

PARTE II:

HEISENBERG, BORN, DIRAC E SCHRÖDINGER, KUBO E WHEELER-FEYNMAN

In questa seconda parte illustriamo la fase eroica della costruzione della MQ. Questa si svolse tra il 1925 e il 1930, 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, l'altro dovuto a Schrödinger (27 gennaio 1926).

La cosa incredibile è che anche la sistemazione finale ebbe luogo in maniera rapidissima, con quella che si può 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

Abbiamo visto come la prima fase, dominata dalle figure di Planck ed Einstein, avesse come tema dominante la termodinamica statistica, con la sua fenomenologia riguardante corpo nero e calori specifici, con la crisi del principio di equipartizione, e la soluzione fornita dalla grande rottura del principio di continuità, attraverso la quantizzazione dell'energia (criticata tuttavia da Einstein, Planck e Nernst).

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*.

Il problema delle righe spettrali e la crisi del 1911 della instabilità dell'atomo per il modello planetario di Rutherford

Così anche la seconda fase ebbe un suo tema dominante, una crisi e una sua soluzione ottenuta mediante una rottura di un principio classico, ovvero l'eliminazione del concetto di orbite per le particelle. Il tema dominante era quello degli spettri di emissione e di assorbimento, e più in generale dei fenomeni di dispersione della radiazione elettromagnetica, che venivano spiegati microscopicamente in termini di movimenti di cariche all'interno dell'atomo.² La crisi fu dovuta alla scoperta, fatta da Rutherford nel 1911, che l'atomo è sostanzialmente "vuoto", avendo una struttura di tipo planetario, con gli elettroni che "girano" (in una regione con raggi dell'ordine di 10^{-8} cm) attorno ad un nucleo centrale delle dimensioni dell'ordine di 10^{-13} cm. Prima di allora non vi era alcun problema (o quasi) per "spiegare" l'esistenza delle righe spettrali. Se non intervenivano eccitazioni esterne (un'onda elettromagnetica incidente, o una fiamma), gli elettroni se ne stavano fermi entro l'atomo e quindi non irraggiavano. Invece, essi irraggiavano secondo le leggi dell'elettromagnetismo (come delle antenne herztiane) solo se sollecitati da onde o da fiamme. Così sollecitato, ogni elettrone emetteva secondo una frequenza propria, dovuta a qualcosa come una opportuna molla che li facesse oscillare attorno a una posizione di equilibrio. È questa la teoria di Paul Drude, pubblicata nel suo bellissimo libro *Theory of Optics* del 1905, ancor oggi di valore fondamentale. Ma con un atomo vuoto e gli elettroni orbitanti, tutto questo cade perché, come ben sappiamo per la storica esperienza sui moti planetari, gli elettroni orbitando accelerano. E allora, per la legge di Larmor una carica accelerata irraggia una potenza (energia per unità di tempo) P proporzionale al quadrato dell'accelerazione,

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} a^2,$$

e quindi perdendo energia cade sul nucleo.

Questa è la crisi: si ha una instabilità dell'atomo e dunque gli atomi non possono esistere. Nel bellissimo libro di Landau è lasciato al lettore per esercizio di fare il calcolo della potenza irraggiata, e il risultato è che l'elettrone cade sul nucleo in 10^{-8} secondi. A questo elemento di crisi assoluta, se ne aggiungeva poi un altro, diciamo di secondo ordine. 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 (la frequenza con cui l'elettrone "gira"), e/o con delle sue armoniche superiori. Invece risulta che le "frequenze spettrali" (quelle empiriche, quelle osservate) che illustreremo in seguito, sono diverse da quelle orbitali, e hanno una loro struttura caratteristica. Si tratta del cosiddetto principio di Rydberg-Ritz, di cui non si vedeva nessuna traccia nelle leggi dell'elettromagnetismo classico.

²Si ricordi che l'elettrone era stato scoperto da J.J. Thomson nel 1897, nell'ambito di ricerche sui raggi catodici.

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

Questi erano il tema dominante (righe spettrali) e la crisi (instabilità dell'atomo). 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 (quasi incredibili) termini, lo descrive Heisenberg stesso nella conferenza “*The Beginnings of Quantum Mechanics*”³ (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).

Infatti, per imitazione della quantizzazione data 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 avrebbero 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 inventate di sana pianta, pur essendo certamente in qualche modo geniali gli erano comunque state servite sul piatto, quasi pronte per l'uso, dalla geniale rielaborazione dei puri dati empirici sulle righe spettrali, compiuta a Balmer, Rydberg e Ritz.

Le due vie di uscita dalla crisi mediante l'eliminazione delle orbite: quella del circolo di Göttingen–Kopenhagen–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 (Heisenberg, Born e Jordan), esteso a Cambridge (Dirac) con il cuore a Kopenhagen (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 alla idea (concepita a partire da una intuizione di de Broglie, fatta conoscere da Einstein nel suo primo lavoro sulla statistica di Bose–Einstein⁴) di estendere la meccanica di una particella ad una meccanica ondulatoria, per analogia con l'estensione dell'ottica geometrica all'ottica ondulatoria. Proprio

³In W. Heisenberg, *Encounters with Einstein*, Princeton U.P. 1989.

⁴Si veda l'articolo di Schrödinger del 1925 sulla statistica di Bose–Einstein.

per questa facilità, molti 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.

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,⁶ Vienna, Berlino, Copenhagen, con gruppi di persone che discutevano animatamente⁷, 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", e Heisenberg ricorda (pag. 45) "*I wanted, rather, to trust entirely on the half-empirical rules for the multiplication of amplitude series*" (regola di somma di Thomas e Kuhn). Heisenberg stesso aveva già cercato per ben due volte di dare una regola di quantizzazione più appropriata di quelle di Bohr-Sommerfeld⁸ (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 dice⁹

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

⁶Nella prefazione al loro libro *Elementare Quantenmechanik*, Berlino 1930, Born e Jordan parlano del *Göttinger Kreis* (Circolo di Göttinga).

⁷Bellissima 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, Northeim. Si veda W. Heisenberg, *Encounters with Einstein*, Princeton U.P. 1989, pag. 37

⁸Ad 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*.

⁹W. Heisenberg, Pauli Memorial Volume, pag 42

“*es mir wie eine Erleuchtung kam*” (mi venne come una illuminazione) e riuscì nel 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, 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 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.*¹⁰ *But he sent it for publication*¹¹ *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*

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}, \quad (7.0.1)$$

by means of which the whole mathematical scheme could be made clear.” (qui e nel seguito, la matrice identità $\mathbb{1}$, che dovrebbe figurare a destra della (7.0.1), verrà

¹⁰Cioè, 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, $\oint pdq$ lungo un'orbita. Heisenberg dà una prescrizione di quantizzazione che evita questo riferimento ad una orbita.

¹¹Il 29 luglio.

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.¹² 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 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 other elements?" E allora Born capisce che gli elementi fuori diagonale debbono essere nulli, e dice "I wrote the strange equation $pq - qp = \hbar/(2\pi i)$."

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". Partendo da una strana intuizione di de Broglie, secondo la quale a ogni particella dovesse in qualche modo accompagnarsi un'onda (cosa che in effetti successivamente – nel 1926 – fu osservata da Davisson

¹²Dirac, Heisenberg, Pauli e Fermi, costituiscono il quartetto dei moschettieri della classe 1901-1902.

e Germer nella diffrazione di elettroni da parte di cristalli). 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 dell'atomo di idrogeno (già determinati da Bohr con il suo metodo). Il fatto nuovo era che i numeri interi, $1, 2 \dots$, 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 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)¹³. 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

¹³Questo fatto è ben testimoniato nella raccolta delle lettere tra Born e Einstein.

caso di una sola particella) nello spazio fisico,¹⁴ il quale è invece completamente assente nell'approccio iniziale di Heisenberg, Born e Jordan (metodo delle matrici).

Schema della seconda parte

In questa seconda parte daremo dapprima un richiamo sulla teoria microscopica della dispersione della luce prima di Rutherford, poi illustreremo rapidamente il contributo di Bohr successivo alla crisi indotta dalla scoperta di Rutherford. Poi verremo al contributo del circolo di Göttingen–Cambridge, e successivamente a quello di Schrödinger. Un altro capitolo sarà dedicato ad illustrare la cosiddetta interpretazione ortodossa.

Verremo infine alla ricerca attuale riguardante il problema fisico centrale di questa seconda parte, quello delle righe spettrali. Anzitutto richiameremo alcuni elementi di elettromagnetismo, con particolare riguardo al problema dell'irraggiamento trattato con il classico metodo della cosiddetta forza di reazione di radiazione, e i problemi concettuali che essa comporta. Illustreremo anche il ruolo che svolge a tale proposito la cosiddetta identità di Wheeler e Feynman (proposta nel 1945), dandone anche una dimostrazione in un esempio particolarmente semplice. In particolare metteremo in luce come sia proprio tale identità il nuovo elemento che permette di superare la crisi della instabilità dell'atomo di Rutherford, quando ci si riferisca a un modello macroscopico, formato da un numero di atomi o molecole dell'ordine del numero di Avogadro. Ricordiamo a questo proposito che quello che si osserva nel fenomeno delle righe spettrali non riguarda un singolo atomo, ma l'emissione o l'assorbimento di radiazione da parte di un sistema macroscopico. Infine illustreremo il procedimento di Kubo che permette di formulare su basi microscopiche la teoria classica della dispersione della luce, in particolare calcolare l'indice di rifrazione, e quindi le linee di assorbimento o di emissione, di un sistema macroscopico. Illustreremo anche dei risultati ottenuti recentemente con il procedimento di Kubo, che, attraverso soluzioni numeriche delle equazioni di Newton, permettono di riprodurre in maniera sorprendentemente buona le curve di dispersione (indice di rifrazione in funzione della frequenza) per un cristallo ionico.

¹⁴Questo aspetto viene lasciato cadere quando si passa a un sistema di più particelle, in cui la funzione d'onda di Schrödinger 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.

Capitolo 8

La teoria microscopica della dispersione della luce, prima di Rutherford

Capitolo 9

Dopo Rutherford: Bohr, la vecchia meccanica quantistica e il principio di corrispondenza

9.1 Introduzione

Per comprendere come è stata fondata la meccanica quantistica con il procedimento di Heisenberg, perfezionato da Born, Jordan e Dirac, dovremo familiarizzarci con i seguenti fatti:

1. Quella che Heisenberg chiama la “cinematica”, ovvero come un sistema venga descritto da tabelle (che diventeranno poi matrici) relative alle diverse grandezze fisiche (paragrafo 1 del lavoro di Heisenberg)
2. Come Heisenberg formula la sua generalizzazione della regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld; si tratta dunque di “spiegare” la sua illuminazione (paragrafo 2 del lavoro di Heisenberg).
3. Come questa regola o condizione sia sostanzialmente equivalente al richiedere che valga la regola di commutazione $pq - qp = -i\hbar$. È questo il contributo di Born-Jordan e di Dirac.

Vedremo inoltre come Heisenberg formula la dinamica, in una maniera che risulta già quasi implicita nella sua formulazione della cinematica.

Tuttavia, prima di passare alla lettura dell’articolo di Heisenberg, sarà utile illustrare rapidamente il procedimento di Bohr, e particolarmente il suo principio di corrispondenza. Saremo allora in grado di comprendere in quale modo Heisenberg abbia introdotto la sua “riformulazione” (o generalizzazione) del procedimento di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld, che subito dopo divenne, nelle mani di Born Jordan e di Dirac, la regola di quantizzazione $pq - qp = -i\hbar$. La discussione di questi problemi ci condurrà spontaneamente ad esporre alcuni semplici richiami “tecnici” sulle variabili azione angolo.

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.

Tutti sappiamo che i modelli atomici furono rivoluzionati a seguito delle ricerche di Rutherford (1911), che misero in luce come l'atomo (avente dimensioni dell'ordine di 10^{-8} cm), sia costituito da un nucleo centrale (con raggio dell'ordine di 10^{-13} cm, circa centomila volte più piccole di quelle dell'atomo) avente carica positiva Z (numero atomico), dovuta a Z protoni e contenente in generale anche dei neutroni (scoperti in effetti nel 1932). Attorno al nucleo ruotano Z elettroni (il cui raggio può addirittura pensarsi nullo), in maniera simile a quello che avviene nel caso dei pianeti orbitanti attorno al Sole.

Naturalmente nell'atomo si hanno forze coulombiane anziché gravitazionali, e questo comporta una grande differenza, dovuta al fatto che le forze gravitazionali sono proporzionali al prodotto delle masse, mentre quelle coulombiane sono proporzionali al prodotto delle cariche. Ora, elettroni e protoni hanno la stessa carica, mentre ad esempio la massa di Giove è circa un millesimo di quella del Sole. La conseguenza è che nel caso gravitazionale le forze mutue tra i pianeti possono essere considerate come delle piccole perturbazioni rispetto alla forze dovute al Sole (e proprio per questo venne inventata, fino dai tempi di Newton e di Lagrange, la *teoria delle perturbazioni*), mentre nel caso atomico le forze mutue tra elettroni sono dello stesso ordine di grandezza di quelle dovute al nucleo. Si pensi tipicamente al caso dell'atomo di Elio, con due elettroni ($Z = 2$). Vedremo sotto la grande rilevanza di questo fatto.

Questa rivoluzione di Rutherford introdusse però dei gravissimi problemi di principio, legati all'irraggiamento che secondo l'elettromagnetismo classico dovrebbe prodursi a seguito dei movimenti (necessariamente accelerati) degli elettroni che girano (*revolve*) attorno al nucleo. Ricordiamo infatti che la grande scoperta di Maxwell era stata appunto che delle correnti variabili nel tempo producono irraggiamento, il tipico e più semplice esempio essendo quello di una corrente hertziana (una carica oscillante come in una antenna), che aveva in effetti portato alla produzione concreta di onde elettromagnetiche, e doveva condurre poi alla radio, alla televisione, Il punto cruciale è la formula di Larmor, secondo la quale ogni carica in moto irraggia una potenza (energia per unità di tempo) P proporzionale al quadrato della sua accelerazione,

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} a^2 .$$

Inoltre, se la carica compie un moto $q(t)$ periodico di periodo T che non sia un semplice moto sinusoidale (oscillatore armonico, o orbite circolari uniformi), vengono irraggiate sia la frequenza fondamentale $\omega = 2\pi/T$, sia tutte le armoniche (i sopraton) di frequenza $k\omega$ (con k intero positivo) contenute nello sviluppo di Fourier della funzione $q(t)$.

Ora, prima di Rutherford questa proprietà non comportava alcun problema di principio. Infatti, in relazione a ciascuna delle frequenze osservate nello “spettro” di una sostanza, si introduceva in maniera fenomenologica un grado di libertà “interno” descrivente un oscillatore armonico caratterizzato da quella frequenza. Il primo caso, risalente ai tempi di Maxwell, è quello relativo alla dispersione anomala,¹ ma poi vi fu tutta la fenomenologia relativa alla spettroscopia, con le righe di assorbimento ed emissione caratteristiche di ogni sostanza. Dunque si assumeva che in ogni sostanza vi fossero delle cariche che potevano eseguire dei movimenti di tipo elastico – si pensi a molle descritte da oscillatori lineari, come degli oscillatori hertziani – proprio caratterizzati da quelle frequenze, sicché il modello era proprio costruito in maniera da soddisfare alle caratteristiche classiche dell’elettromagnetismo (si ricordi che per un oscillatore lineare non si presentano armoniche della fondamentale). In particolare, in corrispondenza degli stati di equilibrio di tali oscillatori non si aveva alcun irraggiamento, e l’irraggiamento si produceva soltanto sotto l’azione stimolatrice di un campo esterno.

Tale concezione non venne sostanzialmente modificata quando, a partire dal 1904, venne 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.²

Ma dopo l’introduzione del modello planetario di Rutherford nel 1911 la situazione cambiò completamente. Anzitutto perché ogni elettrone, avendo un moto necessariamente accelerato, dovrebbe comunque perdere energia per irraggiamento e quindi cadere sul nucleo (*problema della instabilità dell’atomo*).^{3,4} Inoltre, anche se si trascura l’irraggiamento che porta alla caduta e si considera il moto periodico come se fosse periodico, verrebbero irraggiate sia la frequenza fondamentale sia tutte le armoniche superiori, mentre le righe spettrali osservate non presentano tale caratteristica: quando si osservano delle righe, in generale non si osservano le loro armoniche. Inoltre, fin dal 1908 era stato formulato il cosiddetto principio di combinazione di Rydberg–Ritz,⁵ 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

¹Si veda E. Whittaker, *A history of the theories of ether and electricity*.

²J.J. Thomson, *Phil. Mag.* **23**, 456 (1912).

³Nel secondo volume di Landau–Lifshitz, questo è lasciato come un esercizio per il lettore, il risultato essendo che l’elettrone cadrebbe in circa 10^{-8} secondi.

⁴In 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 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).

⁵W. Ritz, *Phys. Zeitschr.* **9**, 521 (1908).

elettromagnetismo. Questo punto svolge un ruolo cruciale per il procedimento di Heisenberg, e lo illustreremo in dettaglio più sotto.

Di fronte a queste difficoltà, Bohr (1913) introdusse le sue regole, che ben conosciamo.⁶ 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 (a meno del fattore h), 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*”⁷ 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*.

Sul problema della stabilità dell'atomo. In effetti, il problema della stabilità dell'atomo o della molecola è alquanto complesso. Ad esempio, è vero che Landau nel suo manuale dice che classicamente nell'atomo di idrogeno l'elettrone emetterebbe energia e cadrebbe sul nucleo in circa 10^{-8} secondi. Ma poi dice anche che un sistema macroscopico di cariche, neutro, ha dipolo nullo, e quindi non irraggia. Come accenneremo più avanti, è possibile dimostrare, come corollario della identità di Wheeler e Feynman (che a sua volta è, almeno per un sistema infinito, un teorema) che un sistema macroscopico isolato non irraggia. Il problema è semmai, come per la prima volta osservato da Nicholson in un lavoro ben noto a Bohr, che in un atomo a più elettroni si ha una instabilità per la quale tutti gli elettroni tranne uno sfuggono all'infinito. Questa instabilità è dovuta alla mutua repulsione tra gli elettroni, congiunta al fatto che l'energia potenziale di un elettrone dovuta al nucleo diverge a $-\infty$ quando l'elettrone si avvicina al nucleo. Tale instabilità può essere “curata” eliminando per decreto i corrispondenti dati iniziali, mediante la nota prescrizione “nonrunaway” introdotta da Dirac nel 1938, che discuteremo più avanti.⁸

⁶N. Bohr, *Phil. Mag.*, **26**, V, 151, July 1913; in: N. Bohr, *Collected Papers*, North Holland (Amsterdam, 1981), Vol. 2, pg. 161.

⁷Così la chiamava Weyl.

⁸Si veda G. Camelio, A. Carati, L. Galgani, *Classical Helium atom with radiation reaction*, *Chaos* **22**, 023111 (2012); DOI:10.1063/1.4703945.

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 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 povero 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.⁹

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.¹⁰ 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 Angstrom¹¹ rispettivamente come (in unità Angstrom, pari a 10^{-8} cm – oggi si dice piuttosto pari a 0.1 nm)

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

⁹Per lo spettro dell'idrogeno si può vedere G.W. Series, *Spectrum of atomic Hydrogen*, Oxford U.P. (Oxford, 1957).

¹⁰Si 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.

¹¹Si veda A. Pais, *Inward bound*, Clarendon Press (Oxford, 1981), pag. 167, 171.

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 d'onda fondamentale. Ed infatti già nel 1871, seguendo questa idea, Stoney 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

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

dove

$$R = 2^2/\lambda_\infty.$$

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,

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

Dunque Rydberg trovò 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. Più in generale, per i diversi elementi si trova che le righe sono espresse nella forma

$$\nu = \nu_{mn} = \frac{Rc}{(m+a)^2} - \frac{Rc}{(n+b)^2}.$$

dove a, b sono costanti caratteristiche dei vari elementi.

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 Heisenberg (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 values¹² E_1, E_2, \dots*

¹²Heisenberg 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 .

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 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 Rydberg-Ritz dal quale le frequenze appaiono costituire un *two-dimensional array*, cioè *una tabella*, e segue inoltre che le singole frequenze appaiono come differenze di due termini. 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). 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 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 $H = H(I)$ intermini 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

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

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 fondamentale 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 1911 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 ha¹³

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

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.¹⁴ 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).

¹³Si 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.

¹⁴Più in generale si constata immediatamente che il prodotto $p q = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} q$ ha le dimensioni di una azione. In particolare, se q è un angolo, adimensionale, allora p è una azione.

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 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 di scattering dell'elettrone ad esempio nell'atomo di idrogeno (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.¹⁵

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

¹⁵Inoltre, 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.

crescono linearmente, $\varphi(t) = -\omega t + \varphi_0$, avendo frequenza (o meglio insieme di frequenze) $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_n)$ costante, data da

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

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).¹⁶ 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

¹⁶Come 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).

(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).

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 irradiata 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 , $n-1$.¹⁷ 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

¹⁷Tra 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".

più generale¹⁸

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

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

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

Più in generale, per una qualunque funzione $f(I)$ delle azioni, Born propose la regola di quantizzazione¹⁹

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

Nelle parole di Born (1924, lavoro 7 dell’edizione di van der Waerden, pag. 191)²⁰, “*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.²¹

¹⁸Si ha infatti

$$E_n \simeq E_{n-k} + k\hbar \frac{\partial H}{\partial I}.$$

¹⁹Questa 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).

²⁰Vedi anche Kramers, pag 200 di van der Waerden.

²¹In 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 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*

Spieghiamo ora in quale senso nel suo lavoro del 1924 Born si proponeva di costruire 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 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).

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.”

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.²² 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 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 (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, seguendo Born, generalizza la regola di corrispondenza di Bohr sulle frequenze, assumendo

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

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

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

La prima regola 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*

²²A 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.

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:

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

in the region of large quantum numbers". La (9.4.3) é ripresa dal lavoro di Born del 1924, con una particolare enfasi data da Heisenberg al doversi concentrare sulle tabelle. 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 $\omega_{n,n-k}$. Naturalmente, 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} perché classicamente la corrispondente quantità $|q_k(n)|^2$ era nota essere proporzionale all'intensità relativa alla frequenza $k\omega(n)$.

L'esempio del momento di dipolo elettrico

Come esempio di applicazione del principio di corrispondenza, riportiamo il caso considerato da Born, nel suo lavoro del 1924 (lavoro 7 dell'edizione di van der Waerden). In quel lavoro, nell'ambito della teoria della dispersione,²³ viene calcolata, con il metodo delle perturbazioni al primo ordine, la formula classica per il momento di dipolo indotto da un'onda monocromatica esterna. Si tratta della formula (24) di pag 188 dell'edizione di van der Waerden, in cui al primo ordine il momento M è dato da²⁴

$$M^{(1)} = -2e^2 E \cos \omega t \sum_{k>0} k \frac{\partial}{\partial I} \frac{|q_k|^2 k \omega}{(k\omega)^2 - \omega^2}.$$

Ma poi Born scrive anche la corrispondente formula quantizzata secondo la prescrizione che abbiamo appunto attribuito a lui, ovvero²⁵

$$M^{(1)} = -2E \cos \omega t \sum \left[\frac{\Gamma_{n+k,n} \omega_{n+k,n}}{\omega_{n+k,n}^2 - \omega^2} - \frac{\Gamma_{n,n-k} \omega_{n,n-k}}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega^2} \right]$$

dove le quantità Γ sono le intensità, moduli al quadrato delle ampiezze, mentre le ampiezze stesse non figurano esplicitamente. Infatti Born aveva esplicitamente dato la prescrizione: "Evidently, it is only the quadratic expressions

$$\Gamma_k = |q_k|^2 = q_k q_{-k}$$

²³Una 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*.

²⁴Il momento M viene 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.

²⁵Si noti che qui il segno delle frequenze che appare nel primo termine a destra è corretto.

which have a quantum mechanical meaning” !! Invece, un punto cruciale nel procedimento di Heisenberg, in cui questi veramente superò Born, consistette nel comprendere che erano le ampiezze complesse q_{mn} (relative alle righe $\omega_{m,n}$) che dovevano essere quantizzate, e non le intensità $\Gamma_{mn} = |q_{mn}|^2$.

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 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, viene detto *“The physical reasoning which led Heisenberg to this development has been 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 ...”*.

Capitolo 10

Heisenberg, 29 luglio 1925

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,¹), 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 (opportunitamente reinterpretata). Il problema è essenzialmente cinematico: come rappresentare il movimento di qualcosa (l'elettrone) 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 rilevanti 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 già è noto in ottica. Si tenga presente che si ammetteva che le intensità fossero proporzionali alle “probabilità di transizione” introdotte nel 1917 da Einstein.²

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 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 ed m che individuano un livello dell'atomo di idrogeno), e si ha

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

¹Si veda Heisenberg, *Encounters with Einstein*.

²Questo costituiva il contributo fondamentale dato da Einstein, 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 .

Questo è equivalente a dire che ogni frequenza spettrale (la frequenza osservata) è esprimibile come la 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 $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$).³ 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), mentre dall'altra doveva ammettere, contro l'elettromagnetismo classico, che l'irraggiamento si producesse durante un processo, "il salto quantico", che classicamente non si poteva descrivere. Dunque Heisenberg rinuncia ideologicamente a parlare delle orbite corrispondenti a tali stati 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} (esattamente come si faceva 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), 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?

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. 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".

³Questo 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.

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 – il suo spostamento dal centro –, e compie il salto di considerare la corrispondente “tabella” dipendente dal tempo $q_{mn}(t)$ come “rappresentativa” (questa è la parola che egli usa) del movimento $q(t)$ dell'elettrone.⁴ 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,⁵ egli ammette che ogni elemento della tabella abbia un corrispondente fattore temporale relativo proprio alla corrispondente frequenza spettrale ω_{mn} (qui vi è il mescolamento di meccanica ed elettromagnetismo), ovvero un fattore della forma $\exp(i\omega_{mn}t)$, e scrive dunque

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

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.

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” $\varphi(t) = ik\omega t$, 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 ?⁶ La risposta proviene dal richiedere che l'elemento (mn) di ogni osservabile, in particolare di q^2 , debba avere la medesima evoluzione temporale che ha l'analogo elemento della tabella corrispondente a q . Ovvero, per entrambi la fase sia $i\omega_{m,n}t$.⁷ D'altra parte dal principio di Rydberg–Ritz il

⁴Si 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 .

⁵Questo passaggio è cruciale, perchè 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 pienamente solo nei lavori successivi di Born–Jordan e di Dirac.

⁶Una ragione era senz'altro che egli voleva studiare il problema dell'oscillatore anarmonico, con equazione del tipo $\ddot{q} + \omega_0^2 q + \lambda q^2 = 0$.

⁷Heisenberg non spiega esplicitamente la ragione di questa scelta, ma in effetti essa appare abbastanza chiara. Infatti, lo spettro, l'insieme delle righe, è una proprietà del sistema considerato, o

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

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

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 $q_{mn}(t)$. Questo fatto va d'accordo con l'intuizione fondamentale di Heisenberg, ovvero che gli "oscillatori virtuali" aventi le frequenze spettrali ω_{mn} "sperimentali" siano una proprietà globale del sistema atomi più campo elettromagnetico, e quindi significativa per ogni osservabile.

Dunque la tabella q_{mn} è diventata una matrice rappresentante la grandezza q (e pertanto implicitamente un operatore riferito ad una base – si veda più avanti), 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 si avrà in generale $AB - BA \neq 0$. 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).

Nota critica. Dalle righe spettrali (fenomeno macroscopico) all'atomo singolo quantizzato. Heisenberg dunque vuole considerare soltanto quantità osservabili, le righe spettrali, eliminando le orbite, gli elettroni. E poiché le righe sono associate alla polarizzazione (che per una carica singola è data dallo spostamento della carica moltiplicato per il valore della carica) egli "rappresenta" la riga spettrale mediante una quantità meccanica, la posizione della carica q , riguardata come una matrice i cui elementi hanno indici che fanno riferimento alle frequenze – si ricordi la regola di Ritz – delle righe spettrali. Qui è il passaggio dal campo elettromagnetico alla meccanica: la posizione diventa una matrice, un operatore. Tuttavia, le righe sono un fenomeno macroscopico, dovuto alla polarizzazione macroscopica, somma delle polarizzazioni dei costituenti elementari

meglio del campo irraggiato dal sistema. Ma il campo irraggiato è soluzione delle equazioni di Maxwell dovuto alla corrispondente corrente, lontano dalla posizione della sorgente. Mediante uno sviluppo in multipoli si avrà allora (si pensi per semplicità anche al caso di una sorgente che sia una sola carica) un contributo proporzionale allo spostamento q (contributo di dipolo), poi uno proporzionale a q^2 (quadrupolo) e così via. Ora le frequenze osservate sono dovute alla corrente (indipendentemente dallo sviluppo matematico in multipoli), e quindi tutti i termini dello sviluppo contribuiranno con le medesime frequenze, eventualmente alcuni con qualche coefficiente nullo (regole di selezione).

in un volumetto macroscopico⁸, mentre la radiazione emessa da un singolo costituente è impercettibile. Invece, nelle applicazioni ingenuie della meccanica quantistica potrebbe sembrare che questa polarizzazione macroscopica venga "rappresentata" attraverso una quantità meccanica che dovrebbe corrispondere alla posizione x di un singolo costituente, posizione che ora diventa una matrice, un operatore.⁹ In effetti, anche in meccanica quantistica, per ottenere le righe corrette non basta quantizzare un singolo costituente, ma bisogna tenere conto dell'influenza degli altri e compiere delle medie statistiche. Si veda il libro di van Vleck.

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

A questo punto può forse convenire, per un migliore orientamento del lettore, rinunciare almeno per un momento ad una esposizione storica dettagliata in tutti i particolari, e 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). 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.

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).

Inoltre implicitamente Heisenberg sta anche prendendo come base gli autovettori dell'energia, definiti da

$$H u_n = E_n u_n ,$$

sicché ad esempio l'operatore q è rappresentato dalla matrice

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

dove (\cdot, \cdot) denota il prodotto scalare (per semplicità di notazione, qui e nel seguito stiamo ammettendo che le osservabili abbiano solo spettro discreto),

⁸È proprio in questo modo che abbiamo recentemente calcolato le righe del LiF.

⁹Questo fatto noi lo leggiamo al modo di Einstein, come analogo della quantizzazione dell'oscillatore armonico alla luce del teorema di Poincaré. Si ha che fare con un sistema macroscopico di un numero enorme N di costituenti. Se per semplicità di descrizione si assume che le energie dei singoli costituenti siano variabili casuali indipendenti ed identicamente distribuite, allora tutto va *come se* si avesse a che fare con la replica di un singolo costituente quantizzato.

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 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 rispetto 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

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

10.2 La “regola di somma” di Heisenberg come legge di quantizzazione per sistemi generici. Estensione di Born e Jordan alla familiare regola di quantizzazione $[p, q] = -i\hbar$.

Resta ora il problema di come si possano calcolare gli autovalori delle osservabili, e soprattutto di come possano venire definite le matrici che le rappresentano. La

soluzione è fornita dalla nuova regola di quantizzazione, che 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_0)

$$\hbar = 2m_0 \sum_{k=0}^{+\infty} \{ |q_{n+k,n}|^2 \omega_{n+k,n} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \}, \quad (10.2.1)$$

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

$$q p - p q = i \hbar. \quad (10.2.2)$$

Si noti che in tali formule viene persa ogni traccia delle variabili angolo azione che entravano nel procedimento di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld ed esistono solo per i sistemi integrabili (confinati), che sono eccezionali. Infatti la condizione di quantizzazione di Heisenberg coinvolge variabili canoniche p e q arbitrarie, senza più fare alcun riferimento all'azione I , che è completamente scomparsa dalla nuova formula.

Il modo in cui Heisenberg pervenne alla formulazione della sua regola, verrà illustrato qui sotto.

Nel prossimo capitolo mostreremo poi come questa prescrizione non solo permette di determinare ad esempio la quantizzazione dell'energia, ma anche svolge un ruolo cinematico generale nel determinare la espressione esplicita delle "matrici" rappresentanti ogni osservabile, a partire dalle stesse osservabili q , p . Questo fatto naturalmente è noto a tutti, ed è spiegato in ogni manuale. In quel capitolo mostreremo anche un fatto apparentemente non molto sottolineato nei manuali. Si tratta dell'uso che Heisenberg fece della sua regola di quantizzazione nel suo articolo (subito seguito da Born e Jordan), per mostrare che la regola di quantizzazione, proprio selezionando i pochissimi elementi di matrice non nulli delle osservabili q e p , risolve un *problema di compatibilità nella dinamica*. Infatti il secondo paragrafo del lavoro di Heisenberg, in cui viene formulata la regola di quantizzazione, è dedicato proprio alla dinamica, tanto che inizia con le parole: "*After these considerations which were concerned with the kinematics of quantum theory, we turn our attention to the dynamical problem*". Il problema consisteva nel conciliare l'ipotesi che Heisenberg aveva fatto nel primo paragrafo, ovvero che l'evoluzione temporale $q(t)$ soddisfacesse il requisito di Bohr (ogni elemento di matrice evolve con una sua fase $i\omega_{mn}t$), con l'altra ipotesi che Heisenberg introduce nel secondo paragrafo, ovvero che la matrice q evolva secondo l'equazione di Newton classica $\ddot{q} + f(q) = 0$ (eq. (11), pag. 266), ad esempio $\ddot{q} = -\omega^2 q$ nel caso dell'oscillatore armonico (sicché ogni elemento di matrice deve evolvere con la fase $i\omega t$, anziché con la fase $i\omega_{mn}t$).

La regola di Heisenberg ottenuta attraverso le formule note nella teoria della dispersione

Nel secondo paragrafo del suo lavoro, Heisenberg formula la sua regola di quantizzazione seguendo un procedimento euristico induttivo, e subito dopo illustra

come essa avrebbe potuto essere ottenuta sulla base delle formule già note in cui il principio di corrispondenza veniva applicato alla teoria classica della dispersione. Qui scegliamo una esposizione inversa, che mette in luce come “la cosa fosse nell’aria”.

Alcuni richiami sulla teoria microscopica della dispersione verranno dati più avanti.¹⁰ Qui basta tenere presente che, come già ricordato, la quantità di interesse è il momento elettrico $-eq$ dell’elettrone, che Heisenberg denota con M . A pag 269 della edizione di van der Waerden (subito dopo avere stabilito la formula di quantizzazione), Heisenberg ricorda che, per il momento elettrico indotto da un’onda della forma $E \cos \omega t$ (scriviamo ω invece di $2\pi\nu$, \hbar invece di $h/2\pi$, q invece di a , infine k invece di α) Kramers, operando sulle formule perturbative classiche mediante le regole di corrispondenza estese al modo di Born, aveva trovato l’espressione, che abbiamo visto essere già stata data essenzialmente da Born, ovvero¹¹

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

Heisenberg considera allora il 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*”. Allora egli osserva che in tale limite la formula si riduce alla

$$M = -e^2 \frac{2E \cos \omega t}{\omega^2 \hbar} \sum_{k=0}^{+\infty} \left[|q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \right]. \quad (10.2.4)$$

D’altra parte, fin dai tempi della teoria classica della dispersione di fine ’800 era noto che per una particella libera il momento indotto è dato da¹²

$$M = - \frac{e^2 E \cos \omega t}{m_0 \omega^2}, \quad (10.2.5)$$

¹⁰Si 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, oltre al classico libro di J.H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities* Oxford U.P. (Oxford, 1932). J.H. Van Vleck, D.L. Huber, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 939 (1977). I lavori di Van Vleck sono molto interessanti per comprendere la rilevanza della regola di somma. Questo articolo è in qualche modo commovente. Egli aveva contribuito allo sviluppo della meccanica quantistica con un importante lavoro del 1924 (che figura tra i poche articoli riportati da van der Waerden), 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.

¹¹Si 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.

¹²Si veda ad esempio Heitler.

e quindi Heisenberg osserva che questa formula coincide con la formula limite (10.2.4) 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. Una argomentazione equivalente era già stata data nel maggio del 1925 da Kuhn (e poi da Thomas).¹³ Anche Born e Jordan, quando nel loro libro introducono la regola di quantizzazione di Heisenberg, sottolineano questo fatto, dicendo (pag. 85) “Questa è essenzialmente la formula di somma (*Summensatz*) che Thomas e Kuhn avevano trovato alla base della loro relazione con la teoria della dispersione”.

L'invenzione di Heisenberg

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 $p = m_0\dot{q}$ (denotiamo qui con m_0 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

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} p \dot{q} dt = \frac{m_0}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{q}^2 dt$$

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

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

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 $\omega(n)$,

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

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 $q_k q_{-k} = |q_k|^2$)

$$I_n = m_0 \omega(n) \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k^2 |q_k(n)|^2 . \quad (10.2.6)$$

A questo punto Heisenberg compie il suo salto. Egli considera la definizione dell'azione $I = (1/2\pi) \oint p dq$ e la si 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 dunque¹⁴

$$1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial I} \oint p dq = m_0 \frac{\partial}{\partial I} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \omega(I) |q_k(I)|^2 k^2 ,$$

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

$$1 = m_0 \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k \frac{\partial}{\partial I} [k \omega(n) |q_k(n)|^2] \quad (10.2.7)$$

(si tratta proprio della (10.2.9) 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

$$\hbar = 2m_0 \sum_{k=0}^{+\infty} \{ |q_{n+k, n}|^2 \omega_{n+k, n} - |q_{n, n-k}|^2 \omega_{n, n-k} \} .$$

¹⁴NOTA PER GLI AUTORI. Su questo punto è interessante il commento do G. Luvig, nella sua introduzione alla raccolta dei lavori di Schrödinger. RIVEDERLO.

che costituisce la “regola di quantizzazione di Heisenberg”.¹⁵ ¹⁶ Si noti che la somma è estesa ora solo ai k nonnegativi. In effetti ogni termine della somma è simmetrico rispetto allo scambio $k \rightarrow -k$ sicché ci si può restringere ai soli k nonnegativi, pur di moltiplicare per il fattore 2.¹⁷

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 $n\hbar$ [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 multiples¹⁸ of h . Instead of [uguagliare ad $n\hbar$ la grandezza (10.2.6) 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 –*

$$\frac{d}{dn} n\hbar = \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dn} \oint m_0 |\dot{q}|^2 dt \quad (10.2.8)$$

that is [formula (15) di Heisenberg]

$$\hbar = m \sum_{k=-\infty}^{+\infty} k \frac{d}{dn} (k\omega(n) |q_k(n)|^2). \quad (10.2.9)$$

... We have to admit that only equation (10.2.9) has a simple quantum-theoretical **reformulation**¹⁹ which is related to Kramer's dispersion theory:

$$\hbar = 2m \sum_{k=0}^{+\infty} \{ |q_{n,n+k}|^2 \omega_{n,n+k} - |q_{n,n-k}|^2 \omega_{n,n-k} \}. \quad (10.2.10)$$

»

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

¹⁵NOTA PER GLI AUTORI: nella formula data da Heisenberg sopra la sua formula 20, non si capisce un fattore 1/4.

¹⁶NOTA 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 h (ad esempio, in rappresentazione di Schrödinger p è proporzionale ad h).

¹⁷A 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.

¹⁸Presumibilmente, Heisenberg si riferisce al fatto, che abbiamo già messo in luce, che nel teorema di corrispondenza per le frequenze si ha

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

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.

¹⁹Infatti il titolo del lavoro di Heisenberg è “Über quantentheoretische Umdeutung kinematiker und mechanischer Beziehungen”, ovvero “Quantum Theoretical **Re-Interpretation** of kinematical and mechanical relations.

il fattore con il modulo al quadrato non si ha differenza, perché per la hermiticità della matrice si ha

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

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 quantizzazione nella fondamentale forma di Born e Jordan, che fissa il commutatore di p e q .²⁰

Poco più sotto Heisenberg osserva che questa sua regola di quantizzazione, insieme con l'equazione di moto $\dot{q} + f(q) = 0$ (su questo ritorneremo più avanti), "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.

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

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 $\omega = 2\pi\nu$)

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint pdq = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\omega/2\pi} pq dt$$

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

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

²⁰Si 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

[usiamo l'indice k in luogo del loro indice τ] be transformed into [come Heisenberg, derivano rispetto ad I la definizione di I]²¹

$$1 = i \sum_k k \frac{\partial}{\partial I} [q_k(n) p_{-k}(n)] \quad (10.2.11)$$

.... The following expressions should correspond:²²

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} k \frac{\partial}{\partial I} (q_k(n) p_{-k}(n)) \quad \text{with} \quad \frac{1}{\hbar} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (q_{n+k,n} p_{n,n+k} - q_{n,n-k} p_{n-k,n}). \quad (10.2.12)$$

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 (10.2.11)*

$$\sum_k (p_{nk} q_{kn} - q_{nk} p_{kn}) = -i \hbar. \quad (10.2.13)$$

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 (10.2.13) has to be regarded as the appropriate generalization of this equation."

²¹Usando come Heisenberg

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

²²Si 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).

Ma il punto nuovo è che la (10.2.13) fornisce le infinite relazioni che costituiscono la parte diagonale, ovvero gli elementi (n, n) , della relazione matriciale

$$pq - qp = -i\hbar. \quad (10.2.14)$$

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 (10.2.14).

La regola di quantizzazione nella forma della regola di commutazione (10.2.14) viene data anche nel primo lavoro di Dirac.²³ 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 (10.2.14), Born e Jordan osservano subito *“Incidentally one sees from (10.2.13) that the diagonal sum [la traccia] $\text{Tr}(pq)$ necessarily becomes infinite. For otherwise one would have $\text{Tr}(pq) - \text{Tr}(qp) = 0$ ²⁴ ... whereas (10.2.13) 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 (10.2.14) 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 (10.2.14) 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).²⁵

²³Nelle 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.”

²⁴Infatti, nel caso finito-dimensionale, per due matrici A, B si ha

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

²⁵Infatti, 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

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 lavoro²⁶ del 1927 e poi nel suo libro.

10.3 Ruolo cinematico della legge di quantizzazione: determinazione degli autovalori delle osservabili, e delle loro rappresentazioni matriciali

Nel suo lavoro, al fine di determinare la dinamica, Heisenberg compie preliminarmente una applicazione della sua regola di quantizzazione calcolando 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

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.3.1)$$

se ω è la frequenza angolare dell'oscillatore. Egli osserva 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 1911–1912.²⁷

Il procedimento originale di Heisenberg è alquanto involuto, e non facile da seguirsi perché, tra l'altro, richiede di conoscere preliminarmente la teoria delle perturbazioni classiche secondo il metodo di Linstedt.²⁸ Ma il motivo principale

(10.2.14) 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.

²⁶J. 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 Neumann, *Über die Grundlagen der Quantenmechanik*, Math. Ann. 98, 1–30 (1927), Collected Works, Vo I. I, N. 7.

²⁷Tale 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 (10.3.1)). 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.

²⁸Heisenberg lo conosceva bene, perché come compito affidatogli da Born, nel gruppo dei giovani facenti parte del circolo di Göttingen, egli aveva ricevuto proprio quello di studiare i lavori matematici sulla teoria delle perturbazioni. Noi richiameremo il metodo di Linstedt in una appendice, dove anche illustreremo il procedimento originario seguito da Heisenberg.

per cui il procedimento di Heisenberg può essere considerato involuto è che esso mescola in maniera apparentemente essenziale l'impiego della regola di quantizzazione con l'impiego della dinamica. Questa osservazione vale anche per l'analogo procedimento seguito subito dopo da Born e Jordan. Conviene dunque preliminarmente sgombrarsi da ogni riferimento alla dinamica (che riprenderemo comunque nel prossimo paragrafo), e seguire il procedimento puramente cinematico, che fu introdotto subito dopo da Dirac per l'oscillatore armonico, e venne poi subito imitato per l'atomo di idrogeno da Pauli e indipendentemente da Dirac stesso.

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 η^\dagger l'operatore oggi comunemente denotato con a (operatore di distruzione). Inoltre, scriviamo direttamente l'Hamiltoniana nella forma²⁹

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

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 ,

²⁹A 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 .

definiti da³⁰

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(p - iq), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(p + iq) \quad (10.3.2)$$

(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, 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

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad (10.3.3)$$

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'hamiltoniana³¹

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (10.3.4)$$

dove si è introdotto l'operatore

$$N = a^\dagger a \quad (10.3.5)$$

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

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

³⁰Si 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 .

³¹Ovviamente si ha anche l'espressione simmetrica

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

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 ,

$$Nv = \lambda v .$$

Allora si trova subito che si ha anche

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

cioè $a^\dagger v$ ed av 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 $a^\dagger v$)

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

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.³² 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 (10.3.4), sicché gli autovalori E_n di H sono dati da

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega . \quad (10.3.6)$$

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 (10.3.6)". Dunque si pensa l'energia dello stato corrispondente all'autovalore n di N come costituita

³²Naturalmente, 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

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

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

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

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

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 sono³³ quelli $n+1, n$ della linea “sottodiagonale”, essendo dati da

$$a_{n-1, n} = (v_{n-1}, av_n) = \sqrt{n}. \quad (10.3.7)$$

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(10.3.2). Risulta che gli unici elementi nonnulli di q sono³⁴

$$q_{n+1, n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2}(n+1)}. \quad (10.3.8)$$

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 Schroedinger. 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

³³NOTA PER GLI AUTORI. Riportare la matrice ...

³⁴Se si scrive l’hamiltoniana nella più familiare forma $H = p^2/2m_0 + m_0\omega^2 q^2/2$, allora bisogna dividere il secondo membro per $\sqrt{m_0\omega}$.

angolare. Questo calcolo algebrico per gli autovalori dell'energia dell'atomo di idrogeno fu per la prima volta compiuto da Pauli (lavoro 16, penultimo, della raccolta di van der Waerden³⁵), 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).

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 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,³⁶ 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.

³⁵On the hydrogen spectrum from the standpoint of the new quantum mechanics, Zs. f. Phys. 36, 334-363 (1926). Si vedano anche le lezioni di Born al MIT, *Problems of Atomic Dynamics*, Lecture 18, pag. 113.

³⁶NOTA PER GLI AUTORI: spiegare

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 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.

10.4 Ruolo dinamico della legge di quantizzazione: compatibilità tra evoluzione di Heisenberg ed evoluzione "classica"

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 ora operatori, e come le loro espressioni concrete vengano poi determinate, ad esempio nella base degli autostati dell'hamiltoniana, 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 $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Equivalentemente, 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,

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

Dunque abbiamo già in mano quasi tutto quello che si trova nei manuali, a parte il passaggio alla descrizione di Schroedinger (che a posteriori – col senno di poi – risulta quasi banale) 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.

Un lettore che tenesse questo atteggiamento resterebbe però perplesso nel leggere il lavoro di Heisenberg (e il successivo di Born e Jordan) perché scoprirebbe che questi autori facevano svolgere alla regola di quantizzazione (che già abbiamo visto svolgere un ruolo cinematico nel determinare gli autovalori delle varie osservabili) anche un ruolo dinamico. Questo potrebbe apparire strano perché abbiamo detto che la dinamica era già stata fissata da Heisenberg nel primo paragrafo. La cosa si spiega constatando che Heisenberg imponeva alle osservabili che la loro evoluzione temporale soddisfacesse non soltanto la legge sopra ricordata, ma anche la legge di Newton. Ora avviene, come ben riassunto nelle parole di Weyl (pag. 95 del suo libro) che Born e Jordan, e Dirac, compresero, che *“le regole di commutazione $pq - qp = -i\hbar$ sono la condizione necessaria e sufficiente perché le equazioni dinamiche siano le equazioni di Newton”* (Weyl dice *“le equazioni di Hamilton”*; ma è sostanzialmente la stessa cosa). Si noti che nell'equazione di moto di Heisenberg entra la costante di Planck, mentre questa non entra affatto nell'equazione di Newton. Come possono dunque le due equazioni essere equivalenti? Vedremo che ciò avviene proprio perché si tratta di equazione di Newton per operatori, in cui gli autovalori degli operatori sono determinati attraverso le regole di commutazione, che contengono \hbar , proprio in modo tale che la costante $i\hbar$ si elimina.

Un esempio e un esercizio: la compatibilità nel caso dell'oscillatore anarmonico

Per comprendere il cuore del problema nella maniera più diretta e semplice possibile, cominciamo a considerare il caso dell'oscillatore armonico, come caso particolare dell'oscillatore anarmonico studiato da Heisenberg. Infatti, il paragrafo 3 dell'articolo di Heisenberg 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, coppia (q_0, \dot{q}_0) . 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

$$q_{mn}(t) = q_{mn} e^{i\omega_{mn} t}, \quad \text{dove} \quad \omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar. \quad (10.4.1)$$

Ora, come ben sappiamo, 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 (10.4.1) è equivalente al sistema

$$\dot{q} = \frac{1}{i\hbar}[q, H], \quad \dot{p} = \frac{1}{i\hbar}[p, H]. \quad (10.4.2)$$

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 (10.4.2), si vede che nelle equazioni di moto quantistiche di Heisenberg (evoluzione temporale secondo le frequenze spettrali di Bohr) anzitutto scompare la costante di Planck, e inoltre le equazioni di moto quantistiche (10.4.2) 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 nelle prossime pagine con il procedimento alla Weyl (in realtà, alla Dirac).³⁷

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

³⁷NOTA PER GLI AUTORI. RISCRIVERE QUESTA PARTE E COMPLETARE Scrivere la soluzione generale, e imporre che valga la regola di commutazione tra q, \dot{q} . Allora si trova che le costanti arbitrarie A, B , matrici, sono quella sopradiagonale e sottodiagonale. Quindi la $q(t)$ è somma di due matrici complesse coniugate, che dunque evolvono con ωt e $-\omega t$.

Complementi: il procedimento di Born nelle lezioni a Chicago

Riportiamo ora il procedimento seguito per l'oscillatore armonico da Born e Jordan, particolarmente nella forma in cui esso venne illustrato da Born stesso nelle sue lezioni al MIT nell'inverno 1925–1926 (Lecture 13). Esso mette 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.

Infatti le formule per i livelli energetici E_n e per gli elementi di matrice q_{mn} (e quindi per le probabilità di transizione $|q_{mn}|^2$) vengono dedotte da Born facendo uso, come Heisenberg, dell'equazione di moto classica

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0 \quad (10.4.3)$$

(che invece è completamente assente nel procedimento puramente cinematico di Dirac e in quello di Schroedinger), congiuntamente alla regola di quantizzazione. Se allora si assume che gli elementi di matrice dipendano dal tempo nella forma di Heisenberg

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

dove, come di consueto, $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, per sostituzione nella (10.4.3) si ottiene per ogni elemento q_{mn} l'equazione

$$(\omega_{mn}^2 - \omega^2) q_{mn} = 0. \quad (10.4.4)$$

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

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

Poiché tale relazione deve valere per ogni coppia m, n , si vede 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

PIU' IN GENERALE Le equazioni di Newton sono ancora nonlineari, ma vogliamo che siano anche lineari (intese come matrici). Cio' e' possibile perche' le condizioni di quantizzazione impongono un legame tra posizione iniziale e momento iniziale (che persiste a tutti i tempi) in modo tale che le soluzioni siano lineari (come matrici).

Questo fatto fu visto da Heisenberg in maniera perturbativa, Poi Born e Jordan lo videro in generale. Sembra che Heisenberg dica esplicitamente che nel suo modo (con la sua quantizzazione) sta limitando le soluzioni. Come se imitasse Bohr, che selezionava i dati iniziali quantizzando l'azione.

Il principio di Ehrenfest vale solo per le soluzioni quantistiche (lineari) nel senso delle matrici.

quelli della forma $q_{n-1,n}$ (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.³⁸

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 $p = m_0\dot{q}$ - denotiamo ancora con m_0 la massa della particella - tale relazione si scrive

$$\sum_k (\omega_{mk} - \omega_{kn})q_{mk}q_{kn} = -\frac{\hbar}{m_0}\delta_{mn}. \quad (10.4.5)$$

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 $\omega_{n,n+1} - \omega_{n+1,n} = -2\omega$ (come anche per i termini con $n - 1$ in luogo di $n + 1$), otteniamo infine

$$|q_{n+1,n}|^2 = |q_{n,n-1}|^2 + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_0\omega}. \quad (10.4.6)$$

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 (10.4.6) con $q_{0,-1} = 0$ si ottengono le quantità $|q_{n+1,n}|$, $n = 0, 1, 2, \dots$ nella forma

$$|q_{n+1,n}|^2 = (n + 1) \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_0\omega}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.4.7)$$

e infine gli elementi di matrice nonnulli

$$q_{n+1,n}(t) = \sqrt{(n + 1) \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_0\omega}} e^{i\omega t + \varphi_n}, \quad (10.4.8)$$

³⁸Come abbiamo visto, questo è il procedimento che venne in seguito usato da Dirac. Per ogni stato u si ha $(u, p^2u) \geq 0$. Si usa che p è hermitiano, e quindi

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

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

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 (10.4.8) si riduce alla formula classica, soluzione dell'equazione dell'oscillatore armonico,

$$q(t) = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{I}{m_0 \omega}} e^{i(\omega t + \varphi)}.$$

Disponendo delle formule per q_{mn} (e quindi anche per $\dot{q}_{mn} = i\omega_{mn}q_{mn}$), dall'espressione $H = (m_0/2)(\dot{q}^2 + \omega^2 q^2)$ dell'energia, eseguendo il prodotto matriciale q^2 si trova subito $H_{mn} = E_n \delta_{mn}$ con

$$E_n = \frac{m_0}{2} \sum_k (\omega^2 - \omega_{nk} \omega_{kn}) q_{nk} q_{kn} = m_0 \omega^2 (|q_{n+1,n}|^2 + |q_{n,n-1}|^2),$$

ovvero (ricordando la (10.4.7)) $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$. 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 viene assunta avere la forma $f_{mn}(t) = \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] f_{mn}(0)$. Dunque gli elementi diagonali evidentemente non evolvono (perché l'esponente si annulla), e non evolvono neppure quelli fuori diagonale, perché abbiamo stabilito che sono nulli. Pertanto ogni matrice che sia diagonale (nella rappresentazione di Heisenberg, cioè calcolata rispetto agli autovalori dell'energia) è una costante del moto.³⁹

Commutatori e parentesi di Poisson. La regola di quantizzazione alla Dirac

Relazione generale tra equazioni di Heisenberg e equazioni di Newton per le matrici, dovuta alla regola di quantizzazione

Ritornare al prolema generale, superandop il singolo esempio. MOstrare, come Weyl (seguendo Dirac) che

$$\dots [f, q] = \partial_p \text{e analogo per } q$$

Allora è evidente che l'equazione dinamica di «heisenberg coincide con quella di Newton (per la matrice: NB La matrice deve essere infinito dimensionale, perché se non non si potrebbero implementare le regole di quantizzazione.

=====

Vediamo ora in che modo l'implementazione delle regole di quantizzazione generalizza la prescrizione di Bohr.

Bohr Sommerfeld avevano un solo indice (o in generale insieme di indici - pensimo per semplicità ad un caso con un solo grado di libertà)

³⁹NOTA 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.

Punto cruciale. Qui abbiamo due indici perchè vogliamo coprire tutto lo spettro

Intermezzo

Punto generale a priori. La QM non si fa su una riga, ma su tutto lo spettro. Si pensi alla figura di uno spettro con tutte le sue righe, E' di tutto lo spettro, globale, che parliamo. Cioè abbiamo il nostro sistema fisico macroscopico (un gas in una ampolla, caldo) e guardiamo allo spettro globale del gas, Tutto il gas e' coinvolto. Si pensi a Bohr Kramers Slater. La tabella di Heis si riferisce al sistema totale, e si assume che righe soddisfino la regola di Ritz, sicche' la tabella e una matrice.

Ma secondo i testi elementari la tabella rappresenta la posizione della particella, il dipolo. Ma invece la tabella rappresenta le righe del campo em. Naturalmente le righe si ottengono al modo del teorema FD e' la risposta del sistema a un campo esterno, e al primo ordine la risposta viene data in termini delle soluzioni di ordine zero, cioe' delle soluzioni $q(t)$ puramente meccaniche del sistema isolato. E' solo in questo senso che le righe sono descritte dalla posizione della particella, nel moto che percorre quando e' isolata

Fine intermezzo

Allora con la tabella descriviamo globalmente tutte le righe. Classicamente si ha un indice n per i livelli e un indice k (oppure $m = n + k$ per le armoniche). Qui invece vale Ritz e si hanno due indici, $m.n$. Allora devo descrivere la ampiezza a_{mn} come in ottica e nel secondo teorema FD la descrivo con la posizione q_{mn} WY, l'analogo del coefficiente di Fourier, che va con le regole di corrispondenza

Allora la regola di corrispondenza mi ha dato la regola di quantizzazione, e prendo le $q_{mn}(0)$ $\dot{q}_{mn}(0)$ che soddisfanno tale regola. NB Per soddisfarle, devo essere in uno spazio di dimensione infinita (infinita righe nello spettro). Se prendo tali matrici (che soddisfano la regola di quant) allora le equazioni di Heis coincidono con le equazioni di Newton (ma per matrici di dim infinita)

Altro modo si veder la cosa. Heis sceglie soluzioni periodiche (on le frequenze delle righe). Ma le eq di Newton nonlineari in generale non ammettono soluzioni periodiche. Qui invece scelgo dati iniziali (per ogni elemento di matrice) particolari (che soddisfano le regole di quantizzazione) e per tali dati trovo le soluzioni periodiche volute. =====

RELAZIONE TRA SPETTRO E REGOLA DI SOMMA

Noi classicamente abbiamo lo spettro, la χ . Vi e' una formula che da' tale χ in termini di coefficienti q , al quadrato. Si dovrebbe potere invertire, e trovare la q (che e' una matrice se vale Ritz), e la q dovrebbe soddisfare le equazioni di Heisenberg.

Altra cosa. La regola di somma e' una cosa classica. Rivederlo

In altri termini. Se nella nostra teoria classica vale Ritz, allora la regola di somma e' verificata-

Vedere come le regole si domma erano formulate prima di HGeisenberg

=====

Mostriamo ora come Weyl, seguendo Born, Jordan e Dirac, dimostra in maniera generale 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.*

Il primo passo, che abbiamo già compiuto, consiste nel comprendere che, per una osservabile generica f , l'evoluzione quantistica avviene secondo l'equazione differenziale

$$i\hbar\dot{f} = [f, H]. \quad (10.4.9)$$

In particolare, specializzando ai casi in cui $f = q$ oppure $f = p$, si trova

$$\dot{q} = \frac{1}{i\hbar}[q, H], \quad \dot{p} = \frac{1}{i\hbar}[p, H] \quad (10.4.10)$$

Veniamo ora al secondo passo. Esso consiste nel comprendere il significato del commutatore nell'algebra degli operatori.⁴⁰ Questo passo fu compiuto da Born-Jordan e indipendentemente da Dirac, che qui seguiamo (si veda il paragrafo 3, *Quantum differentiation*, del suo lavoro). Egli si chiede: data una matrice (una osservabile, descritta da un operatore in uno spazio di Hilbert) f (Dirac la denota con x , seguendo la notazione di Heisenberg) 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 Leibniz⁴¹, 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 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

$$\partial_q q = \partial_p p = 1, \quad \partial_q p = \partial_p q = 0, \quad (10.4.11)$$

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

$$\partial_q f = \frac{1}{i\hbar}[f, p], \quad \partial_p f = -\frac{1}{i\hbar}[f, q], \quad (10.4.12)$$

proprio in virtù della regola di commutazione $[p, q] = -i\hbar$.

⁴⁰Ricordiamo 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.

⁴¹Denotando 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.

Infatti, le (10.4.12) sono evidentemente soddisfatte per $f = q$ e $f = p$. Limitandosi a funzioni che sono polinomi in q, p (o sviluppi in serie di Taylor), si vede immediatamente che le derivate $\partial_q f$ e $\partial_p f$ hanno le corrette proprietà e sono univocamente determinate.

In conclusione, confrontando la (10.4.10) del primo passo compiuto implicitamente da Heisenberg, con la (10.4.12) del secondo passo compiuto da Dirac (prendendo $f = H$, possiamo concludere che **le leggi di evoluzione temporale quantistica (10.4.10) per le q e le p si scrivono nella forma**

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad (10.4.13)$$

che sono equazioni operatoriali formalmente uguali alle equazioni classiche di Hamilton.

L'analogo può dirsi per la legge di evoluzione temporale quantistica (10.4.9) di una generica osservabile f . Infatti, sapendo calcolare le derivate $\partial_q f, \partial_p f$, sappiamo calcolare anche la parentesi di Poisson di due osservabili, definita formalmente come nel caso classico, e si trova

$$\{f, g\}_{quant} = \frac{1}{i\hbar} [f, g], \quad (10.4.14)$$

sicché la legge generale di evoluzione quantistica (10.4.9) si scrive nella forma

$$\dot{f} = \{f, H\}_{quant}, \quad (10.4.15)$$

ancora formalmente analoga alla legge classica; in particolare, si ha

$$\dot{q} = \{q, H\}_{quant}, \quad \dot{p} = \{p, H\}_{quant}. \quad (10.4.16)$$

Questo analogia formale tra la legge di evoluzione quantistica e legge classica è ben riassunto da Weyl (pag. 95) con le seguenti parole:

It is a universal trait of quantum theory to retain all the relations of classical physics: but whereas the latter interpreted these relations as conditions to which the values of physical quantities were subject in all individual cases, the former interprets them as conditions on the quantities themselves, or rather on the Hermitian matrices which represent them. This is the more significant formulation which the new quantum theory has given Bohr's correspondence principle.⁴²

Osservazione: La regola di quantizzazione secondo Dirac. Nel suo libro (paragrafo 21), dopo alcune argomentazioni Dirac assume la relazione (10.4.14) come *definizione* della parentesi di Poisson quantistica (che egli denota con la notazione $[f, g]$, oggi comunemente usata per il commutatore; questo può creare nel lettore odierno un po' di confusione). Poi mostra come si può sollevare tale *definizione* al ruolo di *regola di quantizzazione*. Infatti egli dice: “*The strong analogy ... leads to make the assumption that the quantum P.B.s. or at any rate the simpler ones of them, have the same values as the corresponding classical P.B.s. The simplest P.B.s are those involving the canonical coordinates and*

⁴²Poi Weyl aggiunge che le regole di commutazione non possono essere realizzate in spazi di dimensione finita e impediscono che in uno spazio di dimensione infinita le osservabili q (o p) abbiano solo uno spettro discreto.

momenta ... We therefore *assume* that the corresponding quantum P.B.s also have the same values (ovviamente, valori moltiplicati per la matrice identità). We obtain the equations

$$[q_r, q_s] = 0, \quad [p_r, p_s] = 0, \quad [q_r, p_s] = i \hbar \delta_{rs},$$

which are the fundamental quantum conditions". Poi mostra come si calcolano allora le parentesi di Poisson tra variabili generiche esprimibili in serie di potenze delle variabili canoniche. Infine discute come si presenti il problema dell'ordinamento dei fattori (per le variabili noncommutanti q, p). E commenta: "The result is often, in simple cases, the same as the classical result, or departs from the classical result by requiring a special order for factors in a product."

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'ala 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.¹ 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, coem 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 al 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).

¹Fratello del fisico Maurice, che aveva redatto – in collaborazione con P. Lamgevin – 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.² 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.⁴ 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.⁵⁶ 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

²Schrödinger era venuto a conoscenza del lavoro di de Broglie ³ 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.

⁴Le 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*".

⁵Per questo motivo i due primi lavori di Schrödinger hanno il titolo *Quantisierung als Eigenwert Problem*, ovvero, "quantizzazione come problema agli autovalori".

⁶Vale 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".⁷

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 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.

⁷Questo, 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,⁸ nel suo fondamentale lavoro in cui introduce le ampiezze di probabilità di transizione tra stati.^{9,10}

Un riassunto scritto di 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.

⁸*Zeit. f. Phys.* **28**, 411 (1926).

⁹NOTA PER GLI AUTORI. Dire che l'idea della lunghezza d'onda di de Broglie ha portato nel 1926 a verificare la diffrazione degli elettroni: esperienze di Daissou e Germer.

¹⁰NOTA 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).

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 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

$$\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x})T(t).$$

¹¹Ma il primo rilevante contributo in questa direzione fu di Heisenberg – si vada più avanti.

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"

$$\psi_E = u_E(\mathbf{x})e^{-i\frac{E}{\hbar}t},$$

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.

¹²Sostituendo, si trova $u\dot{T} = -(i/\hbar)THu$, e allora necessariamente deve esserci una costante – detta costante di separazione – E tale che sia $Hu = Eu$, $\dot{T} = -(iE/\hbar)T$.

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’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 propria velocità di fase¹³ $v_{ph}(\omega)$. 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

¹³Ad esempio consideriamo il caso della particella libera, in cui il fenomeno ondulatorio dovrebbe avere la forma di un’onda piana del tipo

$$\psi(\mathbf{x}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)},$$

dove A (numero reale) è l’ampiezza e $\Phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t$ è la fase. Allora la velocità di fase è definita come la velocità di un punto nel quale la fase ha sempre il medesimo valore. Considerando per semplicità il caso monodimensionale, si deve dunque avere $\Phi(x(t), t) = \text{cost}$, ovvero $d\Phi = 0$. Ma $d\Phi = kdx - \omega dt$, e quindi $dx/dt = \omega/k$. Dunque si ha

$$v_{ph} = \omega/k. \quad (11.2.1)$$

aspetti ondulatori, ma non sufficienti a produrre una meccanica ondulatoria)). In tal modo appunto egli reinterpretò le formule (11.2.2) e (11.3.3) 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 qui verrà ricordato in un più sotto, 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 scritta frequenza per frequenza, che ora ricordiamo. Consideriamo un fenomeno ondulatorio descritto da una funzione – che per semplicità prendiamo scalare – $u(\mathbf{x}, t)$. e passiamo alla trasformata di Fourier temporale, o più semplicemente ci limitiamo a considerarne la "componente a frequenza ω ", data da

$$u_\omega(\mathbf{x}, t) = u_\omega(\mathbf{x}) e^{\pm i\omega t} .$$

Allora in tutti i casi significativi si trova che la u_ω soddisfa l'equazione di Helmholtz

$$\Delta u_\omega + \frac{\omega^2}{v_{ph}^2(\omega)} u_\omega = 0 , \quad (11.2.4)$$

con una certa velocità di fase v_{ph} (dipendente parametricamente da ω), che è caratteristica di ogni sistema particolare che si sta studiando.¹⁴

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 $\ddot{\psi}_\omega(\mathbf{x}, t) = -\omega^2 \psi_\omega(\mathbf{x}, t)$)

$$\Delta \psi_\omega - \frac{1}{v_{ph}^2(\omega)} \ddot{\psi}_\omega = 0 . \quad (11.2.5)$$

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 $v_{ph}(\omega)$, appare una unica velocità v , indipendente da ω . In altri termini, nell'equazione di d'Alembert non si hanno fenomeni dispersivi, e tutto il

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'analoga 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 verrà ricordato subito sotto. Comunque quello che avviene è che si accetta l'idea che si debba descrivere la particella attraverso un fenomeno ondulativo dispersivo (quindi retto dall'equazione di Helmholtz) caratterizzato da una velocità di fase (11.3.3) 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.

Intermezzo. Deduzione dell'equazione di Helmholtz dalle equazioni di Maxwell nei mezzi isolanti omogenei

Discutiamo ora un esempio significativo in cui si trovano le equazioni di Helmholtz nel descrivere fenomeni dispersivi. Vediamo dunque come esse vengono dedotte dalle equazioni di Maxwell per ogni componente di Fourier (rispetto al tempo). Consideriamo il caso di un dielettrico omogeneo (si pensi al caso di un isolante, come il vetro). Ricordiamo le equazioni di Maxwell in un mezzo dielettrico, in assenza di cariche e correnti:

$$\text{rot } \mathbf{H} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} = 0 \quad (11.2.6)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}} = 0 \quad (11.2.7)$$

che sono supplementate dalle equazioni scalari

$$\text{div } \mathbf{D} = 0 \quad (11.2.8)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0. \quad (11.2.9)$$

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 $\Delta\psi - \frac{1}{v^2}\ddot{\psi} = 0$.

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).

Apparentemente si hanno 8 equazioni (2 vettoriali e 2 scalari) in 4 incognite vettoriali (dunque 12 incognite). In effetti 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 2 equazioni vettoriali in 4 incognite vettoriali. Ma si introducono delle *relazioni costitutive* che legano \mathbf{D} a \mathbf{E} e \mathbf{B} ad \mathbf{H} , ovvero

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E},$$

e quindi vengono uguagliati il numero di equazioni e il numero di incognite.

Nel caso dispersivo le relazioni costitutive sono l'analogo delle familiari relazioni ricordate sopra, valide però, componente per componente, solo per le singole componenti di Fourier. In generale sarà possibile sviluppare i campi sulla base di Fourier rispetto al tempo, scrivendo

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega}(\mathbf{x}) d\omega,$$

e analogamente per gli altri campi. Allora le relazioni costitutive vengono generalizzate assumendo che esse valgano per ogni componente di Fourier:

$$\tilde{\mathbf{B}}_{\omega} = \mu_{\omega} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega}, \quad \tilde{\mathbf{D}}_{\omega} = \epsilon_{\omega} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega}.$$

Consideriamo il caso più semplice, quello del *sistema omogeneo*, in cui μ_{ω} ed ϵ_{ω} 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

$$\text{rot} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} - \frac{i\omega\epsilon_{\omega}}{c} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} = 0 \quad (11.2.10)$$

$$\text{rot} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} + \frac{i\omega\mu_{\omega}}{c} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} = 0, 0 \quad (11.2.11)$$

congiunte con le equazioni $\text{div} \epsilon_{\omega} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} = 0$, $\text{div} \mu_{\omega} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} = 0$.

Vogliamo ora dedurre, dalle due equazioni vettoriali accoppiate (11.2.10) 11.2.11), due equazioni disaccoppiate. A tal fine si procede esattamente come nel caso familiare, quando si ottiene l'equazione di d'Alembert per i campi \mathbf{E} , \mathbf{H} , prendendo il rotore di una equazione e sostituendovi l'altra. In tal modo, nel caso presente si ottiene (ricordando $\text{rot rot} = \text{grad div} - \Delta$)

$$\Delta \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} + \frac{\omega^2}{v_{pb}^2(\omega)} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} = 0, \quad \Delta \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} + \frac{\omega^2}{v_{pb}^2(\omega)} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} = 0 \quad (11.2.12)$$

dove la velocità di fase $v_{pb}(\omega)$ è data da

$$v_{pb}(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\omega} \mu_{\omega}}}. \quad (11.2.13)$$

Dunque abbiamo mostrato che ogni componente di Fourier dei campi soddisfa l'equazione di Helmholtz con una sua caratteristica velocità di fase.

Si noti, di passaggio, come le equazioni di Maxwell diventino, per le trasformate di Fourier rispetto al tempo, delle equazioni complesse!, ovvero le (11.2.10) e (11.2.11).¹⁵

Nel caso del campo elettromagnetico la velocità di fase ha la forma caratteristica (11.2.13). Ma ogni fenomeno dispersivo sarà caratterizzato da una sua propria forma della velocità di fase. Nel caso della meccanica ondulatoria la velocità di fase e sarà quella di de Broglie–Schrödinger.

“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 (11.3.3).

Sostituendo nell'equazione di Helmholtz (11.2.4) l'espressione (11.3.3) della velocità di fase, e usando anche la identificazione di de Broglie $\omega = E/\hbar$, l'equazione di Helmholtz prende la forma

$$\Delta u_E + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)u_E = 0, \quad (11.2.14)$$

ovvero

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + Vu = Eu, \quad (11.2.15)$$

che è proprio l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana,

$$Hu = Eu. \quad (11.2.16)$$

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” $\omega = E/\hbar$,*

¹⁵In 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 $\dot{z} = iz$

e che per la velocità di fase si inserisca l'espressione (11.3.3), 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 (11.2.16) -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 irraggiano** 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 Bohr¹⁶ $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$.

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 both the frequencies and the intensities and polarizations of the emitted light. All so-called selection principles automatically result from ...”¹⁷

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.¹⁸

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.¹⁹

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

¹⁶Tale frequenza dunque appare come “frequenza di combinazione” nel senso della teoria classica delle oscillazioni sonore.

¹⁷Il procedimento alla Schrödinger consistente nel 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. Crisp, 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.

¹⁸Si 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.

¹⁹NOTA 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 densità di carica – sullo spazio reale.

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.²⁰

Accenneremo più avanti al modo in cui questa idea di Schrödinger possa essere realizzata, quando si faccia uso del teorema di equivalenza di Edward Nelson²¹. 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.

Infatti Schrödinger stesso 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

²⁰NOTA PER GLI AUTORI. Citare la interpretazione di tipo ergodico in Casartelli Galgani

²¹E. Nelson, Phys. Rev. ... 1966. Si veda M. Casartelli, L. Galgani, Phys. Lett. ...

una “contaminazione” – come si dice in termini letterari – della magica formula di Planck $E = \hbar\omega$ con la magica formula di Einstein $E = mc^2$.

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 la frequenza 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 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (bel 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 si 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

$$v_{ph} = \omega/k \quad \text{e quindi} \quad v_{ph} = E/p \quad (11.3.2)$$

che, nel caso nonrelativistico in cui $E = (p^2/2m) + V$, e dunque $p = \pm\sqrt{2m(E - V)}$, prende la forma

$$v_{ph}(E) = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}}. \quad (11.3.3)$$

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.²² Anzi, in un certo senso in Schrödinger la particella, concepita come punto materiale, scompare,²³ 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

²²Più 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".

²³Qui 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 .

proprietà che il corrispondente momento angolare è uguale ad \hbar , sicché, denotando con a_0 il raggio di Bohr, si ha

$$p a_0 = \hbar .$$

Ma per la relazione di de Broglie si ha $p = h/\lambda$ e quindi $\lambda = 2\pi a_0$.²⁴

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 queste note.

Questa idea generale, congiunta con la formula analitica (11.3.3) per la velocità di fase, che Schrödinger 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

²⁴In 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

$$\lambda < 2\pi a_0 .$$

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 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 $\text{grad } \Phi$.^{25 26}

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'iconale²⁷

$$|\text{grad } \Phi|^2 = n(\mathbf{x}), \quad (11.4.2)$$

²⁵ Ovvero soddisfano l'equazione differenziale $\dot{\mathbf{x}} = \text{grad } \Phi(\mathbf{x})$.

²⁶ NOTA 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.

²⁷ Scrivendola 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 .

allora la famiglia di raggi ortogonali alla famiglia di fronti d'onda è tale che ogni raggio soddisfa il principio di Fermat.

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*,²⁸ 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 (che segue dalle equazioni di Maxwell nel caso dei fenomeni dispersivi).²⁹

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

²⁸Si 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.

²⁹Forse 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.

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

$$n(\mathbf{x}) = \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}. \quad (11.4.4)$$

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 defnettiano. 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 (classica) tra radiazione e materia, parte I. L'identità di Wheeler e Feynman.

In questa appendice e nella prossima discutiamo della trattazione classica dell'interazione tra radiazione (campo elettromagnetico) e materia con lo scopo di illustrare due risultati degli anni 1940–1950 – dovuti rispettivamente a Wheeler e Feynman e a Kubo, e inoltre anche risultati più recenti sulla linea di quelli. La rilevanza di questi risultati in relazione al problema di cui ci occupiamo, ovvero l'origine della meccanica quantistica particolarmente riguardo al contributo di Heisenberg, è il fatto che questi risultati gettano luce sui problemi cruciali che hanno condotto Heisenberg alla sua invenzione.

Il primo fatto che vogliamo sottolineare è che i problemi che venivano discussi riguardavano l'interazione radiazione materia (righe spettrali), mentre poi magicamente la soluzione venne trovata in qualche modo eliminando il campo elettromagnetico. Infatti il problema venne riformulato come un problema puramente meccanico, rappresentando le variabili dinamiche come matrici, determinate dalla nuova forma di quantizzazione $[p, q] = -i\hbar$.

Il raccordo con il campo elettromagnetico veniva poi fatto al modo di Bohr. Si ammette (“per decreto”) che negli autostati dell'energia non si abbia irraggiamento, e poi lo spettro viene ottenuto con la regola di Bohr ($\Delta E = \hbar\omega$).

In seguito, a partire da Dirac, viene introdotta l'interazione radiazione–materia in ambito semiclassico (cioè con il campo trattato classicamente) e si deduce la regola di Bohr (E VERO???) con metodi perturbativi. Successivamente (ancora soprattutto ad opera di Dirac, ma già nel lavoro di Born, Heisenberg e Jordan) la meccanica quantistica viene estesa al campo elettromagnetico, formulando la elettrodinamica quantistica con il procedimento di trattare il campo come un qualunque sistema meccanico continuo. In tal modo viene dedotta la regola di Bohr – ma non è del tutto chiaro se venga dimostrato che le cariche non irraggino negli stati stazionari.

In ogni caso, è vero che quando viene introdotta la meccanica quantisti-

ca il campo non viene più preso in considerazione, e in qualche modo è stato eliminato.

Ora, perché il campo era stato eliminato da Heisenberg? Il motivo è che egli era “angosciato” dal fatto che nei loro moti di tipo planetario attorno ai nuclei gli elettroni avrebbero dovuto irraggiare, e quindi cadere sul nucleo. Dunque Heisenberg supera il problema semplicemente eliminandolo, eliminando le orbite stesse, e costruendo una nuova meccanica, in maniera apparentemente del tutto indipendente dal fatto che possa esistere anche il campo elettromagnetico.

In questa appendice e nella prossima vogliamo illustrare come in ambito classico l’interazione radiazione–materia sia molto più complessa di quanto era noto ai “padri fondatori”, e come i due risultati più moderni che illustreremo gettano nuova luce rispetto a quanto era conosciuto nel 1925. Il primo fatto (discusso in questa appendice) è che esiste la cosiddetta identità di Wheeler e Feynman dalla quale segue che, se si considera non singolo atomo o una singola molecola, ma un sistema macroscopico di atomi o molecole, allora l’energia irraggiata da un singolo sottosistema (atomo o molecola) viene riassorbita dagli altri, in maniera tale che il sistema totale non emette. In questo modo il problema che “angosciava” Heisenberg e tutto il circolo di Göttingen risulta essere eliminato, non “per decreto”, 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. La soluzione esiste, ed è fornita dalla teoria della risposta lineare di Green–Kubo. Lo spettro (che è un fenomeno dell’interazione materia, di tipo macroscopico, e non semplicemente riguardante la singola carica), 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, quando il sistema totale è isolato¹. 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.

La dimostrazione del fatto che lo “spettro ottico” è 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 nella prossima appendice. In particolare illustreremo anche un recente risultato riguardante il Fluoruro di Litio, in cui si trova che le curve di dispersione $n = n(\omega)$ (indice di rifrazione in funzione della frequenza) determinate a partire dalle orbite classiche degli ioni riproducono in maniera sorprendentemente buona i dati sperimentali in tutto il dominio dell’infrarosso.

¹Ovvero quando il sistema non è perturbato ad esempio da un’onda incidente. È questo infatti un elemento caratteristico della teoria della risposta lineare.

Argomenti trattati in questo capitolo

In questa appendice di occupiamo dunque della identità di Wheeler e Feynman. Tuttavia, preliminarmente richiameremo alcune cose su cui non sempre si pone l'accento nei corsi di elettromagnetismo. Innanzitutto mostreremo in modo semplice ma completo come Hertz ha trovato l'espressione del campo elettrico "prodotto" da un dipolo oscillante (un'antenna!), da cui in particolare segue che un dipolo oscillante irradia una potenza (energia per unità di tempo) data dalla formula di Larmor.

Ciò richiede preliminarmente di mostrare come, in prima approssimazione, una carica puntiforme in moto attorno ad un punto di equilibrio possa essere assimilata ad un dipolo, sicché risulta applicabile la soluzione di Hertz. Ne segue allora che deve esistere una sorta di forza di attrito affinché sia valida la legge di conservazione dell'energia per il sistema totale di carica e campo elettromagnetico. Tale forza viene comunemente detta *forza di reazione di radiazione*, o forza di frenamento. Ne daremo l'espressione non relativistica seguendo il modo proposto da Planck attorno al 1899. L'equazione di moto risultante è detta equazione di Abraham-Lorentz-Dirac, e accenneremo ad alcune sue peculiari proprietà, tra le quali l'esistenza delle cosiddette *soluzioni runaway*.

Abraham e Lorentz discussero il problema nei primi anni dopo il 1900 (si veda il libro di Lorentz, *Theory of electrons*), mentre Dirac trattò il problema in un suo celebre lavoro del 1938, scritto dunque (in ambito completamente classico, relativistico), circa dieci anni dopo che egli aveva fondato l'elettrodinamica quantistica e sei anni dopo che aveva "inventato" le antiparticelle.

Potremo allora dare inizio a una discussione della identità WF, la cui principale conseguenza è che per un sistema macroscopico (tipicamente, un sistema macroscopico composto da atomi, molecole e ioni) l'energia irradiata dal sistema totale delle cariche in moto non è uguale alla somma delle energie irradiate dalle singole cariche. e in particolare può essere nulla. Ciò sarà illustrato nel semplice esempio di un reticolo monodimensionale, per il quale i calcoli possono essere compiuti esplicitamente in maniera abbastanza piana. Si dimostra che per tale sistema esistono modi normali di oscillazione non smorzati, in cui dunque le cariche oscillano indefinitamente. Questo significa che, anche se ogni singola carica irradia, tuttavia l'energia da essa irradiata viene riassorbita dalle altre cariche in modo che l'energia del sistema totale del sistema di cariche si conserva (oltre a conservarsi l'energia del sistema completo, di cariche e campo).

Questa proprietà di riassorbimento (o della *reabsorption*, come si dice tecnicamente) svolge un ruolo fondamentale nel problema del confinamento dei plasmi. Infatti nei plasmi da laboratorio (tipicamente, nelle macchine da fusione) gli elettroni vengono confinati mediante un campo magnetico, che induce moti circolari trasversali al campo. Allora secondo la formula di Larmor gli elettroni (considerati singolarmente, cioè l'uno indipendentemente dall'altro) irraggierebbero, e quindi "cadrebbero", cioè si fermerebbero. Ma questo non avviene, proprio in

virtù del riassorbimento. Il quale, tuttavia, nella fisica dei plasmi viene ammesso vero (sostanzialmente, postulato), e non dimostrato.

Questo fatto viene citato, da una delle massime autorità in tale campo, come costituente uno dei problemi fondamentali non ancora risolti nella fisica dei plasmi. Si veda Kadomtsev

Naturalmente, l'analogo problema si presenta nei moti di tipo planetario degli elettroni attorno ai nuclei, che dovrebbero appunto cadere sui nuclei, se fossero isolati. È questo il problema che, come abbiamo visto, "angosciava" Heisenberg e tutto il circolo di Göttingen, e che ha costituito il motivo centrale per introdurre la nuova cinematica quantistica, nella quale vengono eliminate le orbite, e le coordinate dei punti materiali vengono sostituite da tabelle (ovvero, da matrici, o da operatori).²

Questa proprietà di riassorbimento deve quindi avere un carattere assolutamente generale. La sua validità generale fu proposta per la prima volta nel 1945 da Wheeler e Feynman, i quali la ricondussero alla validità di una identità, nota per l'appunto come identità di Wheeler e Feynman (il campo ritardato creato in un dato punto da tutte le cariche dell'universo è uguale al campo avanzato creato da quelle stesse cariche). Essi la resero plausibile mediante quattro diversi argomenti semiquantitativi (che sicuramente testimoniano la genialità di quegli autori, particolarmente di Feynman), che tuttavia non hanno la forza di una effettiva dimostrazione. Questo potrebbe essere uno dei motivi per cui la comunità scientifica ha sostanzialmente ignorato in generale questo tipo di problema.

È possibile che un'altra ragione sia il modo come tali autori hanno presentato il problema, riconducendolo ad una proprietà cosmologica (si tratta della cosiddetta ipotesi del cosiddetto *assorbitore universale*). Inoltre la comunità scientifica non ha mai veramente digerito le proprietà peculiari della forza di reazione di radiazione, che comporta la necessità di introdurre una peculiare condizione al contorno (*la condizione "nonrunaway"* di Dirac). Ma la ragione più profonda, non esplicitamente dichiarata – come quasi sempre avviene delle vere ragioni profonde – è che sostanzialmente l'identità di Wheeler e Feynman richiede di prendere seriamente in considerazione qualcosa che sembra solo una curiosità matematica, ovvero i campi avanzati, che devono svolgere un ruolo paritetico a quello dei campi ritardati. Questa necessità di una considerazione paritetica dei due campi (ritardati ed avanzati) venne sostenuta nel celebre articolo di Einstein del 1908, poi in maniera straordinariamente bella e limpida nel celebre articolo di Dirac del 1938, e infine da Wheeler e Feynman, nel citato lavoro del 1945 e in un successivo lavoro del 1948. Ancora di più. L'uso paritetico dei due campi è sostanzialmente pratica comune in QED (elettrodinamica quantistica) dove questo fatto si riflette nell'uso del cosiddetto *propagatore di Feynman*.³ L'ostilità che tuttavia la comunità scientifica di fatto mantie-

²Ad esempio, nel bellissimo libro di Faddeev e ..., questo è l'unico motivo addotto per invocare la necessità della quantizzazione.

³Sembra che molti scienziati siano refrattari a prendere in seria considerazione i campi avanzati quando stanno parlando della fisica classica, ma cambiano poi atteggiamento se invece stanno lavorando nella teoria dei campi quantistici, nell'ambito dei quali "non esiste nessun problema". La testimonianza di un certo disagio è fornita ad esempio dalla seguente citazione da S. Weinberg – *Dreams of a Final Theory*, Pantheon Books (New York, 1992), pag 85 – dove egli dice: "I ad-

ne nei confronti dell'idea dei campi avanzati deve probabilmente essere ricondotta alla sensazione profonda che l'uso dei campi avanzati sia in contrasto con l'idea immediata che ci facciamo della causalità: quello che avviene ora dipende dal passato, ma non può dipendere dal futuro.⁴ Ovviamente, affermare che questo fatto sia un ostacolo ad usare i campi avanzati vuol dire implicitamente considerare Einstein, Dirac e Wheeler e Feynman come dei poveretti. Noi non ci appelliamo al principio di autorità, affermando che tali autori devono avere ragione perché sono dei geni (anche se questo lo "sentiamo" nel profondo dei nostri cuori). Semplicemente riteniamo che essi abbiano ragione, anche appoggiandoci ad alcuni fatti messi in luce recentemente.

- Anzitutto, in modo abbastanza curioso, si dimostra che, per dedurre l'identità di Wheeler e Feynman, una condizione sufficiente è che valga una proprietà che costituisce una traduzione matematica della proprietà di causalità, quando questa venga espressa in una maniera sostanzialmente equivalente a quella usata comunemente nella teoria dei campi quantistici (è nullo il commutatore di due osservabili locali relative a punti dello spaziotempo che si trovano in posizione mutua *spacelike*).
- Inoltre, per quanto riguarda la forza di reazione di radiazione, che è strettamente connessa a tale identità, risulta (si dimostra) che le relazioni di dispersione $\omega = \omega(k)$ non possono addirittura esistere se non si introduce tale forza. Infine, è proprio la identità WF che rende possibile l'esistenza (su basi microscopiche) dei polaritoni, senza i quali non sarebbe possibile spiegare come i cristalli (o almeno i cristalli ionici) sono trasparenti alla luce nel visibile.

Qui noi mostreremo come l'identità WF sia effettivamente vera (cioè dimostrabile nel senso comune del termine) nel modello monodimensionale che studieremo in questa appendice. Risulta tuttavia che tale identità vale non solo nell'analogo modello tridimensionale, come mostrato nel lavoro ..., in cui è stata per la prima volta dimostrata l'esistenza dei polaritoni in un modello microscopico. Di fatto l'identità vale anche per sistemi non cristallini, come i vetri o i gas. Questa validità generale è stata dimostrata nel lavoro ..., i cui risultati verranno illustrati nella prossima appendice.

Daremo poi un cenno di come si possa concepire che risultati di tale tipo siano estendibili al visibile e all'ultravioletto, cioè a domini di frequenze in cui sono rilevanti i moti degli elettroni anziché quelli degli ioni.

mit to some discomfort (disagio) in working all my life in a theoretical framework that no one fully understands".

⁴Che le cose siano più complicate è dimostrato anche dalla formulazione del principio di causalità data dallo stesso Laplace nel 1800 quando, proprio alla fine del suo trattato di teoria delle probabilità, dice la sua celebre frase in relazione a quello che oggi chiamiamo il principio di Cauchy per le equazioni differenziali ordinarie: "Un dio così potente che conoscesse la posizione e la velocità di tutti i corpi dell'universo al tempo presente conoscerebbe tutto il futuro, e anche tutto il passato". Dunque in questo senso il presente determina il passato (allo stesso modo in cui determina il futuro).

12.1 La soluzione di Hertz delle equazioni di Maxwell, per un dipolo elettrico

I potenziali di Hertz

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. Ricordiamo che dalle due equazioni omogenee (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

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}. \quad (12.1.1)$$

Inoltre, è possibile scegliere i potenziali in modo che soddisfino il gauge di Lorentz

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c}\dot{V} = 0, \quad (12.1.2)$$

e allora le equazioni di Maxwell risultano equivalenti al sistema disaccoppiato di equazioni seguenti (equazioni di d'Alembert inhomogenee, ovvero con sorgente)

$$\begin{aligned}-\Delta_2 V + \frac{1}{c^2}\ddot{V} &= 4\pi\rho(\mathbf{x}, t) \\ -\Delta_2 \mathbf{A} + \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{A}} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}(\mathbf{x}, t).\end{aligned} \quad (12.1.3)$$

Ricordiamo brevemente questi fatti, peraltro solitamente ben noti. Si osserva che dalla terza equazione

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0,$$

segue che è possibile determinare un vettore (un campo vettoriale) \mathbf{A} in modo che si abbia⁵

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}.$$

⁵Il 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

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 (12.1.1). 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} .⁶

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

$$\text{rot rot } \mathbf{A} = \nabla \text{div } \mathbf{A} - \Delta_2 \mathbf{A}, \tag{12.1.4}$$

si possono scrivere nella forma

$$\begin{aligned} -\Delta_2 V - \frac{1}{c} \text{div } \dot{\mathbf{A}} &= 4\pi\rho(\mathbf{x}, t) \\ \nabla \text{div } \mathbf{A} - \Delta_2 \mathbf{A} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} - \frac{1}{c} \nabla \dot{V}. \end{aligned}$$

partì, 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

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{k} \wedge \hat{\mathbf{B}}}{|\mathbf{k}|^2}.$$

⁶Si 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.

Imponendo infine il gauge di Lorentz, cioè che valga la (12.1.2), si ottengono per i potenziali le equazioni (12.1.3).

Ci occupiamo ora di determinare l'espressione della densità di carica per un dipolo ascillante. 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 fissa 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

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = q\mathbf{d}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{d})$$

Passando al limite si trova allora rispettivamente⁷

$$\rho(\mathbf{x}, t) = -\operatorname{div}(\mathbf{p}\delta(\mathbf{x})), \quad (12.1.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \dot{\mathbf{p}}(t)\delta(\mathbf{x}). \quad (12.1.6)$$

Si vede allora 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.⁸ 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

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{\Pi}}_e.$$

Infatti allora la condizione di Lorentz prende la forma $\partial_t(V + \operatorname{div}\mathbf{\Pi}_e) = 0$, che è sicuramente soddisfatta se addirittura si annulla il termine tra parentesi, cioè se si pone

$$V = -\operatorname{div}\mathbf{\Pi}_e.$$

Inoltre, considerando le equazioni (12.1.3) per i potenziali e sostituendovi le espressioni date sopra per i potenziali, e quelle per le densità di carica e di

⁷Il 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.

⁸È 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.

corrente dovute al dipolo trovate più sopra, tali equazioni diventano

$$\begin{aligned} -\operatorname{div}\left(-\Delta_2\Pi_e + \frac{1}{c^2}\ddot{\Pi}_e\right) &= -4\pi\operatorname{div}(\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x})) \\ \frac{1}{c}\partial_t\left(-\Delta_2\Pi_e + \frac{1}{c^2}\ddot{\Pi}_e\right) &= \frac{4\pi}{c}\partial_t(\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x})), \end{aligned}$$

cioè si riducono all'unica equazione (di d'Alembert inomogena)

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\Pi}_e - \Delta_2\Pi_e = 4\pi\mathbf{p}(t)\delta(\mathbf{x}). \quad (12.1.7)$$

Invece, se si lavora in termini dei cosueti potenziali scalare e vettore, si devono risolvere due diverse equazioni.

La soluzione di Hertz per il dipolo oscillante

La soluzione dell'equazione (12.1.7) fu ottenuta da Hertz nel caso in cui il dipolo oscilla in modo puramente sinusoidale, ovvero si ha $\mathbf{p}(t) = \hat{\mathbf{p}}_\omega e^{i\omega t}$. Ma la soluzione nel caso generale si esprime altrettanto semplicemente al modo seguente

$$\Pi_e = \frac{\mathbf{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \quad (12.1.8)$$

dove $r \stackrel{\text{def}}{=} |\mathbf{x}|$ è la distanza dall'origine. Questa soluzione si dice *ritardata* perché il valore del campo Π_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

$$\Pi_e = \hat{\mathbf{p}}_\omega \frac{e^{i\omega(t - \frac{r}{c})}}{r}.$$

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* 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,⁹ che rappresenta onde sferiche propagantisi nel verso negativo delle r , cioè onde *entrant* nell'origine. Intuitivamente queste

⁹Ciò 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).

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" $\Pi_e = \mathbf{p}\left(t + \frac{r}{c}\right)/r$, 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 (12.1.7) 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),

$$\Delta_2 \hat{\Pi}_e^{\omega} + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\Pi}_e^{\omega} = 4\pi \hat{\mathbf{p}}_{\omega} \delta(\mathbf{x}). \quad (12.1.9)$$

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 a¹⁰

$$\Delta_2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

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 (12.1.9) 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, 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.¹¹

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.¹² Si osserva poi che, integrando su una sferetta attorno all'origine, il contributo del termine

¹⁰Ricordiamo che il laplaciano in coordinate sferiche assume la forma

$$\Delta_2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right),$$

¹¹Nel 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.

¹²La 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.

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, appunto

$$\hat{\Pi}_e^\omega = \hat{\mathbf{p}}_\omega \frac{e^{i\omega(t-\frac{r}{c})}}{r}.$$

13

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.

La formula di Larmor per il campo di radiazione

Avendo calcolato il potenziale di Hertz Π_e , si possono ora determinare i campi, che risultano essere espressi dalle relazioni

$$\mathbf{E} = -\text{rot rot } \Pi_e, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{c} \text{rot } \dot{\Pi}_e. \quad (12.1.10)$$

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 (12.1.4) 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.¹⁴ Più particolarmente, in termini della soluzione di Hertz, i campi si esprimono come

$$\mathbf{E} = -\text{rot rot } \frac{\mathbf{p}(t_{rit})}{r}, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{c} \text{rot } \frac{\dot{\mathbf{p}}(t_{rit})}{r}, \quad (12.1.11)$$

dove il *tempo ritardato* t_{rit} è definito implicitamente da

$$t_{rit} = t - \frac{r}{c}, \quad \text{ovvero} \quad t - t_{rit} = \frac{r}{c}. \quad (12.1.12)$$

Commento. Queste espressioni dei campi in termini del potenziale di Hertz non vengono molto utilizzate nei moderni manuali, ad esempio nel classico manuale di Jackson.

¹³NOTA PER GLI AUTORI. Forse considerare potenziali sia ritardati che avanzati come Bogolubov.

¹⁴Infatti, dalle relazioni che esprimono \mathbf{A} , V in termini di Π_e , usando anche la identità vettoriale si ha

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} = \nabla \text{div } \Pi_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e = -\text{rot rot } \Pi_e - \left(\frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e - \Delta_2 \Pi_e \right).$$

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.

Per il calcolo della potenza irraggiata, serve calcolare solamente i cosiddetti *campi lontani*, cioè la forma asintotica dei campi per r molto grandi. Infatti, per il teorema di Poynting la potenza irraggiata dall'antenna sarà 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 è dunque necessario tenere solo i termini che decrescono meno rapidamente. Questi termini si ottengono quando, nelle derivate dei vari fattori, considero solo le derivate della funzione $\mathbf{p}(t - \frac{r}{c})$ che danno dei termini 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 vale¹⁵

$$\text{rot } \mathbf{f}\left(t - \frac{r}{c}\right) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{f}}\left(t - \frac{r}{c}\right) \wedge \mathbf{n},$$

essendo $\mathbf{n} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mathbf{x}}{r}$ il versore congiungente il punto di osservazione con la sorgente, si otterrà¹⁶

$$\mathbf{E} = \frac{(\ddot{\mathbf{p}}(t - \frac{r}{c}) \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right), \quad \mathbf{B} = \frac{\ddot{\mathbf{p}}(t - \frac{r}{c}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right). \quad (12.1.13)$$

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 fare 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 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.¹⁷

¹⁵Sia 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.

¹⁶Si confronti con Heitler, sec. 3, formula 21.

¹⁷Si veda la discussione in Heitler.

Le formule precedenti mostrano inoltre 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*).

Passiamo ora a dedurre la **formula di Larmor** per la potenza P irraggiata dall'antenna, ovvero la formula

$$P = \frac{2|\ddot{\mathbf{p}}|^2}{3c^3}. \quad (12.1.14)$$

Questo segue dal fatto che, usando per i campi le espressioni (12.1.13), 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} .¹⁸ 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 ottiene¹⁹ che il flusso del vettore di Poynting, e dunque la potenza, ha l'espressione di Larmor.

12.2 L'equazione di Abraham–Lorentz–Dirac per l'elettrone irraggiante.

12.3 Modello unidimensionale di dielettrico: modi normali non irraggianti. Orbite atomiche stabili. L'identità di Wheeler e Feynman.

Premettere esempio della corrente uniforme nell'anello, da Jackson

In questo paragrafo considereremo un modello (molto semplificato) di dielettrico, e mostreremo che benché tutti le cariche di cui è composto accelerino, l'emissione nel complesso è nulla. Un modo di descrivere questo fenomeno è di dire che l'energia irraggiata da un elettrone viene assorbita dagli altri, in modo

¹⁸Infatti 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} .

¹⁹Si ricordi

$$\int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta = 4/3.$$

che in l'energia totale si conserva e gli elettroni possono oscillare semplicemente scambiandosi energia tra di loro.

Un modo più profondo di descrivere il fenomeno é quello di mostrare che questo bilanciamento avviene perché vi é una fondamentale identità che chiameremo identità di Wheeler e Feynman, essendo essa stata proposta per la prima volta dai suddetti autori (nel 1945), di modo che le equazioni di moto vengono ad essere invarianti per inversione temporale, e quindi in qualche modo diventano conservative. Cominciamo dunque a presentare il modello.

Modello di cristallo unidimensionale

Il modello più semplice che si può considerare, è un modello monodimensionale 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 $\mathbf{f}_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_0^j)$ verso delle posizioni \mathbf{x}_0^j disposte a formare un reticolo monodimensionale, cioè tali che $\mathbf{x}_0^j = ja\hat{\mathbf{x}}$ 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}_0^j come ad esempio i nuclei degli atomi.

Inoltre naturalmente, essendo particelle cariche gli elettroni eserciteranno delle forze di origine elettromagnetica tra di loro. 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}_k "prodotto" dalla carica k -esima sarà dato da

$$\mathbf{E}_k(\mathbf{x}, t) = e \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|},$$

dove si é denotata con e la carica dell'elettrone.²⁰ Si noti che queste equazioni sono complicatissime, soprattutto per il fatto che il "tempo ritardato" può essere determinato solo quando sia conosciuto il movimento di tutti gli elettroni. Proprio a questo proposito si introduce l'ultima semplificazione, che ammonta a linearizzare le forze elettriche. Questa consiste nel valutare il campo elettrico che

²⁰Si scrive anche

$$\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right) = \mathbf{q}_k(t_{rit})$$

dove il "tempo ritardato" t_{rit} è definito implicitamente dall'equazione

$$t - t_{rit} = \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|}{c}.$$

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 tal approssimazione il tempo ritardato è determinato a priori in maniera banale. Le equazioni del moto diventano allora le seguenti:

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = \mathbf{f}_j(\mathbf{q}_j) + e^2 \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|} + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\ddot{\mathbf{q}}}_j, \quad (12.3.1)$$

dove il rotore è inteso calcolato rispetto alle \mathbf{x}_j^0 . L'ultima semplificazione consiste nel linearizzare la forza di richiamo al sito, che conduce alla piena linearizzazione del modello, ad ottenere.

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = -m\Omega^2 \mathbf{q}_j + e^2 \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|} + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\ddot{\mathbf{q}}}_j, \quad (12.3.2)$$

dove il parametro Ω è legata alla derivata della forza di richiamo in zero.

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). Nel seguito quindi cercheremo delle soluzioni particolari, i cosiddetti *modi normali di oscillazione*, che descriveremo più sotto.

Vogliamo concludere ora con una osservazione formale: le equazioni del moto non sono invarianti per inversione temporale, in quanto cambiando $t \rightarrow -t$ il sistema di equazioni si trasforma nel sistema

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = -m\Omega^2 \mathbf{q}_j + e^2 \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|} - \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\ddot{\mathbf{q}}}_j,$$

in cui compaiono i potenziali avanzati e il termine contenente la derivata terza cambia di segno. Dunque sembrerebbe impossibile che possano esistere soluzioni oscillanti, del tipo $\mathbf{q}_j = \mathbf{Q}_j \cos(\omega t)$, che invece sono invarianti per inversione temporale. Mostreremo che invece è proprio quello che accade, perché il sistema (12.3.2) è in realtà equivalente al seguente

$$m\ddot{\mathbf{q}}_j = -m\Omega^2 \mathbf{q}_j + \frac{e^2}{2} \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right) + \mathbf{q}_k \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}$$

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.

L'identità di Wheeler e Feynman

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).* I due autori citati postularono che questa identità dovesse valere per le distribuzioni di cariche e correnti attualmente presenti nel nostro universo fisico, in base a (quattro) diverse considerazioni, sicuramente estremamente interessanti (che sicuramente testimoniano del genio di Feynman), che però non hanno la forza di una vera dimostrazione matematica.

Più sotto dimostreremo che l'identità vale, come teorema, nel nostro modello, cioè che per una amplissima classe di soluzioni delle equazioni di moto del nostro modello ²¹, in ogni punto $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}_k^0$ vale

$$\frac{e^2}{2} \sum_k \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k\left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|}{c}\right) - \mathbf{q}_k\left(t + \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|}{c}\right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|} = 0. \quad (12.3.3)$$

Cominceremo a mostrare che questa proprietà vale per dei moti particolari, cioè per dei moti che si possono scrivere nella forma di onde viaggianti

$$\mathbf{q}_k(t) = \mathbf{Q}(\xi) e^{i(\omega(\xi)t + k\xi a)}.$$

Evidentemente ci si può restringere a considerare $\xi \in [-\pi/a, \pi/a]$, mentre risulterà che l'identità vale solo se la funzione $\omega(\xi)$ soddisfa a

$$\frac{|\omega(\xi)|}{|\xi|} < c,$$

essendo per il resto arbitraria. Consideriamo cioè onde viaggianti²² tali 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,²³ e dunque per una soluzione generica delle equazioni del moto, purché questa si possa esprimere come combinazione lineare di onde viaggianti.

²¹Almeno per quelle esprimibili come combinazioni lineari di "modi normali di oscillazione", che certamente hanno carattere "nonrunaway".

²²Solitamente le onde viaggianti vengono scritte nella forma

$$e^{i(kx - \omega t)},$$

dove k denota il "numero d'onde". Qui la lettera k era già impegnata per denotare il generico elettrone che crea il campo, e quindi è stata sostituita con la lettera ξ . Naturalmente la posizione (di equilibrio) x corrente dell'elettrone k -esimo è proprio ka .

²³Infatti la condizione $\mathbf{E}^{ret} - \mathbf{E}^{adv} = 0$ è lineare nelle incognite $\mathbf{q}_k(t)$.

Dimostrazione dell'identità di Wheeler-Feynman Sostituiamo l'espressione delle \mathbf{q}_j nella relazione (12.3.3) ed otteniamo che questa si riduce a provare che vale l'identità

$$\text{rot rot} \sum_k \frac{e^{i(k\xi a - \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)} - e^{i(k\xi a + \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|} = 0.$$

Per provare l'identità si comincia a trasformare la serie usando l'identità seguente

$$\frac{e^{\pm \frac{\omega}{c} |\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \pm i\varepsilon} d\mathbf{k},$$

in modo che, indicato con $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, si abbia l'eguaglianza

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{e^{i(k\xi a - \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)} - e^{i(k\xi a + \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|} = \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \sum_k e^{i(\xi - k_x)ka} \left(\frac{1}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} - i\varepsilon} - \frac{1}{\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + i\varepsilon} \right) d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Ora, usando l'identità $\sum_k e^{i(\xi - k_x)ka} = 2\pi \sum_n \delta(k_x - q_n)$, dove si ha $q_n = \xi + 2\pi n/a$ si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{e^{i(k\xi a - \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)} - e^{i(k\xi a + \frac{\omega}{c} |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0|} = \\ \sum_n \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^2} e^{i(\xi x + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}')} \left(\frac{1}{q_n^2 + \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} - i\varepsilon} - \frac{1}{q_n^2 + \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + i\varepsilon} \right) d\mathbf{k}' \end{aligned}$$

ove abbiamo indicato con \mathbf{x}' e \mathbf{k}' la proiezione 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. 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.

L'identità di Oseen

L'identità di Wheeler e Feynman vale per tutti i punti \mathbf{x} dello spazio, tranne ovviamente che per i punti \mathbf{x}_j^0 in cui sono situati i dipoli, perché in quei punti i

campi non sono definiti (cioè divergono all'infinito). Possiamo però considerare che forma prende l'identità se passo al limite $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j^0$. Possiamo notare che essa assume la forma peculiare, che abbiamo battezzato *identità di Oseen*, perché proposta del fisico svedese C.W. Oseen già nel 1916, ovvero la forma seguente:

$$\frac{e^2}{2} \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_k \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|} + \frac{2e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j = 0. \quad (12.3.4)$$

Evidentemente l'unica cosa che bisogna mostrare è che vale

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j^0} \frac{e^2}{2} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j \left(t - \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_j \left(t + \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j^0|} = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j, \quad (12.3.5)$$

in quanto tutti gli altri termini sono regolari in \mathbf{x}_j^0 . Questa relazione mostra che benché i potenziali ritardati ed avanzati divergano sulla posizione della particella, 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 con l'espressione generale delle cariche e delle correnti e non solo per l'espressione linearizzata qui data, per la prima volta da Dirac nel 1938 con un calcolo di pura forza bruta. Noi lo imiteremo, seppure nel caso più semplice di campi di dipolo.

Notiamo ora che, se vale l'identità di Oseen, nella equazione di moto (12.3.2) possiamo sostituire il termine contenente la derivata terza con la semidifferenza dei potenziali ritardati ed avanzati dovuti a tutte le altre cariche, in quanto

$$\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j = -\frac{e^2}{2} \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_k \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|},$$

Si ottengono allora le equazioni del moto nella forma di Wheeler e Feynman seguente

$$m \ddot{\mathbf{q}}_j = -m \Omega^2 \mathbf{q}_j + \frac{e^2}{2} \sum_{k \neq j} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_k \left(t - \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right) - \mathbf{q}_k \left(t + \frac{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}{c} \right)}{|\mathbf{x}_j^0 - \mathbf{x}_k^0|}, \quad (12.3.6)$$

come avevamo anticipato. Uno dei vantaggi, dal punto di vista matematico, di questa riformulazione delle equazioni del moto, è che le soluzioni run-away vengono automaticamente escluse, e non devono essere eliminate con una prescrizione ad hoc.

Dimostrazione della formula di Oseen. Un calcolo tedioso ma non difficile fornisce le espressioni seguenti dei campi di dipolo ritardati ed avanzati: 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

$$\begin{aligned} \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} &= \frac{(\ddot{\mathbf{q}}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} + \frac{3(\dot{\mathbf{q}}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\dot{\mathbf{q}}_j^r}{c r^2} + \frac{3(\mathbf{q}_j^r \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{q}_j^r}{r^3} \\ \text{rot rot} \frac{\mathbf{q}_j\left(t + \frac{r}{c}\right)}{r} &= \frac{(\ddot{\mathbf{q}}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n}}{c^2 r} - \frac{3(\dot{\mathbf{q}}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\dot{\mathbf{q}}_j^a}{c r^2} + \frac{3(\mathbf{q}_j^a \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{q}_j^a}{r^3}, \end{aligned}$$

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 fa 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 seguenti

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_j^r - \mathbf{q}_j^a &= -\frac{2r}{c} \dot{\mathbf{q}}_j(t) - \frac{3}{3c^3} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^5) \\ \dot{\mathbf{q}}_j^r + \dot{\mathbf{q}}_j^a &= 2\dot{\mathbf{q}}_j(t) + \frac{r^2}{c^2} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^4) \\ \ddot{\mathbf{q}}_j^r - \ddot{\mathbf{q}}_j^a &= -2\frac{r}{c} \ddot{\mathbf{q}}_j(t) + O(r^3), \end{aligned}$$

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 (12.3.5) 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

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 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 $\omega = c|\xi|$.

(12.3.6) nella forma di Wheeler e Feynman. Ricordando l'espressione per i campi elettrici data più sopra avremo che tutte le equazioni per i diversi j divengono eguali ad una medesima equazione vettoriale:

$$\begin{aligned} (-\omega^2 - \Omega^2)\mathbf{Q} = \frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} (\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n}) \wedge \mathbf{n} \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \right. \\ \left. + \frac{\omega a}{c} \left(3(\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n} \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{Q}) \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(3(\mathbf{Q} \wedge \mathbf{n} \wedge \mathbf{n} + 2\mathbf{Q}) \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c} |k|\right) \right) \right]. \end{aligned}$$

È questo un sistema lineare omogeneo di equazioni nell'incognita \mathbf{Q} , e dunque si avranno soluzioni non nulle solo il determinanete 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.

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 $\Omega = \dots$ della frequenza meccanica, e per alcuni valori del passo reticolare $a = 0.5r_B, 1.r_B, 1,7r_B, \dots$ espressi in raggi di Bohr r_B . Nella figura è riportato anche il cono $\omega = \pm c\xi$, che è rilevante in quanto, lo ricordiamo, le uniche soluzioni accettabili solo quelle per cui $|\omega_L(\xi)| < c|\xi|$, cioè quelle all'esterno del cono, altrimenti l'identità di Oseen non è valida. Come

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 $\omega = c|\xi|$.

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 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 $[\xi_0, \pi]$ proprio 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.

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

$$(-\omega^2 - \Omega^2)\mathbf{Q} = -\frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \cos\left(\xi k a - \frac{\omega a}{c}|k|\right) \right] \mathbf{Q}.$$

che corrispondentemente 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 $\omega_T(\xi)$ trasversale. 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 $Z_0 = -iY_0$, perché allora ottengo le soluzioni

$$\mathbf{q}_j = R_0 \cos(\omega_T(t - t_0) + j\xi a)\hat{\mathbf{y}} + R_0 \sin(\omega_T(t - t_0) + j\xi a)\hat{\mathbf{z}}, \quad (12.3.7)$$

(dove $R_0 = |Y_0|$, mentre t_0 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 .

Soluzioni di questo tipo, sono soluzioni anche della versione non lineare (12.3.1) 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 (12.3.7) all'equazione (12.3.1), tutto andrà come nel caso di una forza lineare, ed otterrò che la frequenza ω_T dovrà soddisfare all'equazione secolare seguente

$$\left(-\omega^2 - \frac{e^2}{mR_0^3}\right) = -\frac{e^2}{ma^3} \sum_{k \neq 0} \left[\frac{\omega^2 a^2}{c^2} \cos\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \frac{\omega a}{c} \sin\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) + \cos\left(\xi ka - \frac{\omega a}{c}|k|\right) \right].$$

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 che si ha se si considera un solo atomo. Si osservi che non stiamo considerando un caso "stano", 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.

Capitolo 13

Interazione (classica) tra radiazione e materia, parte II. La teoria microscopica dello spettro tramite il Teorema di Green-Kubo

In questo capitolo vogliamo mostrare come un corpo possa presentare uno spettro di assorbimento discreto, 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. Quello che vogliamo mostrare è che le righe segnalano solo una dinamica ordinata dei costituenti il corpo e non necessariamente la loro quantizzazione su dei livelli di energia discreta.

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. 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 (in assenza cioè del campo elettrico incidente) tramite la teoria della risposta lineare.

Nella terza sezione mostreremo come risulti definita la suscettività elettrica, e come questa soddisfi le relazioni di Kramers-Kronig. Dimostreremo inoltre come la suscettività elettrica sia una quantità intensiva, facendo uso di una relazione generale che nella quarta sezione diventerà la regola di somma.

Nella quarta sezione si vedrà come una dinamica ordinata dia origine ad uno spettro di assorbimento a righe, e come questo spettro soddisfi la cosiddetta “ f -sum rule” che, come si è già accennato nel testo, corrisponde alla regola di commutazione quantistica introdotta da Heisenberg.

13.1 Il passaggio dall’elettromagnetismo microscopico all’elettromagnetismo macroscopico.

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 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

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

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

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

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 é 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 neutre, ognuna di esse costituita da un aggregato stabile¹ di cariche puntiformi. In questo caso le equazioni microscopiche di Maxwell diventano

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,k}) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{B} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,k} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,k}) + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{E}, \end{aligned}$$

dove $\mathbf{x}_{j,k}$ é la posizione della j -esima particella di carica e_j nella k -molecola. Come abbiamo detto, i valori dei campi macroscopici \mathcal{E} e \mathcal{B} in un punto sono

¹Con stabile intendiamo che le distanze reciproche tra le cariche, non superi mai una certa soglia, la “dimensione” della molecola.

pensati come medie dei valori dei campi microscopici in un volumetto infinitesimo centrato nel punto. Attenzione, 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, in un solido o in un liquido, vi saranno ancora un milione di molecole in tale volume. Matematicamente questa operazione di media si fa 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.² 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 compaiono delle funzioni δ nelle equazioni di Maxwell), allora gli operatori differenziali commutano con la convoluzione, ovvero si ha

$$\begin{aligned}
 \text{div } \mathcal{E} &= N * \text{div } \mathbf{E}, & \text{rot } \mathcal{E} &= N * \text{rot } \mathbf{E} \\
 \text{div } \mathcal{B} &= N * \text{div } \mathbf{B}, & \text{rot } \mathcal{B} &= N * \text{rot } \mathbf{B},
 \end{aligned}$$

proprio come avverrebbe se i campi fossero lisci. Dunque, moltiplicando le equazioni Maxwell per $N(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ ed integrando, si trova che i campi macroscopici devono soddisfare alle seguenti equazioni

$$\begin{aligned}
 \text{div } \mathcal{E} &= 4\pi \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j N(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{j,k}) \\
 \text{rot } \mathcal{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathcal{B} \\
 \text{div } \mathcal{B} &= 0 \\
 \text{rot } \mathcal{B} &= \frac{4\pi}{c} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,k} N(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{j,k}) + \frac{1}{c} \partial_t \mathcal{E}.
 \end{aligned}$$

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

$$\rho(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j N(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{j,k}) \quad (13.1.1)$$

²Dunque la funzione N è sostanzialmente uguale ad $1/\Delta V$ entro il volumetto, e nulla fuori.

e una densità di corrente

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j \dot{\mathbf{x}}_{j,k} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,k}), \quad (13.1.2)$$

sicché ora essi sono campi regolari invece che distribuzioni.

Mostriamo ora come si ottiene il vettore di polarizzazione. Supponiamo che ogni molecola occupi una posizione sostanzialmente fissa. Denotiamo con \mathbf{x}_k^0 la posizione del baricentro della molecola; nel caso dei solidi e dei liquidi si può addirittura pensare ad \mathbf{x}_k^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 $\mathbf{q}_{j,k} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{x}_{j,k} - \mathbf{x}_k^0$, relativi al baricentro, siano limitati. Allora ha senso fare lo sviluppo seguente

$$\begin{aligned} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{j,k}) &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) + \int_0^1 d\zeta \frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) = \\ &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) - \int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,k} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) \\ &= N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) - \text{div} \left(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) \right). \end{aligned}$$

Sostituendo lo sviluppo trovato nell'espressione (13.1.1), e ricordando che le molecole sono neutre, cioè si ha

$$\sum_{j=0}^{n_k} e_j N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) = 0,$$

si può scrivere la densità di carica come

$$\rho = -4\pi \text{div} \mathbf{P},$$

dove il vettore \mathbf{P} risulta essere

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} e_j \left(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) \right). \quad (13.1.3)$$

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 $N(\mathbf{x})$ sostanzialmente vale $1/\Delta V$ all'interno del volumetto ΔV ed è nullo fuori, l'espressione di \mathbf{P} può, senza grandi errori semplificarsi nell'espressione seguente

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_k} e_j \mathbf{q}_{j,k}, \quad (13.1.4)$$

cioè 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

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \left\langle \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_k} e_j \mathbf{q}_{j,k} \right\rangle,$$

come spiegheremo nelle sezioni successive.

Per completezza, ci occupiamo ora di trovare l'espressione microscopica della magnetizzazione, anche se nel resto dell'appendice 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

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}_{j,k} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \mathbf{q}_{j,k}) &= \frac{d}{dt} \left(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) \right) + \\ &+ \text{rot} \left[\int_0^1 d\zeta \left(\mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,k} \zeta + \mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{x}}_k^0 \right) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) \right] + \dot{\mathbf{x}}_k^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0). \end{aligned} \quad (13.1.5)$$

Sostituita questa espressione nella formula (13.1.2) per la densità di corrente, notando che per la neutralità delle molecole $\sum e_j \dot{\mathbf{x}}_k^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) = 0$ 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

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^{n_k} \frac{e_j}{c} \int_0^1 d\zeta \left(\mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,k} \zeta + \mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{x}}_k^0 \right) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})$$

Abbiamo dunque trovato l'espressione microscopica della magnetizzazione, che per le proprietà di $N(\mathbf{x})$, può semplificarsi nell'espressione seguente

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_{j=0}^{n_k} \left(\frac{e_j}{2c} \mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \frac{e_j}{c} \mathbf{q}_{j,k} \wedge \dot{\mathbf{x}}_k^0 \right).$$

Usando le espressioni trovate per ρ e per \mathbf{j} , le equazioni di Maxwell mediate diventano

$$\begin{aligned}\operatorname{div}(\mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}) &= 0 \\ \operatorname{rot}\mathcal{E} &= -\frac{1}{c}\partial_t\mathcal{B} \\ \operatorname{div}\mathcal{B} &= 0 \\ \operatorname{rot}(\mathcal{B} - 4\pi\mathcal{M}) &= \frac{1}{c}\partial_t(\mathcal{E} + 4\pi\mathcal{P}),\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})) &= \dot{\mathbf{q}}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) + \\ &- \mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}).\end{aligned}$$

Se usiamo l'identità vettoriale

$$\begin{aligned}(\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) &= \operatorname{rot}(\mathbf{q}_{j,k} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})) + \\ &+ (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0)(\mathbf{q}_{j,k} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}))\end{aligned}$$

e notiamo anche che vale

$$(\mathbf{q}_{j,k} \cdot \nabla N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})) = -\frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}),$$

otteniamo in definitiva

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})) &= \dot{\mathbf{q}}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) + \\ &- \operatorname{rot}\left(\int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,k} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})\right) + \\ &+ \dot{\mathbf{q}}_{j,k} \int_0^1 d\zeta \zeta \frac{d}{d\zeta} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k}) + \\ &+ \dot{\mathbf{x}}_k^0 \left(N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \mathbf{q}_{j,k}) - N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0)\right).\end{aligned}$$

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 $\dot{\mathbf{q}}_{j,k} N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \mathbf{q}_{j,k})$; la precedente espressione è dunque equivalente alla seguente

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(\mathbf{q}_{j,k} \int_0^1 d\zeta N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})) &= (\dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \mathbf{q}_{j,k}) + \\ &- \dot{\mathbf{x}}_k^0 N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0) - \operatorname{rot}\left(\int_0^1 d\zeta \mathbf{q}_{j,k} \wedge (\zeta \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0) N(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k^0 - \zeta \mathbf{q}_{j,k})\right).\end{aligned}$$

Se, nel primo termine del membro di destra, si usa il fatto che $\dot{\mathbf{x}}_{j,k} = \dot{\mathbf{q}}_{j,k} + \dot{\mathbf{x}}_k^0$, otteniamo una relazione equivalente all'identità da provarsi.

13.2 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 $\delta \mathcal{E}$ (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 $\mathbf{q}_{j,k}$, risultano equazioni di 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 dunque 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 (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 nell'articolo di A. Lerosé, A. Sanzeni, A. Carati e L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*, Eur. Phys. J. D **68**, 35 (2014)), in cui si opera uno spezzamento opportuno del campo in due contributi: il primo contributo proviene essenzialmente dalle particelle vicine (in senso microscopico) 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 la cosiddetta identità di Wheeler–Feynman postulata valida per ogni sistema dai due autori già nel 1945,³ 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

$$m_j \ddot{\mathbf{q}}_{j,k} = \sum_{\mathbf{x}_{k'}^0 \in U} \left(\mathbf{F}_{j,j'}(\mathbf{q}_{j,k} - \mathbf{q}_{j',k'}) + e_j \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, t) \right)$$

dove U è un intorno microscopico (cioè molto più piccolo di ΔV) di \mathbf{x}_k^0 , mentre il campo \mathcal{E}^c è il campo elettrico “eccitante”, cioè quello dovuto alle cariche lontane. Quello che si è riuscito a dimostrare nei cristalli, noi lo postuliamo valido in generale per un corpo dielettrico.⁴ Dunque lo spazio delle fasi è il normale spazio delle fasi dell’ordinaria meccanica statistica, cioè lo spazio $\{\mathbf{q}_{j,k}, \mathbf{p}_{j,k}\}$, $\mathbf{p}_{j,k} \stackrel{\text{def}}{=} m_j \dot{\mathbf{q}}_{j,k}$, 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 la misura 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 continuità⁵

$$\partial_t \rho + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0,$$

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 $\delta \mathcal{E}^c$

³Vedi l’articolo J.A. Wheeler, R.P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **17**, (1945) 157.

⁴Si 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}_k^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.

⁵L’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.

ed il campo esterno.⁶ Ne segue che la densità ρ_0 , evolverà secondo l'equazione seguente

$$\partial_t \rho + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, t) \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_{j,k}} = 0,$$

in quanto l'equazione del moto per $\ddot{\mathbf{q}}_{j,k}$ ha un termine di forza in più, pari appunto a $e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, t)$.

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

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 + \dots$$

È facile convincersi che il termine di primo ordine ρ_1 deve soddisfare l'equazione

$$\partial_t \rho_1 + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_1 = - \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}},$$

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 nello spazio delle fasi e con $\Phi^t z$ il flusso relativo alle equazioni del moto *imperturbate*, la soluzione richiesta è

$$\rho_1(z, t) = - \int_{-\infty}^t ds \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}}(\Phi^{s-t} z). \quad (13.2.1)$$

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, rimane solo il contributo al primo ordine dato da

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int d\mathbf{z} \mathbf{P}(\mathbf{x}, t) \int_{-\infty}^t ds \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}}(\Phi^{s-t} z)$$

cioè, ricordando l'espressione della polarizzazione microscopica $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ e scambiando l'ordine di integrazione tra s e z ,

$$\mathcal{P} = - \int_{-\infty}^t ds \int d\mathbf{z} \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j'=0}^{n_{k'}} e'_{j'} \mathbf{q}_{j',k'} \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}}(\Phi^{s-t} z);$$

⁶A 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.

infine effettuando il cambiamento di variabile $z \rightarrow \Phi^{t-s}z$, e ricordando che (essendo il campo vettoriale imperturbato a divergenza nulla) il modulo del determinante jacobiano di $\Phi^t z$ è unitario, si trova

$$\mathcal{P} = - \int_{-\infty}^t ds \int dz \sum_{k,j} e_j \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s) \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j'=0}^{n_{k'}} e_{j'} \mathbf{q}_{j',k'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}} . \quad (13.2.2)$$

Come vedremo meglio più sotto, 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

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int_{-\infty}^t ds \int dz \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j,j'=0}^{n_k} e_j e_{j'} \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s) \mathbf{q}_{j',k'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}} ,$$

che però può essere ulteriormente semplificata. Infatti, $\delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}_k^0, s)$ 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

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = - \int_{-\infty}^t ds \delta \mathcal{E}^c(\mathbf{x}, s) \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j,j'} e_j e_{j'} \mathbf{q}_{j',k'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}} , \quad (13.2.3)$$

che finalmente mostra come la polarizzazione dipenda linearmente dal campo eccitante. Se si introduce la funzione di risposta $\tilde{\chi}(t)$ mediante la

$$\tilde{\chi}(t) \stackrel{\text{def}}{=} - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j,j'=0} e_j e_{j'} \mathbf{q}_{j',k'}(t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j,k}} , \quad (13.2.4)$$

la polarizzazione si può scrivere nell'usuale formula 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.

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

$$\chi(t) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 0 & \text{se } t > 0 \\ \tilde{\chi}(t) & \text{se } t \leq 0 \end{cases} \quad (13.3.2)$$

la formula (13.2.5) per la polarizzazione trovata nel capitolo precedente, facendo il cambiamento di variabile $s \rightarrow t - s$ si può anche scrivere 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.⁷ 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 sia una funzione complessa. La parte reale e la parte immaginaria giocano due ruoli differenti: infatti $1 + 4\pi \text{Re } \chi(\omega)$ 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.⁸ Tra la parte reale e la parte immaginaria di $\hat{\chi}(\omega)$, o se vogliamo tra il coefficiente di assorbimento ed 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 $\text{Im } \omega > 0$;

⁷Formalmente si ha infatti

$$\int dt e^{i\omega t} \int ds f(t-s)g(s) = \int ds \int dt e^{i\omega t} g(s)f(t-s).$$

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

$$\int dt e^{i\omega t} \left(\int ds f(t-s)g(s) \right) = \int ds e^{i\omega s} g(s) \int dt e^{i\omega t} f(t) = \hat{g}(\omega)\hat{f}(\omega).$$

⁸PER GLI AUTORI. Riportare magari in nota, il ragionamento del libro russo.

- 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, 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 $\operatorname{Im} \omega > 0$ 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.

Oltre alle due identità di Kramers–Kronig, vale anche un'importantissima relazione detta “ f -sum rule” (vedremo il perché di questo nome nella prossima sezione). Vale infatti

$$\int_{\mathbb{R}} \omega \operatorname{Im} \hat{\chi}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j} .\quad (13.3.4)$$

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).⁹ 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.¹⁰

Per mostrare la (13.3.4), cominciamo col notare che per una funzione $f(t)$ liscia vale

$$\int_{\mathbb{R}} -i\omega \hat{f}(\omega) d\omega = 2\pi \dot{f}(0).$$

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 eguale 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 ,¹¹ 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

$$\dot{\chi}(0) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j},$$

⁹Il 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.

¹⁰Vedi ad esempio: M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, IV ed., Pergamon Press, Oxford, 1970, pag 87 e seguenti.

¹¹Infatti 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.

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

$$\begin{aligned}\dot{\chi}(0) &= - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} e_j e_{j'} \dot{\mathbf{q}}_{j', k'}(0) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, k}} = \\ &= - \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'}}{m_{j'}} \mathbf{p}_{j', k'}(t) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, k}},\end{aligned}$$

dove nella seconda linea si è usato $\dot{\mathbf{q}}_{j', k'}(0) = \mathbf{p}_{j', k'}/m_{j'}$. 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

$$\begin{aligned}\dot{\chi}(0) &= \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'}}{m_{j'}} \frac{\partial \mathbf{p}_{j', k'}}{\partial \mathbf{p}_{j, k}} \rho_0 = \\ &= \int dz \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j} \rho_0 = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j},\end{aligned}$$

in quanto $\frac{\partial \mathbf{p}_{j', k'}}{\partial \mathbf{p}_{j, k}} = \delta_{k, k'} \delta_{j, j'}$, mentre la densità ρ_0 è normalizzata ad uno.

13.4 Lo spettro discreto nel caso classico

Per poter proseguire lo studio della funzione $\hat{\chi}(\omega)$, bisognerà riscriverla in un modo in cui appaiano evidenti le autocorrelazioni della dinamica cui avevamo accennato alla fine della sezione 13.2. Se si torna alla terza linea della 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

$$\mathcal{I}_{k, j, k', j'} = \int dz \mathbf{q}_{j', k'}(t-s) \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{p}_{j, k}}.$$

Mostreremo che se ρ_0 soddisfa ad un principio di grande deviazione, cioè vale

$$\mathcal{I}_{k, j, k', j'} = \frac{-1}{m_{j'} \sigma_p^2} \int dz \mathbf{q}_{j', k'}(t-s) \mathbf{p}_{j, k} \rho_0(z) = \frac{-1}{m_{j'} \sigma_p^2} \langle \mathbf{q}_{j', k'}(t-s) \mathbf{p}_{j, k}(0) \rangle.$$

ovvero le quantità \mathcal{I} 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 attendere che le correlazioni decadano con la separazione spaziale delle cariche e che quindi sia

$$\mathcal{I}_{k, j, k', j'} = 0$$

se le molecole \mathbf{x}_k^0 e $\mathbf{x}_{k'}^0$ 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. Indichiamo con $p_{j,k}^i$ la i -esima componente del momento, allora la probabilità $P(p_{j,k}^i \leq p)$ 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 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

$$\tilde{\chi}(t) = \frac{1}{\sigma_p^2} \sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'}}{m_j} \langle \mathbf{q}_{j',k'}(t) \mathbf{p}_{j,k}(0) \rangle, \quad (13.4.1)$$

dove le medie sono fatte sulla distribuzione di equilibrio.

Questa espressione permette di comprendere come sia possibile avere uno spettro discreto anche in meccanica classica, ammettendo 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

sistema caotico). Ricordo che¹² se un'orbita è almost-periodica, allora vale lo sviluppo di Fourier generalizzato

$$\mathbf{q}_{j,k}(t) = \sum_n \mathbf{c}_{j,k}^n \cos(\omega_n t) + \mathbf{d}_{j,k}^n \sin(\omega_n t) \quad (13.4.2)$$

dove la successione $\{\omega_n\}$ di frequenze positive si determina al modo seguente: definita la funzione $\mathbf{c}_{j,k}(\omega)$ mediante¹³

$$\mathbf{c}_{j,k}(\omega) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t} \int_{-t}^t \mathbf{q}_{j,k}(s) \cos(\omega s) ds ,$$

e la funzione $\mathbf{d}_{j,k}(\omega)$ mediante

$$\mathbf{d}_{j,k}(\omega) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t} \int_{-t}^t \mathbf{q}_{j,k}(s) \sin(\omega s) ds ,$$

risulta che queste funzioni sono sempre nulle per tutte le frequenze tranne appunto che per $\omega = \omega_n$. Quindi le frequenze si determinano in questo modo. I coefficienti dello sviluppo sono semplicemente i valori delle frequenze calcolate in ω_n , cioè si avrà

$$\mathbf{c}_{j,k}^n = \mathbf{c}_{j,k}(\omega_n) , \quad \mathbf{d}_{j,k}^n = \mathbf{d}_{j,k}(\omega_n) .$$

In corrispondenza allo sviluppo (13.4.2) avrò lo sviluppo seguente per i momenti

$$\mathbf{p}_{j,k}(t) = m_j \sum_n -\omega_n \mathbf{c}_{j,k}^n \sin(\omega_n t) + \omega_n \mathbf{d}_{j,k}^n \cos(\omega_n t) , \quad (13.4.3)$$

ottenuto ovviamente derivando lo sviluppo delle $\mathbf{q}_{j,k}(t)$.

Da questi sviluppi si ottiene la relazione seguente

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}_{j',k'}(t) \mathbf{p}_{j,k}(0) \rangle &= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \mathbf{q}_{j',k'}(t+s) \cdot \mathbf{p}_{j,k}(s) ds = \\ &= \sum_n \omega_n \left[\frac{\mathbf{c}_{j,k}^n \cdot \mathbf{c}_{j',k'}^n + \mathbf{d}_{j,k}^n \cdot \mathbf{d}_{j',k'}^n}{2} \sin \omega_n t + \frac{\mathbf{c}_{j,k}^n \cdot \mathbf{d}_{j',k'}^n - \mathbf{d}_{j,k}^n \cdot \mathbf{c}_{j',k'}^n}{2} \cos \omega_n t \right] . \end{aligned} \quad (13.4.4)$$

Questa relazione si ottiene usando le identità seguenti

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin \omega s \cos \omega'(t+s) ds = \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \sin \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases}$$

¹²La 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.

¹³Per 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.

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin \omega s \sin \omega'(t+s) ds &= \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \cos \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases} \\ \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos \omega s \cos \omega'(t+s) ds &= \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \cos \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases} \\ \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos \omega s \sin \omega'(t+s) ds &= \begin{cases} 0 & \text{se } \omega \neq \omega' \\ -\frac{1}{2} \sin \omega t & \text{se } \omega = \omega' \end{cases} \end{aligned}$$

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

$$\tilde{\chi}(t) = \frac{1}{\sigma_p^2} \sum_n -\omega_n \left[\sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,k}^n \cdot \mathbf{c}_{j',k'}^n + \mathbf{d}_{j,k}^n \cdot \mathbf{d}_{j',k'}^n}{m_j} \right] \sin \omega_n t,$$

in quanto la somma

$$\sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,k}^n \cdot \mathbf{d}_{j',k'}^n - \mathbf{d}_{j,k}^n \cdot \mathbf{c}_{j',k'}^n}{m_j} = 0,$$

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

$$f_n \stackrel{\text{def}}{=} \omega_n^2 \left[\sum_{\mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_{k'}^0 \in \Delta V} \sum_{j, j'=0} \frac{e_j e_{j'} \mathbf{c}_{j,k}^n \cdot \mathbf{c}_{j',k'}^n + \mathbf{d}_{j,k}^n \cdot \mathbf{d}_{j',k'}^n}{m_j} \right], \quad (13.4.5)$$

troviamo che la parte reale e la parte immaginaria della suscettività valgono

$$\begin{aligned} \text{Re } \chi(\omega) &= \sum \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2} \\ \text{Im } \chi(\omega) &= \pi \sum \frac{f_n}{2\omega_n} \left(\delta(\omega - \omega_n) + \delta(\omega + \omega_n) \right). \end{aligned} \quad (13.4.6)$$

Questa formula mostra 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, cioè quello 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.

Nel 1925 era stata scoperta empiricamente la “ f -sum rule”, cioè la regola che le “forze” degli oscillatori virtuali non erano arbitrarie, ma valeva invece la regola

$$\sum_n f_n = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\mathbf{x}_k^0 \in \Delta V} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j}, \quad (13.4.7)$$

cioè che la somma delle forze degli oscillatori era 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 la f -sum rule in termini delle regole di commutazioni quantistiche. Ma anche nel caso classico la f -sum rule è verificata, in quanto il calcolo esplicito fornisce

$$\int_{\mathbb{R}} \omega \operatorname{Im} \chi(\omega) d\omega = \pi \sum f_n,$$

ed 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 è la regola di somma è anche formula di quantizzazione, sicché si rimane un po’ confusi.

Osservazione . La 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. Il primo che si accorse di tale cancellazione, fu il fisico svedese Oseen nel 1916, ma le sue osservazioni furono in genere ignorate,¹⁴ come peraltro il lavoro di Wheeler e Feynman del 1945. Il nostro risultato dunque 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 termini, le medesime equazioni 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

¹⁴Vedi C.W. Oseen, *Physik. Zeitschr.* 17, 341–343 (1916). Questo lavoro fu molto criticato, addirittura definito sbagliato nell’enciclopedia tedesca ...

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.

15

¹⁵NOTA PER GLI AUTORI. Riassumere:

1. Le righe sono un fenomeno macroscopico, che non coinvolge un atomo solo (come potrebbe apparire ingenuamente dalla teoria)
2. Le eq. di Maxwell sono macroscopiche, e vengono dedotte con procedimenti di media, a due livelli.
3. Esiste la polarizzazione $P_\omega = \chi_\omega E_\omega$ che si ottiene con Kubo con media di Gibbs (avendo eliminato i campi lontani – che appaiono come liberi– e la forza di reazione di radiazione (WF) vedi lavoro del 2003 su EUPJ, appendice.
4. χ come trasformata di Fourier della correlazione ...
5. Allora con Helmholtz si dimostra che si i sistemi sono trasparenti alle frequenze per cui χ è piccolo, mentre assorbono dove χ è grande)
6. Figura LiF
7. Cosa manca per passare alle righe degli atomi.

