. Zeitschr. 17, 341-343 (1916). Il suo lavoro fu molto criticato, addirittura definito sbagliato nell’enciclopedia tedesca ...

termini, le medesime equazioni che abbiamo utilizzato per descrivere un processo di assorbimento potrebbero benissimo descrivere un processo di emissione, pur di scegliere le condizioni iniziali opportune (in questo caso si dovrà avere che la distribuzione dei dati iniziali sia di equilibrio a $t = +\infty$ e non a $t = -\infty$, con il campo esterno che va progressivamente spegnendosi). Si avrebbe allora ancora la medesima $\chi(\omega)$ (ma con la parte immaginaria cambiata di segno a dare emissione) e dunque si avrebbero le medesime frequenze sia in emissione che in assorbimento.

Osservazione: Connessione con le righe calcolate nel modello di Fluoruro di Litio. Il calcolo sopra illustrato mostra che si ha uno spettro a righe senza larghezza quando si assume che il moto delle cariche sia completamente ordinato (come avviene nel caso di moti almost-periodici). Nel caso del LiF invece i moti sono solo parzialmente ordinati, e quindi le righe presentano un allargamento. Si noti che nel classico libro di Heitler *Quantum Theory of Radiation* le righe sono calcolate nell'ambito della vecchia teoria quantistica usando il metodo delle perturbazioni di Schrödinger, e viene detto esplicitamente che la teoria non è in grado di riprodurre l'allargamento. Un calcolo quantistico è stato compiuto negli anni sessanta da Maradudin e i suoi allievi (particolarmente la Ipatova) con il procedimento di Kubo, usando tuttavia (come fu subito osservato da Jasperse) certe approssimazioni non molto giustificate per il calcolo quantistico delle correlazioni temporali.