

Indice

1 La nascita della Meccanica Quantistica.	3
1.1 Introduzione	3
1.1.1 Aree di crisi.	3
1.2 Radiazione di corpo nero.	4
1.2.1 La legge di Planck.	6
1.3 Il fotone.	11
1.3.1 Effetto fotoelettrico.	12
1.4 Livelli energetici discreti.	13
1.4.1 Conteggi e spazio delle fasi.	15
1.5 Emissione e assorbimento: coefficienti di Einstein.	17
1.6 Statistica e dualità onda-particella.	20
1.7 Impulso del fotone	24
1.8 Impulso e sue fluttuazioni.	27
1.8.1 L'impulso nei processi di emissione e assorbimento.	31
1.9 Il problema dei calori specifici.	34
1.10 Alcune nozioni elementari sugli spettri atomici.	41
1.11 Modello di Bohr.	43
1.11.1 Motivazioni delle ipotesi di Bohr.	45
1.11.2 Formulazione alternativa della quantizzazione delle orbite.	50
1.11.3 Quantizzazione del momento angolare.	51
1.11.4 Osservazioni e prime generalizzazioni.	52
1.11.5 L'esperimento di Franck ed Hertz.	52
1.12 Regole di quantizzazione.	53
1.12.1 Invarianti adiabatici.	56
1.13 Moti periodici unidimensionali.	59
1.13.1 Esempi.	62
1.14 Moti quasi periodici.	66
1.14.1 Invarianza adiabatica.	71
1.15 Sistemi integrabili: oscillatore.	72
1.16 Sistemi integrabili: atomo di idrogeno.	76
1.17 Esperimento di Stern e Gerlach.	81
1.18 Conferme e smentite del modello.	84
1.19 Interazione luce materia.	87
1.19.1 Diffusione della luce e legge di dispersione.	89
1.19.2 Relazione di Thomas e Kuhn.	92
1.19.3 Principio di corrispondenza.	93
1.20 La transizione alla meccanica quantistica.	94

Appendici e Complementi	99
1.A Termodinamica del corpo nero.	99
1.A.1 Legge di Wien.	102
1.A.2 Entropia e spettro.	107
1.B Fluttuazioni classiche del campo di radiazione.	108
1.C Assorbimento di un oscillatore.	111
1.D Entropia di Sackur-Tetrode.	113
1.E Regole di quantizzazione.	114
1.E.1 Sistemi periodici unidimensionali.	115
1.E.2 Esempi esplicativi.	118
1.F Calcolo di alcuni integrali.	119
1.G Calcolo perturbativo del dipolo elettrico.	122

Capitolo 1

La nascita della Meccanica Quantistica.

1.1 Introduzione

La nascita della meccanica quantistica nella sua forma odierna ha una fase di gestazione che si può convenzionalmente fissare fra la data della prima comunicazione di Planck[Pla00a] in cui viene presentata la formula per la distribuzione spettrale della radiazione di corpo nero, 9 Ottobre 1900, e la stesura dell'articolo di Heisenberg[Heis25], Luglio 1925, in cui si delineano le linee guida della meccanica quantistica. Questo processo, innescato da una profonda crisi della fisica classica a fronte del nuovo mondo microscopico che le tecniche sperimentali cominciavano a disvelare, ha costituito uno dei più profondi sconvolgimenti culturali nella storia della scienza, coinvolgendo il concetto stesso di realtà fisica ed imponendo un cambiamento radicale nel paradigma interpretativo della natura.

In questo breve capitolo non vogliamo fare una storia di questi eventi, cosa per la quale non ci sentiamo competenti, quanto presentare nella maniera più semplice possibile alcuni fili conduttori che permettano di seguire la logica di questa evoluzione.

Uno dei motivi di questa presentazione è la convinzione degli autori che una comprensione, almeno parziale, del retroterra teorico - sperimentale della meccanica quantistica possa far capire meglio alcuni concetti della teoria. Una seconda motivazione è la constatazione che l'evoluzione della meccanica quantistica non può certo dirsi conclusa, quindi la conoscenza dei fondamenti su cui poggia può aiutare a capire alcuni degli sviluppi futuri.

Qualche precisazione per il lettore.

- 1) La lettura di questo capitolo non è tecnicamente necessaria per la comprensione del testo principale, una buona idea sarebbe una rilettura di questa parte *dopo* aver letto il resto del libro, alcune cose appariranno sotto un'altra luce.
- 2) In questo capitolo, necessariamente, daremo per scontate moltissime cose di fisica classica. Un minimo di conoscenza della meccanica statistica può essere utile. Daremo delle dimostrazioni per alcuni punti che potrebbero non far parte delle conoscenze di base del lettore. Le dimostrazioni non strettamente necessarie alla comprensione del testo saranno messe in appendice.

1.1.1 Aree di crisi.

Si è soliti indicare in tre questioni principali i punti di crisi della fisica classica. In parole semplici:

- a) Il problema della radiazione del corpo nero: la teoria elettromagnetica classica non è capace di spiegare il colore della luce emesso da un corpo caldo.

- b) Il problema dei calori specifici: secondo la meccanica statistica classica ogni grado di libertà contribuisce in ugual misura al calore specifico di un corpo, questo è in palese contraddizione con l'evidenza sperimentale, come commenteremo fra breve, ed è piuttosto "imbarazzante" da un punto di vista logico, prefigurando un limite alla possibile struttura interna dei corpi (all'aumentare della struttura aumentano di sicuro i gradi di libertà).
- c) Il problema degli spettri atomici: l'osservazione sperimentale mostra che la luce emessa, e assorbita, dai vari elementi chimici è ristretta a ben definite frequenze, caratteristiche di ogni elemento. Lo spettro, cioè l'insieme delle frequenze, e le sue regolarità sono incomprensibili classicamente.

Benchè questi problemi siano gravi, confinare in questo modo la problematica è una ottimistica sottovalutazione. Quello che i dati sperimentali sempre più precisi della seconda metà dell'ottocento andavano svelando era la struttura microscopica, atomica, della materia. La fisica classica è assolutamente incompatibile con l'esistenza stessa di strutture microscopiche stabili legate da forze di tipo elettrico (le uniche conosciute all'epoca), non essendo capace nemmeno di stabilire l'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche. I problemi precedenti sono una conseguenza di questa situazione. Il problema fondamentale è *cinematico*, comeemergerà a poco a poco nel primo quarto del novecento: non sono presenti forze sconosciute, sono i concetti stessi di posizione, impulso, energia a dover essere rivisti. Accanto a questi aspetti "cinematici" appariranno anche delle nuove forze, rivelate dalla scoperta della radioattività, ma queste questioni avranno un'influenza marginale nella prima fase di sviluppo della teoria.

Non basta. La fisica classica poggia su una dicotomia fra *particelle*, definite da pochi gradi di libertà, ad esempio la posizione e l'impulso, e *campi* che necessariamente hanno infiniti gradi di libertà: se vogliamo ad esempio conoscere l'evoluzione temporale di un campo elettromagnetico dobbiamo assegnarne il valore su un'intera superficie. Matematicamente questa differenza si riflette nel fatto che le equazioni per il campo elettromagnetico sono equazioni alle derivate parziali, mentre le equazioni di Newton, per i supposti costituenti elementari, sono equazioni ordinarie. Questo punto è connesso al precedente nel senso che qualunque tentativo classico di immaginare una struttura interna agli elettroni (le uniche particelle abbastanza conosciute all'epoca) era fallito, quindi questi costituenti andavano trattati come puntiformi. La coesistenza quasi pacifica di queste due rappresentazioni del reale comincia ad entrare in conflitto con l'analisi teorica ed i dati sperimentali, risolvendosi infine nell'abbandono delle due visioni, che diventano un caso limite di rappresentazione dello stesso oggetto quantistico.

Uno dei campi in cui tutte queste problematiche vengono per prime alla luce è lo studio della radiazione di corpo nero, ed è da questo fenomeno che partiamo per la nostra presentazione.

1.2 Radiazione di corpo nero.

Un importante risultato della fisica classica, dovuto a Kirchhoff, afferma che in condizioni di equilibrio termico il rapporto fra il potere emissivo di un corpo ed il potere assorbente è *universale* ed è porporzionale alla densità spettrale di energia in una cavità. Per la dimostrazione rimandiamo all'appendice 1.A ed al libro di Planck sull'argomento[Pla-H.R.]. Consideriamo una cavità a pareti perfettamente riflettenti, di volume V , (per semplicità supporremo un cubo) e tenuta a temperatura T . Le pareti di questa cavità sono in equilibrio termico con la radiazione elettromagnetica emessa ed assorbita dalle pareti. Sia U l'energia elettromagnetica totale, $u = U/V$ la densità di energia e $u_\nu(\nu, T)$ la sua densità spettrale, cioè $u_\nu(\nu, T)d\nu$ è la quantità di energia elettromagnetica per unità di volume e di

frequenza¹. Naturalmente

$$u = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu \quad (1.1)$$

Un *corpo nero* è definito come un corpo che assorbe completamente la luce di tutte le frequenze, cioè con potere assorbente 1. In forza del risultato citato sopra il potere emissivo di questo corpo è direttamente proporzionale alla funzione u_ν . Il teorema di Kirchhoff afferma appunto che la funzione $u_\nu(\nu, T)$ è *universale*, il potere emissivo di un corpo nero non dipende cioè dal tipo di corpo, dalla sua composizione chimica etc, e la densità di radiazione non dipende dal tipo di cavità.

Una affermazione così generale fà capire che la determinazione della funzione $u_\nu(\nu, T)$ coinvolge solo costanti universali e riflette qualche importante proprietà fisica. Dal punto di vista “visivo” la determinazione della funzione permette di capire il “colore” della luce emessa: la dipendenza dalla temperatura provocherà una diversa distribuzione in frequenza della luce, e quindi un colore (cioè una frequenza) diversi.

La situazione teorica dell’argomento alla fine dell’800 può essere riassunta nei seguenti fatti:

- *Legge di Stefan Boltzmann.* La densità di energia è proporzionale alla quarta potenza della temperatura:

$$u(T) = aT^4 \equiv \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad J(T) = \sigma T^4 \quad (1.2)$$

σ è detta costante di Stefan-Boltzmann, c è la velocità della luce, e J è l’energia radiante emessa al secondo dall’unità di superficie di un corpo nero a temperatura T . Si può pensare di misurare J considerando un forno a temperatura T con un piccolo foro da cui esce la radiazione. La (1.2) è una conseguenza diretta del secondo principio della termodinamica e della relazione $p = u/3$ che lega la densità di energia elettromagnetica e la pressione di radiazione. Come sottoprodotto si ha anche l’espressione dell’entropia della radiazione²

$$S = \frac{4}{3} \frac{u}{T} V \equiv \frac{4}{3} \frac{U}{V} \quad (1.3)$$

- *Legge di Wien.* La funzione $u_\nu(\nu, T)$ ha la forma

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1.4)$$

Dalla (1.4) segue la legge di Stefan-Boltzmann

$$u = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu = \int_0^\infty \nu^3 f(\nu/T) d\nu = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) dx = aT^4$$

La (1.4) racchiude la *legge dello spostamento di Wien*: il massimo della funzione spettrale soddisfa alla relazione

$$\nu_{\max}/T = \text{cost.} \quad \text{ovvero} \quad \lambda_{\max} T = \text{cost.} \quad (1.5)$$

Basta infatti scrivere l’equazione $du_\nu/d\nu = 0$: si ottiene un’equazione nella sola incognita ν/T .

La situazione fenomenologico-sperimentale era la seguente:

¹Nella speranza di ridurre la possibile confusione dovuta al proliferare delle quantità, cercheremo di usare in modo consistente la seguente convenzione tipografica, Q indica una quantità globale, q la sua densità, cioè Q/V , e q_ν la densità spettrale.

²Ricordiamo che la dimostrazione di tutte queste affermazioni può essere trovata nel paragrafo 1.A

- Sulla base di analogie con la distribuzione di Maxwell, Wien aveva proposto la forma seguente per la funzione $u_\nu(\nu, T)$:

$$u_\nu(\nu, T) = a\nu^3 e^{-b\nu/T} \quad (1.6)$$

Non ci sono giustificazioni teoriche ragionevoli per questa legge, può essere pensata come una descrizione fenomenologica dei dati.

- I dati sperimentali, limitati a piccole lunghezze d'onda, si accordano bene alla eq.(1.6).

La situazione cambia rapidamente alla fine dell'800 con l'affinarsi delle misure e l'estensione delle stesse verso l'infrarosso, cioè a grandi lunghezze d'onda: i dati sperimentali mostrano una deviazione significativa dalla legge proposta da Wien, e la teoria non ha alcuna predizione né per la proposta fenomenologica di Wien, né tantomeno per le deviazioni misurate. È a questo punto che Planck scopre la corretta forma di $u_\nu(\nu, T)$ e per giustificare questa forma, che si adatta perfettamente ai dati sperimentali, è "costretto" a introdurre il concetto di quanto, cioè la possibilità di una discontinuità nei processi fisici.

1.2.1 La legge di Planck.

È chiaro che la determinazione della funzione $u_\nu(\nu, T)$ è un problema di equilibrio statistico, ma bisogna tener conto del fatto che la meccanica statistica era una parte della fisica relativamente nuova e non universalmente accettata, in particolare Planck non ne era certo un sostenitore. L'approccio usato da Planck è perciò, almeno inizialmente, termodinamico: una metodologia ben suffragata dal fatto che gli unici risultati noti all'epoca, la legge di Wien e la legge di Stefan-Boltzmann, erano stati ottenuti appunto in questo modo.

Il risultato finale è la *formula di Planck* per la radiazione di corpo nero

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (1.7)$$

h è la costante di Planck e k la costante di Boltzman. Per quanto detto sull'universalità della radiazione di corpo nero, h e k sono due costanti universali. Dimensionalmente:

$$[h] = \text{energia} \times \text{tempo} = \text{azione}$$

È interessante notare che la costante di Boltzmann fa la sua prima comparsa proprio nel lavoro di Planck [Pla00a], ritorneremo più avanti su questo punto. In questo capitolo deriveremo la (1.7) in diversi modi, ma è interessante seguire la logica originale della deduzione di Planck³.

L'equilibrio termico della radiazione è mantenuto da uno scambio continuo di energia con le pareti della cavità, la prima idea di Planck è di trasformare la ricerca di $u_\nu(\nu, T)$ nello studio dell'equilibrio termico del materiale della cavità. Per il teorema di Kirchhoff la scelta del materiale è arbitraria, quindi Planck sceglie il modello più semplice: oscillatori armonici che mantengono l'equilibrio assorbendo e riamettendo radiazione. Un oscillatore con frequenza propria ν_0 assorbe ed emette luce a frequenza ν_0 . Come è noto la potenza emessa da una carica accelerata è

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} a^2$$

dove a è l'accelerazione. La potenza assorbita è fornita dal lavoro del campo elettrico della radiazione $eE \cdot v$. L'ampiezza di oscillazione è proporzionale al campo elettrico, quindi il lavoro è proporzionale a E^2 , cioè alla densità di energia. All'equilibrio l'energia emessa è uguale all'energia assorbita ed un semplice calcolo, riportato per comodità nel

³Lo studio della radiazione di corpo nero costituiva da anni l'interesse scientifico di Planck, nel lavoro del 1900 vengono utilizzate molte idee sviluppate in lavori precedenti.

paragrafo 1.C dà la relazione fra l'energia media dell'oscillatore di frequenza ν , E_ν , e la densità spettrale:

$$\boxed{u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E_\nu} \quad (1.8)$$

Notiamo che, in accordo col teorema di Kirchhoff, nella (1.8) non compaiono i parametri dell'oscillatore, e, m . Se si riesce a calcolare l'energia media termica dell'oscillatore, E_ν , si ha la soluzione del problema⁴. La (1.8), assieme alla legge di Wien, assicura che a fisso ν , E_ν è una funzione solo di T :

$$E_\nu = E_\nu(T) \quad (1.9)$$

È ben noto, ed era noto da oltre 30 anni nel 1900, che un oscillatore armonico in equilibrio termico ha classicamente un'energia media $E_\nu = kT$: è il teorema di equipartizione dell'energia, ad ogni grado di libertà che compare in forma quadratica nell'Hamiltoniana è associata un'energia $\frac{1}{2}kT$ e l'oscillatore ha un grado di libertà traslazionale, $p^2/2m$, ed uno vibrazionale, $\frac{1}{2}m\omega_0^2q^2$. Probabilmente Planck non crede alla validità del teorema di equipartizione e non lo applica, per fortuna, alla (1.8): se lo avesse fatto non avrebbe scoperto la legge (1.7). Planck parte dal secondo principio della termodinamica applicato agli oscillatori. L'entropia è una quantità estensiva, se consideriamo fisso il volume della cavità possiamo considerare l'entropia per oscillatore come funzione dell'energia E_ν e scrivere il secondo principio nella forma

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (1.10)$$

Siccome nel discorso che segue ν è fisso tralasceremo di indicarlo. S indica l'entropia per oscillatore ed E l'energia media per oscillatore. Nella (1.10) la temperatura T va pensata come funzione di E , ottenuta invertendo la (1.9). Viceversa se si conosce dS/dE in funzione di E si può trovare la (1.9).

Consideriamo ad esempio la legge fenomenologica di Wien. Dalla (1.8) segue

$$E = \alpha\nu e^{-\beta\nu/T} \Rightarrow -\frac{\beta\nu}{T} = \log\left(\frac{E}{\alpha\nu}\right) \quad (1.11a)$$

$$\frac{d^2S}{dE^2} = \frac{d}{dE}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{\beta\nu}\frac{1}{E} \quad (1.11b)$$

Ripetiamo: i fattori ν sono costanti, sono stati messi in evidenza per sottolineare che i due coefficienti α, β sono costanti universali, indipendenti da ν .

Viceversa assumendo l'equazione (1.11b) si ricava la legge di Wien. Notiamo che in questo modo la costante α è una costante di integrazione. Una relazione del tipo $d^2S/dE^2 \propto 1/E$ era stata ipotizzata da Planck in base ad un modello piuttosto complicato, ma i dati sperimentali indicavano una violazione della legge di Wien e quindi la non validità di questa equazione. Dalla (1.11a) vediamo che per $T \rightarrow 0$, oppure $\nu \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$. In questo regime la (1.11a) è in accordo con i dati, quindi la correzione deve consistere in qualcosa che si annulla più rapidamente di E quando $E \rightarrow 0$. L'ipotesi più semplice è

$$\frac{d^2S}{dE^2} = -\frac{1}{a_1} \frac{1}{E(a_2 + E)} \quad (1.12)$$

Integrando la (1.12) si ha:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = -\frac{1}{a_1 a_2} \int dE \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{a_2 + E} \right) = -\frac{1}{a_1 a_2} \left[\log \frac{E}{a_2 + E} + c \right] \quad (1.13)$$

Un punto da sottolineare è ora il seguente: per $T \rightarrow \infty$, l'energia media dell'oscillatore deve divergere, quindi il limite $E \rightarrow \infty$ della (1.13) deve essere nullo, questo fissa la

⁴Per evitare malintesi le energie che compaiono nella (1.8) sono energie *termiche*, lo zero dell'energia cioè è fissato a $T = 0$. Eventuali altre forme che non dipendono dalla temperatura sono escluse.

costante additiva $c = 0$. Si hanno quindi ancora 2 costanti, come nel caso della legge di Wien. Notiamo che il vincolo $E \rightarrow \infty$ per $T \rightarrow \infty$ è incompatibile invece con la (1.11a). Imponendo ora che per $E \rightarrow 0$, cioè $T \rightarrow 0$ si recuperi la (1.11a) si ottiene

$$a_1 a_2 = \beta \nu \quad a_2 = \alpha \nu \quad (1.14)$$

Invertendo la (1.13) e usando la (1.8)

$$E = \alpha \nu \frac{e^{-\beta \nu / T}}{1 - e^{-\beta \nu / T}} = \alpha \nu \frac{1}{e^{\beta \nu / T} - 1} \Rightarrow u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi \alpha \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta \nu / T} - 1} \quad (1.15)$$

Cambiando nome alle costanti

$$\alpha = h \quad \beta = \frac{h}{k}$$

si ha la legge di Planck nella notazione usuale. L'identificazione della costante di Boltzmann segue dal limite di alta temperatura:

$$E_\nu \rightarrow \alpha \nu \frac{T}{\beta \nu} = \frac{\alpha}{\beta} T \quad (1.16)$$

Notiamo due cose molto importanti:

- Il teorema di equipartizione classico non è un “optional” della fisica classica, se è violato, come nella (1.15), qualche principio fondamentale deve venire a mancare.
- Dai dati sperimentali, piuttosto precisi, Planck ricava il valore delle due costanti h, k . Dal valore di k si possono ricavare il numero di Avogadro, usando la costante dei gas, e, dal valore del Faraday, la carica dell'elettrone:

$$N_A = R/k \quad F = N_A e \quad (1.17)$$

i valori ricavati sono i migliori per l'epoca in esame, solo diversi anni dopo, ad esempio, la misura di e è stata migliorata. Lo stesso si può dire per il valore di N_A .

- Dal valore di u_ν è possibile ricavare la costante di Stefan-Boltzmann

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \quad a = \frac{4\sigma}{c} = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} \quad (1.18)$$

Usando l'integrale

$$I = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

si ha

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = \frac{8\pi k^4}{h^3 c^3} T^4 \cdot I$$

da cui segue la (1.18).

La conclusione che si può trarre dalle previsioni (1.17) è che la formula di Planck è qualcosa di più di un semplice accordo fenomenologico, mentre l'indicazione teorica è che qualcosa di rilevante deve essere sbagliato nella fisica classica.

Quanto rilevante sia lo scostamento dalla fisica classica lo si capisce nella proposta di spiegazione che Planck avanza nel lavoro[Pla00b]. Riscrivendo la (1.13) con il valore delle costanti (1.14) e integrando si ha

$$S = \frac{\alpha}{\beta} \left[\left(1 + \frac{E}{\alpha \nu} \right) \left(\log \left(1 + \frac{E}{\alpha \nu} \right) - 1 \right) - \frac{E}{\alpha \nu} \left(\log \left(\frac{E}{\alpha \nu} \right) - 1 \right) \right] + S_0$$

Per $T \rightarrow 0$, $E \rightarrow 0$. Imponendo⁵ $S(0) = 0$ si ha $S_0 = 1$ e, sostituendo il valore noto delle costanti

$$S = k \left[\left(1 + \frac{E}{h\nu} \right) \log \left(1 + \frac{E}{h\nu} \right) - \frac{E}{h\nu} \log \left(\frac{E}{h\nu} \right) \right] \quad (1.19)$$

Naturalmente dall'espressione (1.19), derivando si ottiene la formula di Planck, come visto precedentemente. Si tratta quindi di dimostrare la (1.19). Ricordiamo che in termini statistici l'entropia di un sistema è data da

$$S = k \log W \quad (1.20)$$

dove W , nel linguaggio usuale, è il numero di microstati corrispondente al macrostato di equilibrio. Confrontando la (1.20) con la (1.19) è naturale provare a calcolare S valutando W all'equilibrio. Il ragionamento di Planck è il seguente. Consideriamo N oscillatori. Sia E_N l'energia di equilibrio e S_N la corrispondente entropia. All'equilibrio l'energia E_N è in qualche modo distribuita fra gli N oscillatori e l'energia media per oscillatore è $E = E_N/N$. Supponiamo di considerare l'energia come composta da tante piccole parti, ε , si avrà $E_N = P\varepsilon$, P è il numero di pezzetti di energia. Planck afferma che W è il numero di modi in cui questa energia può essere distribuita, il nome tecnico usato per un microstato, all'epoca, era *complessione*. Quindi W è il numero di modi in cui P palline *identiche* possono essere distribuite in N cassetti. È facile calcolare questo numero: se si tracciano $N - 1$ righe verticali, si delimitano N cassetti, comprendendo lo spazio a sinistra della prima riga e a destra dell'ultima. Si distribuiscono ora P palline nei cassetti, il numero delle distribuzioni possibili si ottiene permutando fra di loro l'insieme delle palline e degli oggetti, $(N + P - 1)!$. Le $(N - 1)!$ permutazioni che scambiano fra loro le righe sono ininfluenti, e lo stesso dicasi delle $P!$ permutazioni delle palline, quindi

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!P!} \quad (1.21)$$

Essendo $N \gg 1, P \gg 1$, possiamo trascurare il termine -1 nella espressione precedente ed applicare la formula di Stirling $\log(n!) \sim n(\log n - 1)$, ottenendo

$$\begin{aligned} S_N &= k [(N + P)(\log(N + P) - 1) - N(\log N - 1) - P(\log P - 1)] = \\ &= kN \left[\left(1 + \frac{P}{N} \right) \log \left(1 + \frac{P}{N} \right) - \frac{P}{N} \log \frac{P}{N} \right] \end{aligned}$$

Ricordando che $P = E_N/\varepsilon = NE/\varepsilon$ si ha, per l'entropia per oscillatore

$$S = \frac{S}{N} = k \left[\left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \log \left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{E}{\varepsilon} \log \left(\frac{E}{\varepsilon} \right) \right] \quad (1.22)$$

Che è *identica* alla (1.19) se si identifica il “pezzetto minimo” di energia ε con $h\nu$.

Il problema è che *non si può fare* il limite $\varepsilon \rightarrow 0$, questo corrisponde al limite $\nu \rightarrow 0$ nella (1.19), cioè $E \rightarrow \infty$ ed in questo caso si ricade nel caso classico in cui $E = kT$. Quindi la formula di Planck si ottiene assumendo una **discretizzazione dell'energia** in **quanti** di grandezza $h\nu$.

È ovvio che questo è in contrasto con tutta la meccanica classica, non solo, rischia di entrare in conflitto con le stesse equazioni di Maxwell nella cavità, cioè nel vuoto. Comunque a questo livello la situazione è perlomeno ambigua. Si può ad esempio pensare a qualche, oscuro in verità, meccanismo dinamico che provochi a livello effettivo una discretizzazione del tipo (1.22). Il vero problema è la violazione del principio di equipartizione dell'energia. Un altro problema all'apparenza tecnico è che il conteggio usato per dedurre la (1.22) *non è il conteggio di Boltzmann*, o almeno non sembra il conteggio di Boltzmann. Le differenze sono due

⁵L'annullarsi dell'entropia per $T = 0$ è il contenuto del *Teorema di Nerst*.

- Nel normale conteggio combinatorio per il calcolo del numero di microstati, si considerano gli stati di oggetti *distinguibili*, le particelle di un gas, mentre le quantità ε usate da Planck sono oggetti *indistinguibili*.
- Nel conteggio di Boltzmann occorre scrivere la realizzazione di un macrostato generico e trovare S all'equilibrio massimizzando questa espressione, questo identifica lo stato di equilibrio come lo stato più probabile. Nel risultato (1.22) non si è effettuata nessuna operazione di massimizzazione, quindi non è molto chiaro in che senso il conteggio fatto descriva lo stato di equilibrio, non avendo specificato quali sono gli altri stati possibili. Questo conteggio fu ampiamente discusso, e criticato, nei primi anni del 900, vedremo più avanti qual'è la spiegazione corretta.

Il problema del principio di equipartizione dell'energia viene sollevato in varie forme da Raleigh, Einstein, Jeans. Ponendo $E_\nu = kT$ la formula (1.8) diventa

$$u_\nu(\nu, T) \simeq \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT \quad (1.23)$$

e prende il nome di formula di Raleigh-Jeans. Un punto interessante è che può essere dedotta *senza far ricorso* agli oscillatori materiali. Se consideriamo una cavità a pareti riflettenti, possiamo decomporre il campo elettrico, e quello magnetico, in onde stazionarie, diciamo che si annullano ai bordi. Per annullarsi ai bordi, $x = L$, una funzione del tipo

$$\sin(2\pi \frac{x}{\lambda})$$

deve avere $\lambda = \frac{2L}{n}$, cioè per ogni lato occorre sistemare un numero intero di semilunghezze d'onda. Queste lunghezze d'onda corrispondono a frequenze

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{nc}{2L} \quad n = 1, 2 \dots$$

Questo vale per ognuna delle 3 direzioni spaziali. Il numero di frequenze possibili, o *modi di vibrazione*, è allora il volume individuato dalle triplette di interi positivi $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, tutti in un ottante dello spazio tridimensionale. L'elemento di volume in questo spazio è

$$\frac{1}{8}4\pi n^2 dn = 4\pi \frac{\nu^2}{c^3} L^3 d\nu \quad \nu = |\mathbf{n}| \frac{c}{2L}$$

Tenendo conto che per ogni modo di vibrazione del campo elettrico ci sono due modi di polarizzazione, il numero di modi in frequenza, per unità di volume, è

$$Z_\nu d\nu = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad (1.24)$$

Ogni modo di vibrazione è un modo armonico, quindi a tutti gli effetti un oscillatore. La densità di energia di radiazione è allora

$$u_\nu(\nu, T) = Z_\nu E_\nu \quad (1.25)$$

dove E_ν è l'energia media di un *oscillatore di campo* (nel 1900, per Raleigh, un oscillatore dell'etere): la (1.25) coincide con la (1.8). Questo modo di procedere ha il vantaggio di focalizzare l'attenzione sulla radiazione.

È a questo punto che compare un rivoluzionario lavoro di Einstein[Ein05], che da una parte ribadisce la validità in meccanica classica del principio di equipartizione, dall'altra segna la nascita del concetto di fotone.

1.3 Il fotone.

Vogliamo capire quali sono le implicazioni della formula di Planck per la radiazione elettromagnetica, cioè cosa dice sulla luce. Seguiremo essenzialmente la logica usata da Einstein in una serie di lavori scritti a partire dal 1905: in questi lavori vengono delineati molti dei concetti che costituiranno l'ossatura della meccanica quantistica.

Nella regione infrarossa della radiazione di corpo nero, per $h\nu \ll kT$, la legge di Planck riproduce la legge di Raleigh-Jeans, (1.23). Quindi almeno nella zona di grandi lunghezze d'onda le previsioni della fisica classica funzionano. D'altra parte la stessa legge, *non può avere validità generale*. Infatti se fosse sempre valida si avrebbe, per l'energia totale

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu = \infty \quad (\text{catastrofe ultravioletta}) \quad (1.26)$$

un risultato paleamente assurdo[Ein05]. Quindi nella regione $h\nu \gg kT$ non possono valere le leggi della meccanica classica e/o dell'elettromagnetismo classico. Il fatto che la stessa legge (1.26) possa essere ottenuta considerando gli oscillatori di campo, indipendentemente quindi dai particolari meccanismi di interazione, induce a ritenere che l'opzione “e/o” vada intesa come un “e”, cioè non possono valere le equazioni di Maxwell. Facciamo notare di nuovo che si tratta delle equazioni di Maxwell nel vuoto, cioè una delle cose meglio verificate della fisica.

Sia la formula di Planck, sia la legge fenomenologica di Wien, indicano una modifica della (1.23) per $h\nu \gg kT$, quindi la domanda è: come si descrive la radiazione elettromagnetica in questo regime? La deduzione di Planck suggerisce una discretizzazione dei processi di emissione ed assorbimento, è quindi naturale pensare che uno stesso tipo di discretizzazione possa avvenire a livello di radiazione, per la radiazione questo significa interpretare la luce in termini di particelle, che saranno chiamate **fotoni**. Quanto questo sia in contrasto con tutta l'evidenza dei fenomeni di interferenza, diffrazione, etc., è cosa facile da immaginare.

Ogni fotone dovrebbe avere una certa energia e , vista l'analogia della legge di Wien con la distribuzione di Maxwell di un gas perfetto, o in generale con la distribuzione di Boltzmann, $\exp(-E/kT)$, ci si aspetta che questa energia cresca con la frequenza. Nella zona $h\nu \gg kT$ la densità di energia tende rapidamente a zero con la frequenza, quindi, se di fotoni si tratta, in questo regime si deve avere un gas “rarefatto” di fotoni. Se il gas non fosse rarefatto ci potrebbero essere problemi a distinguere una distribuzione continua di energia, come quella aspettata classicamente, da una distribuzione discretizzata ed organizzata in *quanti* elementari. Se invece il gas è rarefatto la cosa è relativamente semplice: dividiamo il volume della cavità in piccoli elementi, se distribuiamo l'energia in forma discretizzata ci saranno delle cellette vuote e delle cellette piene, come se distribuissimo delle palline. Il punto essenziale è che una pallina o c'è o non c'è, non può esserci mezza pallina, mentre non si hanno vincoli per una distribuzione continua. In un normale gas questo semplice concetto geometrico è tradotto in una proprietà dell'entropia. Se dividiamo il volume V in cellette di dimensioni v la probabilità di trovare una particella in una data celletta è proporzionale a v/V , la probabilità di trovarne N sarà proporzionale a $(v/V)^N$, se supponiamo che le particelle siano statisticamente indipendenti (lo sono di sicuro se il gas è rarefatto). Se consideriamo due diverse suddivisioni, la probabilità relativa sarà

$$P_N = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^N \quad (1.27)$$

P_N è il rapporto fra la probabilità di trovare N particelle in un volumetto v_2 e la probabilità di trovare N particelle in un volumetto v_1 . Ma sappiamo che la relazione di Boltzmann $S = k \log W$ lega l'entropia alla probabilità di un dato stato di equilibrio, quindi considerando

l'entropia di un volumetto v_2 e quella di un volumetto v_1 si ha

$$S_2 - S_1 = k \log P_N = k \log \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^N \Rightarrow S = kN \log(V) + f \quad (1.28)$$

con f indipendente da V .

Se i fotoni esistono l'entropia della radiazione di corpo nero, per $h\nu \gg kT$, deve soddisfare ad una relazione come la (1.28). L'entropia della radiazione può essere scritta nella forma

$$S = sV = V \int_0^\infty s_\nu(u_\nu, \nu) d\nu \quad (1.29)$$

La (1.29) è una “decomposizione spettrale” per l'entropia. Il volume a fattore indica la proprietà estensiva, le variabili u_ν sono intensive. Noi vogliamo “estrarre” dalla (1.29) solo la parte ad alta frequenza. Se consideriamo un volume unitario, quindi fisso, il secondo principio della termodinamica mette in relazione⁶ s_ν e u_ν :

$$\frac{ds_\nu}{du_\nu} = \frac{1}{T} \quad (1.30)$$

Nel limite $h\nu \gg kT$ possiamo usare la relazione di Wien per ricavare $1/T$

$$\frac{ds_\nu}{du_\nu} = \frac{1}{T} = -\frac{k}{h\nu} \log \frac{u_\nu}{\alpha\nu^3}$$

da cui integrando

$$s_\nu = -\frac{k}{h\nu} u_\nu \left[\log \frac{u_\nu}{\alpha\nu^3} - 1 \right] \quad (1.31)$$

Consideriamo ora l'energia, dovuta ad un intervallo $\delta\nu$ di frequenza, $E = Vu_\nu\delta\nu$ e la corrispondente entropia, $S = Vs_\nu\delta\nu$, dalla (1.30) si ha

$$S(V, E) = -\frac{k}{h\nu} E \left[\log \frac{E}{V\delta\nu\alpha\nu^3} - 1 \right]$$

quindi considerando due diversi volumi

$$S_2 - S_1 = k \frac{E}{h\nu} \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1.32)$$

confrontando questa espressione con la (1.28) si ha che la radiazione di corpo nero ad alta frequenza si comporta come un gas rarefatto di particelle di energia $h\nu$, in modo che $E/h\nu$ sia il numero di particelle (fotoni). In altre parole [Ein05], è lecito ipotizzare che la radiazione elettromagnetica sia costituita da particelle. Notiamo che questa interpretazione a “particelle indipendenti” è valida nella regione $h\nu \gg kT$, cioè lontano dalla zona di validità della legge di Raleigh-Jeans. Nel lavoro del 1905 [Ein05], ed in quelli successivi, Einstein propone diversi esperimenti che possono convalidare questa interpretazione. Il più noto è l'*effetto fotoelettrico*, ed il suo inverso, l'*effetto Volta*.

1.3.1 Effetto fotoelettrico.

Se si invia della radiazione elettromagnetica su un metallo, si osserva una emissione di elettroni, questo effetto si chiama *effetto fotoelettrico*. È noto che per estrarre degli elettroni da un metallo occorre fornire una certa energia, il cosiddetto potenziale di estrazione, W , caratteristico del metallo. La spiegazione classica dell'effetto fotoelettrico è chiara: il campo elettrico dell'onda incidente accelera l'elettrone e quando la sua energia supera W ,

⁶Le affermazioni (1.29) e (1.30) anche se intuitive, non sono in realtà banali, ne diamo una dimostrazione in appendice 1.A.2.

l'elettrone viene emesso. L'energia trasferita è proporzionale all'intensità della radiazione, quindi ci si aspetterebbero degli elettroni energetici per onde di alta intensità, mentre non ci si aspetta nessuna dipendenza significativa dalla frequenza della radiazione incidente. La situazione sperimentale, come evidenziato da Lenard nel 1902[Len02], è *completamente opposta*

- 1) C'è una frequenza caratteristica ν_{min} al di sotto della quale, qualunque sia l'intensità della radiazione, non vengono emessi elettroni.
- 2) L'energia degli elettroni *dipende* dalla frequenza ma *non dipende* dall'intensità.
- 3) Gli elettroni vengono emessi a qualunque intensità della radiazione, anche a bassissime intensità. Al descrescere dell'intensità ne vengono emessi meno.

La spiegazione di questi fatti è immediata se si considera la luce come composta da fotoni. Un fotone di energia $h\nu$ può al massimo cedere tutta la sua energia ad un elettrone del metallo, questo ne può perdere eventualmente una parte per "attrito" (urti col materiale), uscendo dal metallo stesso. Quindi l'elettrone è estratto dal metallo solo se $h\nu > W$, il che spiega la soglia in frequenza, anzi mette in relazione la soglia con il potenziale di estrazione. L'energia, massima, dell'elettrone estratto è

$$E_{max} = h\nu - W \quad (1.33)$$

L'intensità dell'onda è proporzionale al numero di fotoni, quindi al variare dell'intensità l'unica cosa che varia è il *numero* di elettroni emessi, non la loro energia. Tutti questi effetti ed in particolare la relazione (1.33) sono stati verificati sperimentalmente negli anni fra il 1905 ed il 1920[Mil14], facendo a poco a poco accettare l'idea dell'esistenza dei fotoni.

L'effetto Volta è l'inverso dell'effetto photoelettrico: se un fascio di elettroni incide su un metallo e viene assorbito, si ha un'emissione di radiazione. La (1.33) in questo caso predice che la frequenza della luce emessa è $h\nu = E + W$. Anche questo effetto ha avuto conferma sperimentale in quegli anni[Dua15]. Per le altre prime applicazioni del concetto di fotone il lettore può consultare gli articoli[Ein05, Ein06].

Ci occuperemo più avanti delle altre caratteristiche del fotone.

1.4 Livelli energetici discreti.

Facciamo il punto della situazione: la formula di Planck descrive in modo perfetto la radiazione di corpo nero, la sua spiegazione teorica richiede in qualche modo una discretizzazione degli scambi di energia fra radiazione ed atomo, d'altra parte l'interpretazione di Einstein della radiazione presuppone una discretizzazione della radiazione stessa. Entrambe queste cose, ovviamente, sono inconsistenti con la meccanica classica. È merito ancora di Einstein[Ein06], nel 1906, avere messo in luce i problemi e proposto in modo chiaro la necessità di un'ulteriore rottura con la meccanica classica: la quantizzazione dell'energia per i corpi materiali, oltre che per la radiazione.

Cominciamo col notare che nell'ambito dell'elettromagnetismo classico non è naturalmente possibile che un oscillatore assorba energia "a salti", quindi se si assume corretta la deduzione di Planck ciò significa che l'interazione oscillatore-atomo *non è descritta* dall'elettromagnetismo classico. Ma l'elettromagnetismo classico è stato usato nella derivazione della (1.8)! La conclusione è che in realtà la (1.8) è un'ipotesi. Il secondo punto è che in meccanica classica, *qualunque sia l'interazione* dell'oscillatore col campo elettromagnetico, l'energia termica media di un oscillatore è kT , si ricade cioè nella formula di Raleigh-Jeans.

Questa conclusione è estremamente generale. La distribuzione statistica, in energia, di un sistema è data dalla legge di Boltzmann

$$dP = Ce^{-E/kT}\omega(E)dE \quad (1.34)$$

$\omega(E)$ è la densità degli stati, C una costante di normalizzazione. Questa formula, per oscillatori indipendenti, implica $\bar{E} = kT$, lo sappiamo già. Il lettore, se vuole, può trovare la dimostrazione dettagliata a partire dalla (1.34) nel paragrafo 1.4.1. Il punto importante è che questa conclusione dipende solo dalla densità degli stati dell'oscillatore, in ultima analisi dalla forma quadratica dell'Hamiltoniana, **non dall'interazione elettromagnetica**. L'unico modo per non ottenere la formula di Raleigh-Jeans è che la densità degli stati *non sia* quella classica. Per un oscillatore classico $\omega(E) = 1$, cioè tutte le energie, a parte il fattore di Boltzmann, sono pesate uguali. La chiave per capire come cambia $\omega(E)$ è l'ipotesi dei fotoni di Einstein.

La descrizione di Einstein della radiazione di corpo nero descrive la luce come un insieme di particelle di energia $h\nu$: questa conclusione *non fa uso della* (1.8), quindi non presuppone nessun meccanismo particolare⁷. Se l'energia di radiazione è discretizzata può essere assorbita solo in forma di "quanti" di grandezza $h\nu$, ma allora l'energia dell'oscillatore può variare **solo di** $h\nu$. Questo è compatibile con la descrizione di Planck ma la richiesta della possibilità di una descrizione statistica impone qualcosa di più: queste energie sono *le sole possibili* per l'oscillatore, a meno di una costante additiva. In altre parole le uniche energie possibili, per il singolo oscillatore, sono:

$$\boxed{E_n = E_0 + nh\nu \quad n \geq 1} \quad (1.35)$$

Trascuriamo l'energia E_0 , che come vedremo in seguito non va in effetti considerata per questo problema. Dimostriamo[Ein06] che dalla (1.35) si riottiene la legge di Planck. Si possono dare diverse versioni di questo fatto, la più semplice è la seguente. Per oscillatori indipendenti la (1.34) può essere applicata al singolo oscillatore. Se sono possibili **solo** i livelli energetici (1.35) la densità degli stati è, in notazione moderna, a meno di una costante moltiplicativa inessenziale per le medie,

$$\omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (1.36)$$

Per il lettore che non conosce la distribuzione di Dirac δ : se sono presenti solo livelli discreti invece degli integrali sull'energia bisogna fare delle somme. Per l'energia media si ha allora

$$\bar{E} = \frac{\int EdP}{\int dP} = \sum_{n=1}^{\infty} nh\nu \cdot e^{-nh\nu/kT} \left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} \right]^{-1}$$

Usando

$$\sum_1^{\infty} x^n = \frac{x}{1-x} \quad \sum_1^{\infty} nx^n = x \frac{d}{dx} \sum_1^{\infty} x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (1.37)$$

si ha

$$\bar{E} = h\nu \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.38)$$

Usando la (1.8):

$$\boxed{E_{\nu} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad u_{\nu} = 8\pi h\nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}} \quad (1.39)$$

cioè la formula di Planck. Nel paragrafo seguente è brevemente analizzata la relazione fra discretizzazione dell'energia e conteggio degli stati.

Se fossero presenti altri livelli cambierebbe la densità $\omega(E)$, cioè la (1.36), e non si otterebbe la formula di Planck.

⁷Nella deduzione si è fatto uso della legge di Wien, non dimostrata se non si usa la legge di Planck, ma a questo livello l'esistenza dei fotoni è l'ipotesi di partenza, non va vista come una conseguenza di un'altra legge.

Una dimostrazione formale può essere questa. In una distribuzione di Boltzmann, effettuando le derivate rispetto a T di \bar{E} , si possono ricavare i valori medi di E^2 , E^3 etc. cioè i momenti della distribuzione. Una distribuzione di probabilità regolare è individuata univocamente dai suoi momenti, quindi la soluzione trovata è unica.

La conclusione che si può trarre a questo punto è che la dinamica microscopica deve essere tale da imporre una discretizzazione dell'energia, quindi la meccanica classica è esclusa.

L'unico punto (relativamente) insoddisfacente, per ora, è il fatto che si sia dovuta assumere, nella deduzione, la validità della (1.8), cioè della relazione fra energia della radiazione ed energia dell'oscillatore, cosa opinabile, vista la dimostrata non validità della descrizione classica. Un altro fondamentale lavoro, sempre di Einstein, del 1917[Ein17] rimedia a questo punto, introducendo il concetto di emissione spontanea ed emissione indotta, e dando, in ultima analisi, la prima derivazione consistente della legge di Planck basata sullo scambio di energia radiazione-materia.

1.4.1 Conteggi e spazio delle fasi.

Presentiamo due modi diversi, ma equivalenti, di ricavare i risultati (1.21), (1.22), entrambi basati sulla discretizzazione dell'energia.

Probabilità massima. Per calcolare l'energia media di un oscillatore a frequenza ν consideriamo N oscillatori. Se l'energia è discretizzata ognuno di essi può assumere un multiplo del quanto elementare ε . Sia N_k il numero di oscillatori con energia $k\varepsilon$. Il numero di modi in cui possono essere suddivisi N oscillatori *indipendenti e distinguibili* è

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} \quad N_k = \# \text{ oscillatori con energia } k\varepsilon \quad (1.40)$$

i vincoli macroscopici che individuano lo stato sono: il numero di oscillatori (N) e l'energia totale del sistema, (U):

$$N = \sum N_i \quad U = \sum N_k \cdot k\varepsilon \quad (1.41)$$

In meccanica statistica si mostra come nel limite termodinamico, $N \rightarrow \infty$, nell'ipotesi di equiprobabilità di tutte le configurazioni, lo stato di equilibrio macroscopico si può ottenere come lo stato di probabilità massima, che corrisponde allo stato con il maggior numero di realizzazioni possibili. Si tratta perciò di massimizzare l'espressione (1.40), o più semplicemente $\log(W)$, soggetta ai vincoli (1.41), cosa che si può fare introducendo dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial N_s} \left(\log W + \lambda_1(\sum N_s - N) + \lambda_2(\sum N_s \cdot s\varepsilon - U) \right) = 0$$

usando l'approssimazione di Stirling

$$\log(n!) = n(\log n - 1) \quad (1.42)$$

si ricava

$$N_s = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 s \varepsilon}$$

I moltiplicatori di Lagrange sono fissati dalle condizioni ausiliarie (1.41). Usando le (1.37):

$$e^{\lambda_1} = N(1 - e^{\lambda_2 \varepsilon}) \quad N \frac{e^{\lambda_2 \varepsilon}}{1 - e^{\lambda_2 \varepsilon}} = U \equiv NE \quad \Rightarrow \quad e^{\lambda_2 \varepsilon} = \frac{E/\varepsilon}{1 + E/\varepsilon}$$

L'entropia è definita da $S = k \log(W_{max})$ quindi

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= N(\log(N) - 1) - \sum_s N_s(\log(N_s) - 1) = \\ &= N \log(N) - \sum_s N_s \lambda_1 - \sum_s N_s \lambda_1 s \varepsilon = N \log(N) - N \lambda_1 - \lambda_2 N E \end{aligned}$$

da cui

$$\frac{S}{k} = N \log\left(1 + \frac{E}{\varepsilon}\right) - N \frac{E}{\varepsilon} \log \frac{E/\varepsilon}{1 + E/\varepsilon} = N \left[\left(1 + \frac{E}{\varepsilon}\right) \log\left(1 + \frac{E}{\varepsilon}\right) - \frac{E}{\varepsilon} \log \frac{E}{\varepsilon} \right] \quad (1.43)$$

Insieme microcanonico. I valori medi in meccanica statistica sono calcolati su *ensembles*, cioè su misure di probabilità che forniscono una termodinamica. Il più semplice è l'ensemble microcanonico, che è definito assegnando uguale probabilità a tutti gli elementi dello spazio delle fasi del sistema compresi fra energia U e $U + \Delta U$, dove U è l'energia totale. L'entropia è definita, a meno di una costante che qui non interessa:

$$S = k \log \int_U^{U+\Delta U} \prod_k (dp_k dq_k) \quad (1.44)$$

il prodotto è sulle variabili canoniche del sistema. Per un oscillatore armonico di energia E :

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = E \quad (1.45)$$

La curva (1.45) è un'ellisse di area proporzionale ad E , per cui passando a "coordinate radiali"

$$dpdq \propto dE \quad (1.46)$$

e quindi

$$S = k \log \int_U^{U+\Delta U} \prod_k dE_k + S_0 \quad (1.47)$$

Se l'energia è discretizzata al posto dell'integrale occorre fare una somma e ponendo $\Delta U = \varepsilon$ si ha che l'integrale (1.47) si riduce a

$$S = k \log \sum_{\sum E_j = U} 1 = k \log W$$

dove W è il numero di "punti" sulla superficie $U = \sum_j E_j$, cioè il numero di modi di ottenere un intero $U = P\varepsilon$ a partire da N (il numero di oscillatori) interi n_i , dove $E_i = n_i \varepsilon$, cioè il numero di modi di scrivere

$$\sum_{i=1}^N n_i = P$$

ma questo è esattamente il valore già calcolato (1.21): corrisponde a porre n_i unità ε in ogni "cassetto" costituito dall'oscillatore i -esimo:

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!} \quad (1.48)$$

si riottiene perciò il risultato di Planck.

NOTA. Entrambe le derivazioni presentate in questo paragrafo **sembrano** una derivazione consistente con il conteggio di Boltzmann, o equivalentemente con l’ensemble classico microcanonico di Gibbs (che Boltzmann naturalmente conosceva e chiamava *ergodo*). In realtà in entrambi gli approcci la distribuzione di equilibrio è definita a partire dall’assegnazione a priori di stati equiprobabili. Banalizzando: alla domanda qual’è la probabilità che gettando due dadi si possa ottenere un dato numero, 10 diciamo, è possibile rispondere solo assegnando per via empirica o teorica una distribuzione di probabilità per tutti gli eventi che costituiscono l’*ensemble*, qui i possibili risultati. In molti casi, in particolare nei dadi ed in meccanica statistica per sistemi non interagenti, questo si fa decidendo quali sono gli eventi elementari ed assegnando una probabilità uguale ai diversi elementi. Nel caso dei dadi si suppone che dadi non siano truccati, si assegna la probabilità 1/6 al risultato di ogni faccia e si costruiscono le probabilità dell’evento “risultato del lancio di due dadi”, come il rapporto fra i casi favorevoli e quelli possibili. Notiamo che in ogni caso dobbiamo avere un procedimento per contare i possibili risultati del lancio, cioè dobbiamo definire cosa intendiamo per evento. Nel caso della meccanica statistica classica gli “stati equiprobabili”, corrispondenti alle facce dei dadi, sono le coppie posizione-impulso di ogni particella, cioè i punti nello spazio delle fasi del sistema. Assegnate queste come equiprobabili, nell’insieme microcanonico, dobbiamo “contare” in quanti modi è possibile costruire uno stato macroscopico dato, che qui è l’*evento*, cioè il lancio dei dadi. Assumere che gli stati equiprobabili siano gli intervalli di energia *non è* la stessa cosa che assumere come equiprobabili i punti nello spazio delle fasi. Torneremo sull’argomento nel paragrafo 1.9.

1.5 Emissione e assorbimento: coefficienti di Einstein.

Come vedremo nei prossimi paragrafi il quadro delineato nel paragrafo precedente per l’oscillatore armonico si generalizza agli altri sistemi: l’energia di un sistema legato, come una molecola, un atomo etc., ha valori *discreti*: $E_1, E_2 \dots$

La differenza rispetto al caso semplice dell’oscillatore armonico è di due tipi:

- a) I livelli non sono necessariamente equispaziati.
- b) Ad ogni livello possono corrispondere più “stati interni” dell’oggetto, g_n . Il coefficiente g_n è detto “degenerazione del livello”. Genericamente g_n è dovuto al fatto che diverse configurazioni del sistema possono corrispondere alla stessa energia, è quello che succede ad esempio ruotando nello spazio una molecola. Come vedremo l’introduzione della teoria dei quanti permette il calcolo di g_n , ma per le considerazioni seguenti il valore di g_n è inessenziale.

Questo quadro presenta una grave lacuna: come si tratta il campo elettromagnetico? Sappiamo dal paragrafo precedente che è possibile trattare la luce in termini di fotoni, ma non abbiamo ancora nessun modello preciso che sostituisca le equazioni di Maxwell e, a maggior ragione, nessun indizio su come debba essere trattata l’interazione elettromagnetica.

In questo paragrafo, seguendo la prima parte del lavoro [Ein17], dimostreremo che da alcune ragionevolissime e molto generali ipotesi sull’interazione elettromagnetica e dallo schema precedente sulla struttura dei livelli energetici discendono due cose:

- a) Una precisa relazione fra assorbimento ed emissione di luce.
- b) La formula di Planck per la radiazione di corpo nero.

Per concretezza possiamo considerare un gas, raro, di molecole⁸ all’equilibrio termico. La probabilità di avere una molecola nel livello energetico n -esimo è proporzionale al corrispondente fattore di Boltzmann

$$g_n e^{-E_n/kT} \rightarrow P_n = C g_n e^{-E_n/kT} \quad (1.49)$$

⁸Qui “molecole” è un nome generico dato ai sistemi microscopici.

C è una costante di normalizzazione, fissata da $\sum_n P_n = 1$. La (1.49) è data dalla generalizzazione della (1.36): tenendo conto della molteplicità dei livelli si può scrivere

$$\omega(E) = \sum_n g_n \delta(E - E_n) \quad (1.50)$$

da cui segue la (1.49). Consideriamo ora una particolare coppia di livelli, u, d (up,down), con

$$E_u > E_d \quad (1.51)$$

A causa dell'interazione elettromagnetica la molecola può effettuare delle transizioni fra i due livelli, e, in questo processo, può cedere o assorbire energia dalla radiazione, ad una frequenza caratteristica ν che per ora lasciamo arbitraria.

Le molecole quindi assorbono ed emettono radiazione in continuazione. Supponiamo che il sistema sia completamente isotropo, la radiazione sia isotropa, e l'orientazione stessa delle molecole sia isotropa, nel senso che quand'anche ci fossero, nei singoli processi, direzioni privilegiate per questa o quella molecola, prenderemo una media sugli angoli; questa è la situazione normale all'equilibrio termico: non ci sono direzioni privilegiate.

Le ipotesi fatte sull'interazione luce-materia sono le seguenti:

- a) La molecola nello stato di energia più alta può decadere allo stato di energia più bassa emettendo radiazione. Questo processo è l'analogo della radiazione classica di una carica accelerata. Ogni molecola avrà una certa probabilità per unità di tempo di effettuare questa transizione. Indichiamo questa probabilità con

$$A_{u \rightarrow d} \equiv \text{Prob. al secondo per } u \rightarrow d \quad (1.52)$$

- b) Il sistema nello stato u può decadere nello stato d sotto l'influsso della radiazione esterna, si avrà una probabilità di transizione per unità di tempo

$$B_{u \rightarrow d} u_\nu \quad (1.53)$$

- c) Il sistema nello stato d può assorbire un fotone e passare allo stato u , con una probabilità al secondo:

$$B_{d \rightarrow u} u_\nu \quad (1.54)$$

Il coefficiente $B_{u \rightarrow d}$ è chiamato coefficiente di *emissione indotta*, e quello $B_{d \rightarrow u}$ coefficiente di *assorbimento*. Il coefficiente A ha il nome, per ovvi motivi, di *coefficiente di emissione spontanea*.

La (1.52), nella sua semplicità, ha un elemento **molto peculiare**. In meccanica classica l'energia viene emessa in modo continuo, la dinamica deterministica fissa un tempo iniziale ed un tempo finale per il processo. Il fotone è trattato come una particella, quindi l'emissione è sicuramente *discontinua* nel tempo. Qui non stiamo facendo nessuna ipotesi sull'esistenza o meno di un tempo definito di emissione, l'unica cosa che stiamo richiedendo è che ci sia una probabilità che l'evento si verifichi. Questa procedura è identica a quanto si fa fenomenologicamente per descrivere la probabilità di un decadimento radioattivo. Formalmente la (1.52) è il primo punto in cui incontriamo una rinuncia ad una descrizione strettamente deterministica dei processi fisici.

Ci chiediamo ora sotto che condizioni si possa verificare una situazione di equilibrio termico. In condizioni di equilibrio termico il flusso di transizioni al secondo fra i due livelli si deve equilibrare, altrimenti non si avrebbe equilibrio, quindi

$$(\text{prob. di essere in } u) \times (\text{prob./sec } u \rightarrow d) = (\text{prob. di essere in } d) \times (\text{prob./sec } d \rightarrow u)$$

cioè

$$g_u e^{-E_u/kT} \cdot (A_{u \rightarrow d} + B_{u \rightarrow d} u_\nu) = g_d e^{-E_d/kT} B_{d \rightarrow u} u_\nu \quad (1.55)$$

Innanzitutto ad alta temperatura la densità di radiazione deve divergere, quindi facendo il limite $T \rightarrow \infty$ si ha

$$g_u B_{u \rightarrow d} = g_d B_{d \rightarrow u} \quad (1.56)$$

Quindi il coefficiente di emissione e di assorbimento sono legati, in particolare sono uguali per livelli non degeneri. Dividendo membro a membro la (1.55) per $g_u B_{u \rightarrow d}$ si ha

$$e^{-h(E_u - E_d)/kT} \left(\frac{A_{u \rightarrow d}}{B_{u \rightarrow d}} + u_\nu \right) = u_\nu$$

Da cui

$$u_\nu = \frac{A_{u \rightarrow d}/B_{u \rightarrow d}}{e^{h(E_u - E_d)/kT} - 1} \quad (1.57)$$

La legge di Wien (1.4) impone due cose

$$E_u - E_d = c_1 \nu \quad (1.58a)$$

$$\frac{A_{u \rightarrow d}}{B_{u \rightarrow d}} = c_2 \nu^3 \quad (1.58b)$$

L'universalità della legge di Wien impone che le due costanti c_1, c_2 siano *universali*. Identifichiamo ovviamente c_1 con la costante di Planck h . La costante c_2 può essere espressa in funzione di altre costanti note se si effettua il limite $T \rightarrow \infty$, in cui si deve recuperare la legge di Raleigh-Jeans

$$u_\nu \rightarrow c_2 \nu^3 \frac{kT}{h\nu} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} kT \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{8\pi h}{c^3}$$

quindi

$$u_\nu = 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.59)$$

che è proprio la legge di Planck. In conclusione:

- 1) L'unico modo per avere equilibrio termico è che la luce che interagisce con la coppia di stati deve avere frequenza determinata dalla (1.58a), cioè si ha la conservazione dell'energia in termini di fotoni, come visto nel precedente paragrafo.
- 2) I coefficienti di emissione e assorbimento sono legati dalla (1.56).
- 3) Il coefficiente di emissione spontanea è legato a quello di assorbimento dalla (1.58b).
- 4) La densità spettrale della radiazione è quella di Planck.

Quindi la teoria dell'interazione elettromagnetica luce materia, benchè ancora non formulata, ha le caratteristiche su esposte, in particolare vale la legge di Planck.

Notiamo che u_ν è proporzionale al rapporto $A_{u \rightarrow d}/B_{u \rightarrow d}$ che *non si riferisce* ad uno stato di equilibrio della molecola ma ad una probabilità di transizione fra stati diversi, questo è il motivo per cui nella deduzione del paragrafo precedente si era trascurato il fattore E_0 nell'energia dell'oscillatore.

Emissione indotta e legge di Wien. È interessante capire quale delle ipotesi fatte è responsabile della sostituzione della legge fenomenologica di Wien con quella di Planck: è l'ipotesi b), cioè l'ipotesi che esista una *emissione indotta*, eq.(1.53). Infatti se non ci fosse questo termine si avrebbe per l'equilibrio:

$$g_u e^{-E_u/kT} \cdot A_{u \rightarrow d} = g_d e^{-E_d/kT} B_{d \rightarrow u} u_\nu \quad \Rightarrow \quad u_\nu = \frac{g_u}{g_d} \frac{A_{u \rightarrow d}}{B_{d \rightarrow u}} e^{-(E_u - E_d)/kT} \quad (1.60)$$

La legge di Wien (1.4) impone ancora i vincoli (1.58) e si ottiene così la distribuzione di Wien (1.6), $u_\nu = C\nu^3 \exp(-h\nu/kT)$. Quindi l'esistenza dell'emissione indotta è, dal punto di vista dei fotoni, il fattore responsabile della “non classicità” della formula di Planck. Il motivo è il seguente: se i fotoni fossero particelle classiche, la probabilità di emissione dell'oscillatore non dovrebbe dipendere dall'esistenza o meno dei fotoni esterni. Viceversa l'emissione indotta è esattamente quanto ci si aspetta se vale un discorso classico in termini di onde: in presenza di un campo esterno il sistema è posto in oscillazione e irraggia. La *forma* dell'emissione così ottenuta, proporzionale all'intensità della radiazione incidente, è quella suggerita dal calcolo classico. Questo è, in nuce, un esempio di un concetto che vedremo apparire molto spesso: la forma dell'interazione quantistica è suggerita dal calcolo classico, in una forma un po' più precisa sarà il cosiddetto *principio di corrispondenza*.

1.6 Statistica e dualità onda-particella.

Come si è visto nei paragrafi precedenti l'ipotesi di quantizzazione dei livelli energetici conduce alla formula di Planck. Nelle due deduzioni presentate la differenza fondamentale è la seguente:

- a) Usando come sistema un oscillatore armonico sia nella deduzione di Planck, sia in quella di Einstein, si usa l'ipotesi (1.8)

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E_\nu$$

che lega la densità di radiazione alla energia media di un oscillatore. Notiamo che questa formula è dimostrata solo in teoria classica e, in più, l'oscillatore armonico quantizzato ha una struttura dei livelli molto particolare: sono equidistanti fra loro.

- b) Nella deduzione di Einstein del paragrafo precedente si generalizza la questione ad un sistema qualunque, non ci sono più ipotesi particolari sui livelli energetici del sistema, ma si fanno solo delle ipotesi molto generali sulle proprietà di assorbimento ed emissione. Queste proprietà, benché ragionevoli, non sono dimostrate, non avendo ancora sviluppato una teoria per l'interazione quantistica fra radiazione e materia.

Per certi aspetti questo stato di cose non è molto soddisfacente: sarebbe come voler ricavare la legge di distribuzione di Maxwell per un gas perfetto partendo da un'analisi degli urti con un sistema all'equilibrio termico, le pareti della cavità ad esempio. Si può fare, ma è più semplice, e più logico, trattare un gas perfetto come sistema a se stante, debolmente interagente, a cui applicare la meccanica statistica.

L'analisi di Einstein sull'interpretazione a fotoni della radiazione eletromagnetica sembra andare in questa direzione; fra l'altro non prevedendo alcuna interazione diretta fotone-fotone si dovrebbe essere esattamente nel caso ideale in cui poter applicare tutte le note tecniche della statistica dei gas perfetti. Ci si convince subito però che la proposta presenta delle difficoltà, e non sono difficoltà tecniche, ma profonde. Una breve analisi di questa questione ci permetterà di evidenziare il problema che fin dall'inizio aleggia sulla questione: come si conciliano i fotoni con le equazioni di Maxwell ed in che senso assomigliano a particelle? La risposta sarà piuttosto spiazzante: i fotoni non si comportano né come particelle classiche né come onde classiche, ma hanno contemporaneamente entrambe le caratteristiche!

L'idea di base è molto semplice: consideriamo un piccolo volume v all'interno della cavità. Lo stato di equilibrio, ricordiamo, è uno stato di equilibrio statistico, il che significa che accanto al valor medio delle grandezze osservate, possono esserci delle fluttuazioni dal valor medio. Se l'energia è distribuita in maniera continua, come nella descrizione ondulatoria, si avrà un certo tipo di fluttuazioni, se l'energia è corpuscolare un altro tipo,

quindi misurando le fluttuazioni dalla media possiamo decidere in che forma si presenta la radiazione elettromagnetica.

Una misura delle fluttuazioni si ha considerando lo scostamento dell'energia dal suo valor medio. Sia $\langle E \rangle$ l'energia media nel volumetto, la media dello scarto quadratico

$$\langle \Delta E^2 \rangle \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (1.61)$$

fornisce la misura cercata. Noi considereremo l'energia in un intervallo di frequenze $\delta\nu$, quindi

$$E = v u_\nu \delta\nu \quad (1.62)$$

Vediamo innanzitutto cosa ci si deve aspettare nei due casi, quello ondulatorio e quello corpuscolare.

Caso ondulatorio. In questo caso la radiazione è descritta da un campo elettromagnetico, soluzione delle equazioni di Maxwell nel vuoto, cioè una sovrapposizione di onde piane corrispondenti ai modi di vibrazione della cavità. Il fatto di essere all'equilibrio termico, quindi in uno stato completamente disordinato, significa che le fasi relative di tutte queste onde sono distribuite casualmente. Perchè si hanno fluttuazioni di energia? La densità di energia elettromagnetica è proporzionale al quadrato del campo elettrico: $u \propto E^2$, il campo elettrico che va a formare l'energia nell'intervallo $\delta\nu$ è una sovrapposizione di onde a frequenze vicine, nell'intervallo $\delta\nu$ appunto: nel fare il quadrato si hanno fenomeni di battimento fra onde di frequenza quasi uguale. Misurare il valor medio statistico all'equilibrio è la stessa cosa che misurare il valor medio temporale, quindi il valor medio dell'energia misurata è dovuto al risultato di tutti questi battimenti. La posizione di questi battimenti nel volume considerato fluttua nel tempo, così come il loro numero, e questo provoca una fluttuazione dell'energia attorno alla media. Sperimentalmente se si fanno molte misure si otterranno una serie di risultati con media $\langle E \rangle$ ed una certa "incertezza" parametrizzata da $\langle \Delta E^2 \rangle$.

Ora l'energia dipende dal quadrato dell'ampiezza, così come i battimenti fra due onde, quindi la fluttuazione $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ dipende dalla *quarta potenza* dell'ampiezza, cioè è proporzionale all'energia al quadrato

$$\langle \Delta E^2 \rangle \propto \langle E \rangle^2 \quad (1.63)$$

C'è però un altro fattore da considerare. Come abbiamo visto dall'analisi della legge di Raleigh-Jeans, la radiazione elettromagnetica nell'intervallo $\delta\nu$ di frequenza, attorno ad una frequenza ν , corrisponde ad un numero di oscillazioni della cavità $vZ(\nu)d\nu = v8\pi^2\nu^2/c^3d\nu$ che sono i "gradi di libertà" del sistema, cioè il numero di ampiezze statisticamente indipendenti che possono fluttuare. La fluttuazione sarà proporzionale a questo numero, come anche l'energia media, che però nella (1.63) compare al quadrato, quindi deve essere

$$\langle \Delta E^2 \rangle = C \frac{(\langle E \rangle)^2}{vZ(\nu)\delta\nu} \quad (1.64)$$

C è una costante adimensionale. Il calcolo esatto, riportato nel paragrafo 1.B mostra che $C = 1$, ma questo non è importante per il seguito del discorso.

Caso corpuscolare. Qui il meccanismo delle fluttuazioni è completamente diverso. Possiamo prendere v abbastanza piccolo in modo che la probabilità di avere più di una particella nel volume sia trascurabile, in questo modo l'origine delle fluttuazioni è chiara: se si fanno molte misure alcune volte si trova una particella, altre volte non si trova niente, raramente si trovano due particelle etc. Se ogni particella ha energia $h\nu$ il valor medio dell'energia è fissato dal *numero medio* di particelle che si trovano nel volume. Per un

gas rarefatto, o per volumi abbastanza piccoli, la distribuzione statistica per n è la classica distribuzione di Poisson e si ha

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle \quad (1.65)$$

La probabilità di trovare una particella nel volumetto v è $x = v/V$. Chiamata $\rho = N/V$ la densità numerica, si ha $x = \rho v/N$. Le probabilità di trovare n particelle in v sono elencate nella tabella a fianco, ad esempio la probabilità di trovare una sola particella è la probabilità di trovare una particella moltiplicata per la probabilità che le altre $N - 1$ si trovino al di fuori di v . $\binom{N}{1} = N$ è il numero di modi di scegliere una particella fra le N a disposizione. Nel limite $N \rightarrow \infty$ si ha

$$(1-x)^N = \left(1 - \frac{\rho v}{N}\right)^N \sim e^{-\rho v}$$

e applicando la formula di Stirling, per $n \ll N$

$$\binom{N}{n} \sim \frac{1}{n!} \frac{N^N e^{-N}}{(N-n)^{N-n} e^{-(N-n)}} \sim \frac{N^n}{n!}$$

Quindi

$$P_n = \frac{1}{n!} (\rho v)^n e^{-\rho v}$$

Da cui immediatamente

$$\langle n \rangle = \rho v \quad ; \quad \langle n^2 \rangle = \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle$$

e quindi la (1.65).

$\langle n \rangle$ è il numero di fotoni in v , quindi $E = h\nu n$ e

$$\langle \Delta E^2 \rangle = (h\nu)^2 \langle \Delta n^2 \rangle = h\nu E \quad (1.66)$$

Calcolo della fluttuazione. Le due stime precedenti possono essere confrontate con il valore *esatto* della fluttuazione dell'energia, che può essere facilmente calcolato. Consideriamo infatti il volumetto v , la radiazione al suo interno è in equilibrio termico con la radiazione all'esterno, nel volume $V - v \gg v$. Questo grande volume esterno funziona come un bagno termico, perché la sua capacità termica, proporzionale al volume, è infinitamente più grande di quella della radiazione nel volume v . Un sistema in equilibrio in un bagno termico a temperatura T ha una distribuzione statistica nota, è proprio la definizione di insieme canonico:

$$p(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} \omega(E)dE \quad Z = \int e^{-E/kT} \omega(E)dE \quad (1.67)$$

$\omega(E)$ è la densità degli stati. Dalla definizione di media segue

$$\int (E - \langle E \rangle) e^{-E/kT} \omega(E) dE = 0$$

Effettuando la derivata rispetto a T

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{kT^2} \int (E - \langle E \rangle) E e^{-E/kT} \omega(E) dE - \frac{d\langle E \rangle}{dT} \int e^{-E/kT} \omega(E) dE = \\ &= \frac{1}{kT^2} Z(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) - \frac{d\langle E \rangle}{dT} Z \end{aligned}$$

	Probabilità
0 particelle	$(1-x)^N$
1 particella	$\binom{N}{1} x (1-x)^{N-1}$
2 particelle	$\binom{N}{2} x^2 (1-x)^{N-2}$
3 particelle	$\binom{N}{3} x^3 (1-x)^{N-3}$
...	...
n particelle	$\binom{N}{n} x^n (1-x)^{N-n}$

quindi

$$\boxed{\langle \Delta E^2 \rangle = kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT}} \quad (1.68)$$

La fluttuazione in energia è perciò calcolabile una volta che sia nota l'energia media in funzione della temperatura.

Consideriamo ora la distribuzione di Planck ed i suoi casi limite:

$$E = v\delta\nu u_\nu = v\delta\nu \frac{Z(\nu)h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \rightarrow \begin{cases} v\delta\nu Z(\nu)kT & h\nu \ll kT \text{ Raleigh-Jeans} \\ v\delta\nu Z(\nu)h\nu e^{-h\nu/kT} & h\nu \gg kT \text{ Wien} \end{cases}$$

La derivata (1.68) si scrive

$$\begin{aligned} kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT} &= kT^2 v\delta\nu Z(\nu)h\nu \frac{h\nu}{kT^2} \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \\ &= v\delta\nu Z(\nu)(h\nu)^2 \left[\frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] = \frac{\langle E \rangle^2}{v\delta\nu Z(\nu)} + h\nu\langle E \rangle \end{aligned}$$

Mentre più semplicemente, nei casi limite:

$$\begin{aligned} \text{R.-J.:} \quad kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT} &= kT^2 v\delta\nu Z(\nu)k = \frac{\langle E \rangle^2}{v\delta\nu Z(\nu)} \\ \text{W.:} \quad kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT} &= kT^2 v\delta\nu Z(\nu)h\nu \frac{h\nu}{kT^2} e^{-h\nu/kT} = h\nu\langle E \rangle \end{aligned}$$

Quindi

$$\text{Planck:} \quad \langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\langle E \rangle^2}{v\delta\nu Z(\nu)} + h\nu\langle E \rangle \equiv \left(\frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu^2 + h\nu u_\nu \right) v\delta\nu \quad (1.69a)$$

$$\text{R.-J.:} \quad \langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\langle E \rangle^2}{v\delta\nu Z(\nu)} \quad (1.69b)$$

$$\text{Wien:} \quad \langle \Delta E^2 \rangle = h\nu\langle E \rangle \quad (1.69c)$$

Si ha quindi che la radiazione di corpo nero nel limite di basse frequenze si comporta come un'onda, nel limite di alte frequenze, viceversa, come un insieme di particelle, ma genericamente ha *entrambe le caratteristiche*.

Il risultato (1.69a) è assolutamente incomprensibile nell'ambito della fisica classica:

- Le equazioni di Maxwell sono *lineari*, non ci sono interazioni delle onde elettromagnetiche nel vuoto, cioè nella cavità. I fenomeni di battimento esprimono appunto la linearità delle equazioni, quindi se le equazioni di Maxwell descrivono la radiazione, *dove essere verificata* la (1.69b).
- Se si interpreta la luce come un insieme di particelle classiche non interagenti, *dove valere* la (1.69c): abbiamo visto che è semplicemente una conseguenza del “contare” le particelle, cioè della distribuzione di Poisson.

La distribuzione di Planck, che è quella verificata sperimentalmente, impone invece che la luce si comporta *nello stesso tempo* come onda \boxed{e} come particella. Insistiamo sulla congiunzione *e*, non è vero che la luce si comporti *o* come onda *o* come particella, si comporta in entrambi i modi contemporaneamente. È solo nei casi limite di basse frequenze, rispetto a kT , o di alte frequenze che si recupera il limite classico di onda o particella.

Come vedremo la soluzione che darà la meccanica quantistica è piuttosto sottile:

- I fotoni, trattati come particelle quantistiche, si comportano come particelle libere nella cavità, ma nonostante ciò la costruzione degli stati quantistici di molti fotoni implica delle correlazioni, non classiche, che provocano una deviazione dalla statistica di Poisson. Ripetiamo non è questione di interazione fra fotoni, è il concetto di stato di N particelle che cambia.

- Se si usa il campo elettromagnetico direttamente si trova che questo non è un normale vettore numerico ma un operatore; in termini di sviluppo in onde piane

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{E}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}})$$

i coefficienti dello sviluppo di Fourier, $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$, non sono numeri ma operatori che agiscono su uno spazio di Hilbert. Le regole di commutazione di questi operatori danno luogo ad un termine aggiuntivo nel calcolo delle fluttuazioni che origina il termine lineare in $\langle E \rangle$ nell'espressione di $\langle \Delta E^2 \rangle$.

Fluttuazioni del numero di fotoni. Chiamiamo $n_{\mathbf{k}}$ il numero di fotoni per unità di volume che hanno impulso in direzione \mathbf{k} e frequenza ν . A causa delle fluttuazioni $n_{\mathbf{k}}$ è una variabile stocastica. L'energia per unità di volume e per unità di frequenza si scrive

$$\varepsilon = \sum_{\mathbf{k}} h\nu n_{\mathbf{k}} \quad 2\pi\nu = \frac{|\mathbf{k}|}{c} \quad (1.70)$$

le variabili corrispondenti a impulsi diversi sono statisticamente indipendenti, ed è noto che la varianza di una somma di quantità statisticamente indipendenti è la somma delle varianze. Quindi si ha

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} (h\nu)^2 \langle \Delta n_{\mathbf{k}}^2 \rangle \quad (1.71)$$

Considerando un piccolo intervallo di frequenza e sommando sulle direzioni (si assume che la distribuzione in \mathbf{k} sia isotropa) sappiamo che i modi indipendenti sono

$$Z_{\nu} d\nu = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu$$

quindi abbiamo

$$\langle \varepsilon \rangle = Z_{\nu} d\nu \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \quad \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = Z_{\nu} d\nu \langle \Delta n_{\mathbf{k}}^2 \rangle$$

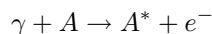
Confrontando con la (1.69a) ricaviamo l'importante relazione

$$\boxed{\langle \Delta n_{\mathbf{k}}^2 \rangle = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle + \langle n_{\mathbf{k}} \rangle^2} \quad (1.72)$$

che mostra chiaramente la diversità dalla statistica di Poisson.

1.7 Impulso del fotone

La radiazione elettromagnetica trasporta energia ed impulso. È noto che ad una densità di energia u è associata una densità di impulso u/c , e quindi ad una energia E un impulso E/c . Se crediamo all'ipotesi della quantizzazione della radiazione dobbiamo dedurre che all'energia $h\nu$, associata ad un quanto di luce, deve corrispondere un impulso $|\mathbf{p}| = h\nu/c$. Usando la relazione $m^2 c^2 = E^2/c^2 - \mathbf{p}^2$ si ha che i fotoni devono essere particelle a massa nulla. Come si fa a "vedere" questo impulso? Normalmente per misurare l'impulso di un oggetto si trasferisce questo impulso ad un altro oggetto per cui è facile misurare la velocità, che diventa allora lo "strumento di misura" dell'impulso. La cosa più semplice quindi è trasferire l'impulso della luce ad una particella e misurare l'impulso di quest'ultima. La radiazione trasferisce impulso anche nella teoria classica di Maxwell, in cosa dovrebbe consistere allora l'evidenza sperimentale dell'impulso di un fotone? Occorre mettere in luce la "granularità" del trasferimento di impulso, analogamente a quanto fatto per l'energia con l'effetto fotoelettrico. La prima idea potrebbe essere, appunto, quella di sfruttare l'effetto fotoelettrico, ma l'idea non è molto brillante. Se scriviamo l'effetto fotoelettrico come una reazione:



in cui A^* è l'atomo ionizzato, A l'atomo neutro, capiamo immediatamente che una parte rilevante dell'impulso è assorbita dall'atomo, quindi se non misuriamo questa parte, non possiamo misurare l'impulso del fotone.

La cosa è più semplice da vedere nel centro di massa. In questo sistema il fotone ha un'energia leggermente più piccola dovuta all'effetto Doppler, $\nu' \sim \nu(1 - V/c)$ e la velocità V è determinata da $h\nu'/c = MV$, dove M è la massa dell'atomo, $V \sim h\nu/Mc$. In seguito alla ionizzazione l'elettrone e l'atomo si muovo in direzioni opposte e la conservazione dell'impulso impone $M^*V' = m_e v_e$, dove $M^* \sim M$ è la massa dell'atomo ionizzato. L'impulso dell'atomo quindi è uguale a quello dell'elettrone. Passando nel sistema di riferimento del laboratorio si ha una differenziazione dei due impulsi, dipendente dall'angolo di uscita dell'elettrone, ma restano dello stesso ordine. Diverso è il discorso sull'energia. L'energia cinetica dello ione è

$$\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}M \frac{m_2 v_e^2}{M^2} = \frac{m}{M} E_e \ll E_e$$

Anche passando al sistema del laboratorio questa energia cambia di un termine dell'ordine $MVV_{cm} \sim MV^2$. In tutti i casi il contributo dell'energia (cinetica) dello ione al processo è trascurabile, il contributo all'impulso no. Il caso limite ovviamente è quello di un atomo di massa infinita che assorbe il fotone ed emette un elettrone: si può trasformare l'energia del fotone in energia dell'elettrone ma l'impulso del fotone viene perso completamente: è un processo cinematicamente simile all'urto di una palla di gomma contro un muro.

Bisogna allora considerare un processo in cui l'atomo fa da spettatore. Questo è semplice da immaginare: il fotone, o la radiazione elettromagnetica in termini classici, può diffondere sull'elettrone invece di venire assorbito dall'atomo, quindi la reazione è del tipo



Classicamente il processo è il seguente. Possiamo schematizzare l'elettrone come legato elasticamente allo ione. Se la frequenza della luce incidente è grande rispetto alla frequenza caratteristica del sistema, l'elettrone entra in oscillazione con la frequenza del campo elettrico dell'onda incidente, cioè si comporta come un elettrone libero. Se oscilla a frequenza ν , riemette luce alla stessa frequenza: è il cosiddetto *Thomson scattering* (diffusione di Thomson). Consideriamo allora un atomo con frequenze di oscillazione di tipo ottico, o inferiori, cioè che diffondono la luce tipicamente a lunghezze d'onda di qualche migliaio di Å. Se inviamo dei raggi X sull'atomo dobbiamo aspettarci dei raggi X diffusi *alla stessa frequenza* della luce incidente.

In termini di fotoni invece il fenomeno è completamente diverso: si ha un urto, elastico, fra fotone ed elettrone, l'energia, e quindi la frequenza, della luce diffusa dipende dall'urto. Il processo è stato analizzato per la prima volta da Compton e Debye[Comp23, Deb23] ed il primo esperimento effettuato da Compton. Possiamo supporre che l'elettrone prima dell'urto sia fermo, chiamando p , E , l'impulso e l'energia dell'elettrone dopo l'urto, k , k' gli impulsi del fotone prima e dopo l'urto, la conservazione dell'energia e dell'impulso impongono:

$$\begin{aligned} h\nu + mc^2 &= E + h\nu' & \Rightarrow & c^2(p^2 + m^2 c^2) = (h\nu + mc^2 - h\nu')^2 \\ k = p + k' & & \Rightarrow & p^2 = (k - k')^2 = \frac{h^2}{c^2}(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos\varphi) \end{aligned}$$

dove φ è l'angolo di diffusione del fotone, vedi figura. Sostituendo il valore di p^2 nella prima equazione si ricava:

$$\frac{h}{mc^2}\nu\nu'(1 - \cos\varphi) = \nu - \nu' \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} = \frac{h}{mc}(1 - \cos\varphi)$$

(1.73)

$\lambda = c/\nu$ è la lunghezza d'onda. La relazione (1.73) predice un risultato completamente diverso da quello classico: nella diffusione si ha cambiamento di energia. Sperimentalmente

il segnale è molto chiaro: qualunque sia la lunghezza d'onda della luce incidente, ad angolo fisso si deve osservare uno spostamento in lunghezza d'onda. Quindi non c'è bisogno di selezionare in modo particolare il fascio di raggi X: se ci si pone, ad esempio, ad angolo retto rispetto al fascio incidente si deve osservare, per qualunque lunghezza d'onda, uno spostamento di h/mc per lo spettro in funzione di $1/\lambda$. L'esperimento, ideato e realizzato da Compton[Comp23] verifica perfettamente la previsione (1.73), vedi fig.1.2.

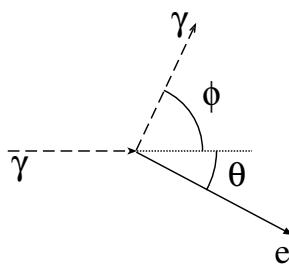


Figura 1.1: Cinematica dell'effetto Compton.

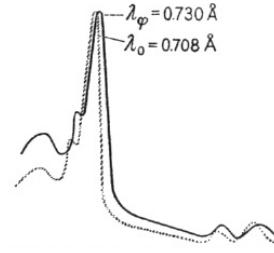


Figura 1.2: Risultati schematici dell'esperimento di Compton.

Rapidamente l'esperimento è stato raffinato, da Wilson e Bothe. Se una particella carica attraversa una camera piena di gas soprassatura di vapor d'acqua (camera a nebbia), le molecole di gas vengono ionizzate e funzionano da nuclei di condensazione per il vapore. In questo modo è possibile visualizzare la traiettoria (traccia) della particella. Dalla lunghezza della traccia è possibile risalire all'energia della particella. In questo modo è possibile visualizzare direttamente gli elettroni di rinculo nella diffusione.

Si può fare anche di meglio: talvolta, anche se raramente, il fotone diffuso può subire una seconda deviazione. Unendo i punti in cui iniziano le tracce dei due elettroni diffusi si può determinare l'angolo φ della figura. Misurando l'angolo θ di diffusione del primo elettrone e la sua energia possiamo predire l'angolo φ e confrontarlo con il valore misurato, avendo così una verifica diretta delle leggi di conservazione (1.73), che dimostrano oltre ogni ragionevole dubbio che il fotone esiste e si comporta come una particella elementare a tutti gli effetti.

I dubbi sull'esistenza del fotone, prima dell'esperimento di Compton, erano molto diffusi: non è esagerato dire che in pratica solo Einstein e pochi altri fisici erano convinti della sua esistenza. Il motivo, come abbiamo più volte sottolineato, era la naturale ritrosia a dichiarare che le equazioni di Maxwell nel vuoto non erano una buona descrizione della realtà microscopica.

Nel parlare dell'impulso del fotone abbiamo sovertito la cronologia degli eventi. Nei lavori di Einstein dal 1906 al 1917 la necessità dell'impulso del fotone, e quindi la sua esistenza come particella, e non semplicemente come modo fenomenologico di considerare una qualche pacchetto discretizzato di energia, è messa più volte in evidenza. Il metodo usato è ancora una volta lo studio delle fluttuazioni, qui le fluttuazioni di impulso. Presentiamo brevemente le argomentazioni, sia per il loro indubbio valore metodologico sia perché in questa analisi emerge di nuovo una caratteristica che si era incontrata nello studio dei coefficienti di emissione e assorbimento. In quel contesto non si facevano ipotesi sull'istante di emissione dei fotoni nell'emissione spontanea, rinunciando di fatto ad una descrizione deterministica del processo (anche se a priori, per quanto abbiamo visto, potrebbe esserci una dinamica deterministica, incognita, dietro al processo di emissione). Se ora aggiungiamo un impulso definito al fotone, dobbiamo assegnare una direzionalità alla radiazione emessa: questo chiaramente è in contrasto con la visione intuitiva di un'onda più o meno sferica emessa per radiazione da un oggetto microscopico, ma la cosa veramente rilevante è che, analogamente a quanto succedeva per il tempo di emissione, qui si troverà che per la *direzione* di emissione del fotone si possono fare solo affermazioni di tipo sta-

tistico. Questo, unito a quanto vedremo per l'emissione di radiazione nella teoria di Bohr degli spettri atomici, è l'inizio della rinuncia, forzata, della descrizione deterministica, nel senso classico, dei fenomeni fisici.

1.8 Impulso e sue fluttuazioni.

Consideriamo un corpo qualunque, una molecola ad esempio, in equilibrio termico con la radiazione, all'interno di una cavità a temperatura T . Sappiamo che all'equilibrio termo-dinamico la sua energia cinetica media deve essere $\frac{3}{2}kT$. D'altronde se ad un certo istante il corpo ha velocità v , questo urta in continuazione con la radiazione elettromagnetica. La radiazione che viaggia in direzione opposta al corpo è vista, nel sistema di riferimento del corpo, con una frequenza maggiore, per effetto Doppler; viceversa quella che procede nella stessa direzione ha frequenza minore. Sappiamo che la radiazione produce una pressione di radiazione, quindi la pressione sui due "lati" del corpo è diversa, questo provoca una sorta di forza di attrito, che dovrebbe portare il corpo in quiete: come fa a mantenere un'energia cinetica $\frac{3}{2}kT$? La risposta è che esistono delle fluttuazioni nella radiazione e queste devono essere tali da compensare, statisticamente, la forza di attrito. Ciò che vogliamo verificare è che questa descrizione è in accordo con l'interpretazione della radiazione come composta da fotoni.

Consideriamo per semplicità il moto lungo un unico asse, l'asse x diciamo. Ad un certo istante il corpo abbia velocità v . Dopo un piccolo tempo τ l'impulso è

$$mv - Pv\tau + Q \quad (1.74)$$

$-Pv$ indica la forza di attrito, Q il contributo casuale delle fluttuazioni di impulso. In media naturalmente $\langle Q \rangle = 0$. All'equilibrio termico l'energia cinetica media non deve cambiare quindi

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2m}\langle(mv - Pv\tau + Q)^2 \rangle \simeq \frac{1}{2m}(m^2\langle v^2 \rangle - 2mP\langle v^2 \rangle\tau + \langle Q^2 \rangle)$$

Avendo trascurato gli ordini superiori in τ e usato il fatto che $\langle Q \rangle = 0$. Per il moto lungo l'asse x , all'equilibrio termico deve essere

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$$

Abbiamo quindi il vincolo [Ein09]

$$\langle Q^2 \rangle = 2mP\langle v^2 \rangle\tau \Rightarrow \langle Q^2 \rangle = 2kTP\tau \quad (1.75)$$

Per esemplificare il contenuto di questa relazione consideriamo uno specchio, di superficie f , che si muove con velocità v nel verso positivo dell'asse x . Lo specchio sia trasparente a tutte le radiazioni eccetto quelle comprese in un intervallo $\delta\nu$ attorno alla frequenza ν ; in questo modo possiamo selezionare la densità spettrale della radiazione.

Previsione. Essendo Q^2 piccolo, possiamo valutarlo per uno specchio fermo, trascuriamo così termini di ordine Q^2v/c . Se la fluttuazione di impulso è dovuta ad urti elementari si può scrivere:

$$Q = Q_1 + \dots + Q_N$$

Dove Q_i è il trasferimento di impulso nell'urto i -esimo e N è il numero medio di urti nell'intervallo τ . Per urti statisticamente indipendenti

$$\langle Q_i Q_j \rangle = 0 \quad \text{per } i \neq j$$

quindi

$$\langle Q^2 \rangle = N \langle Q_1^2 \rangle \quad (1.76)$$

In pratica si ha un “random walk” nello spazio degli impulsi. Se l’impulso dei fotoni è legato all’energia dalla relazione $p = E/c$ possiamo scrivere

$$\langle Q^2 \rangle \simeq \frac{1}{c^2} N \langle \Delta E^2 \rangle \quad (1.77)$$

La radiazione che può interagire con lo specchio in questo intervallo è quella compresa in un volume $2f\tau c\tau$, metà di questa urta contro lo specchio, l’altra metà è diretta in direzione opposta. N quindi coincide col numero medio di fotoni in un volume $f\tau c\tau$. $N \langle \Delta E^2 \rangle$ è la fluttuazione in energia in questo volume, data, secondo la legge di Planck, dalla relazione (1.69a). Dobbiamo quindi avere

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{1}{c^2} \left(h\nu u_\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu^2 \right) f\tau c\tau = \delta\nu f\tau \frac{1}{c} \left(h\nu u_\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu^2 \right) \quad (1.78)$$

Un modo più corretto di ottenere il risultato (1.78) è il seguente. In una riflessione un fotone con angolo di incidenza θ trasferisce un impulso $2h\nu/c \cos \theta$. La variazione totale di impulso, chiamando n_k il numero di fotoni corrispondenti alla direzione k per unità di volume, è

$$Q = \sum_{vol} \sum_k 2 \frac{h\nu}{c} \cos \theta n_k$$

la somma è fatta sul volume in cui sono presenti i fotoni che vengono assorbiti dallo specchio. La media di Q è zero per isotropia, θ varia su tutto l’angolo solido perché i fotoni possono assorbiti da entrambi i lati dello specchio. Consideriamo statisticamente indipendenti sia le variabili n_k sia i singoli urti, quindi la varianza di Q , somma di variabili staticamente indipendenti⁹ è

$$\langle Q^2 \rangle = \sum_{vol} \sum_k 4 \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \cos^2 \theta \langle \Delta n_k^2 \rangle$$

Il volume interessato è, per ogni θ , $f|\cos \theta|c\tau$. La media sulle direzioni dà

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^2 \theta |\cos \theta| = \frac{1}{4}$$

quindi

$$\langle Q^2 \rangle = f\tau \cdot \sum_k \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \langle \Delta n_k^2 \rangle$$

Utilizzando l’espressione (1.71) per la variazione di densità di energia si ha

$$\langle Q^2 \rangle = f\tau \frac{1}{c} \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle \quad (1.79)$$

che coincide con la (1.78).

Calcolo della forza di attrito. La forza di attrito è data dalla variazione di impulso nell’unità di tempo, ed è un invariante per trasformazioni di Galileo (lo specchio si muove con velocità $v \ll c$) quindi si può calcolare nel sistema di riferimento in cui lo specchio è a riposo. Questo fra l’altro permette di esprimere in modo semplice la selezione sulle frequenze della radiazione: lo specchio riflette la luce a frequenza ν nel *sistema di riferimento a riposo*, la stessa luce ha frequenza diversa nel sistema di riferimento in cui la cavità è ferma (laboratorio).

⁹Vedi l’equazione (1.70) e seguenti per un procedimento analogo.

Nel sistema dello specchio la radiazione di corpo nero non è più isotropa, ed ha una diversa distribuzione in frequenza, che fra poco scriveremo, in questo modo la pressione di radiazione ai due lati dello specchio è diversa, questo provoca una forza netta contraria al moto. Sia $\rho(\nu, \theta)$ la densità spettrale nel sistema dello specchio. Sappiamo che per riflessione di un raggio proveniente da un angolo solido $d\Omega$ vi è un trasferimento di impulso lungo l'asse x , sullo specchio:

$$2 \frac{\rho(\nu, \theta) \delta\nu}{c} \frac{d\Omega}{4\pi} \cos\theta [fc dt \cos\theta] \quad (1.80)$$

La (1.80) è il modo usuale in cui viene calcolata la pressione di radiazione, infatti ρ/c è la densità di impulso per un'onda elettromagnetica, vedi eq. (1.340b),(1.341). Integrando su tutte le direzioni, a destra e a sinistra dello specchio, e facendo la differenza otterremo la forza risultante.

Si tratta quindi di scrivere ρ . Nel sistema del laboratorio la densità spettrale è isotropa, ed è data da $u_\nu(\nu_0)$, indicheremo con l'indice 0 le quantità che si riferiscono al laboratorio. $\rho(\nu, \theta)d\nu d\Omega$ è la densità di energia, quindi per cambiamento del sistema di riferimento deve trasformarsi come E^2 , dove E è il campo elettrico. Per trasformazioni di Galileo (o per trasformazioni di Lorentz a bassa velocità):

$$E = E_0 - H_0 \wedge \frac{v}{c} \Rightarrow E^2 \simeq E_0^2 - 2E_0(H_0 \wedge \frac{v}{c}) = E_0^2 - 2(E_0 \wedge H_0) \cdot \frac{v}{c}$$

per un'onda $|E_0| = |H_0|$, la direzione di $E_0 \wedge H_0$ è la direzione di propagazione dell'onda, quindi se chiamiamo θ l'angolo di incidenza sullo specchio:

$$E^2 \simeq E_0^2(1 - 2\frac{v}{c} \cos\theta_0) \quad (1.81)$$

Deve quindi essere¹⁰

$$\rho(\nu, \theta)d\nu d\Omega = u_\nu(\nu_0)d\nu_0 d\Omega_0 \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos\theta_0\right) \quad (1.82)$$

La legge dello spostamento Doppler e la legge di aberrazione della luce forniscono la relazione fra le frequenze e gli angoli nei due riferimenti. Al primo ordine in v/c

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c} \cos\theta_0\right) \quad \nu_0 = \nu \left(1 + \frac{v}{c} \cos\theta\right) \quad (1.83a)$$

$$\cos\theta = \cos\theta_0 - \frac{v}{c} + \frac{v}{c} \cos^2\theta_0 \quad \cos\theta_0 = \cos\theta + \frac{v}{c} - \frac{v}{c} \cos^2\theta \quad (1.83b)$$

Un modo semplice per ricavare le (1.83) è di applicare una trasformazione di Lorentz, con piccola velocità, ad una particella di massa zero, con $E = h\nu$, $p = h\nu/c$

$$\begin{aligned} E' &= (E - \frac{v}{c}cp_x) \Rightarrow \nu' = \nu(1 - \frac{v}{c} \cos\theta) \\ p'_x &= (p_x - \frac{v}{c}\frac{E}{c}) \Rightarrow \nu' \cos\theta' = \nu(\cos\theta - \frac{v}{c}) \end{aligned}$$

Dalla prima equazione $\nu/\nu' \simeq (1 + \frac{v}{c} \cos\theta)$ e sostituendo nella seconda

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

Non stiamo assumendo l'esistenza del fotone, facendo un ragionamento circolare, questa dimostrazione è semplicemente un modo veloce di ricavare i risultati (1.83), sfruttando il fatto che le proprietà di trasformazione di un fotone devono essere uguali a quelli di un raggio luminoso. Vediamo infatti che la costante di Planck non gioca alcun ruolo nella derivazione, in realtà stiamo sfruttando solo il

¹⁰Diamo per scontata la simmetria assiale, cioè l'indipendenza per rotazioni attorno all'asse x , direzione di moto dello specchio.

fatto che il numero d'onda \mathbf{k} , $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, e la frequenza formano un quadrivettore. Il lettore può facilmente dimostrare la cosa o consultare in merito un qualunque testo di elettromagnetismo.

Dalle (1.83) si ha al primo ordine in v/c , e ricordando che $d\Omega = d\varphi d \cos \theta$:

$$\frac{d\nu_0}{d\nu} \simeq \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta\right) \quad \frac{d\Omega_0}{d\Omega} \simeq \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \theta\right)$$

All'ordine più basso in v/c possiamo scrivere θ al posto di θ_0 nella (1.82) ed ottenere

$$\rho(\nu, \theta) = u_\nu(\nu_0)(1 - 3\frac{v}{c} \cos \theta)$$

Esprimendo ν_0 in funzione di ν con la (1.83a) e sviluppando in serie di Taylor:

$$\rho(\nu, \theta) = \left[u_\nu(\nu) + \frac{v}{c} \cos \theta \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right] (1 - 3\frac{v}{c} \cos \theta) \simeq u_\nu + \frac{v}{c} \cos \theta \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \quad (1.84)$$

che esprime l'anisotropia della radiazione. Integrando la (1.80) in un semispazio, $\theta \leq \pi/2$ si ha l'impulso trasferito da un lato (quello davanti allo specchio):

$$\Pi_+ = \int_{<} 2f dt \cos^2 \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \delta\nu \left[u_\nu + \frac{v}{c} \cos \theta \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \right]$$

Usando

$$\int_{<} \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^2 \theta = \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{6} \quad \int_{<} \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^3 \theta = \frac{1}{8}$$

si ha

$$\Pi_+ = \delta\nu f dt \left[\frac{1}{3} u_\nu + \frac{v}{c} \frac{1}{4} \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \right]$$

Si riconosce il fattore $u/3$ della pressione di radiazione. Analogamente, integrando sull'altro lato, quindi per $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$ si ha il trasferimento di impulso per pressione di radiazione dal lato posteriore lo specchio:

$$\Pi_- = \delta\nu f dt \left[\frac{1}{3} u_\nu - \frac{v}{c} \frac{1}{4} \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \right]$$

Per la forza ed il coefficiente di attrito si ha quindi

$$F = \frac{\Pi_+ - \Pi_-}{dt} = \delta\nu f \frac{v}{c} \frac{1}{2} \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \quad P = \delta\nu f \frac{1}{2c} \left(3u_\nu - \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right) \quad (1.85)$$

Per la distribuzione di Planck

$$\begin{aligned} \left(3u_\nu - \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right) &= \frac{8\pi h}{c^3} \left[3 \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} - \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \nu \frac{h}{kT} \frac{\nu^3 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{h\nu}{kT} \left[u_\nu + \frac{u_\nu^2}{\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3} \right] = \frac{1}{kT} \left[h\nu u_\nu + \frac{c^3 u_\nu^2}{8\pi \nu^2} \right] \end{aligned}$$

e quindi [Ein09]

$$P = \delta\nu f \frac{1}{2c} \frac{1}{kT} \left[h\nu u_\nu + \frac{c^3 u_\nu^2}{8\pi \nu^2} \right] \quad (1.86)$$

Dalla relazione (1.75), $\langle Q^2 \rangle = 2kTP\tau$ ricaviamo perciò

$$\langle Q^2 \rangle = \delta\nu f \tau \frac{1}{c} \left[h\nu u_\nu + \frac{c^3 u_\nu^2}{8\pi \nu^2} \right] \quad (1.87)$$

che coincide con la (1.78), confermando così la interpretazione corpuscolare della radiazione.

1.8.1 L'impulso nei processi di emissione e assorbimento.

Una descrizione analoga a quella del paragrafo precedente ma più dettagliata ed interessante, può essere fatta se si considera un processo microscopico, come fatto a proposito dell'energia nel paragrafo 1.5. Si tratta di studiare il processo di trasferimento dell'impulso dalla radiazione ad una molecola. Limiteremo la nostra attenzione a soli due stati u, d che corrispondono all'emissione e assorbimento di luce a frequenza ν .

Notiamo innanzitutto che nel processo di assorbimento, all'energia $E_u - E_d = h\nu$ deve necessariamente corrispondere un trasferimento di impulso $h\nu/c$, nella direzione del fascio di luce incidente. Visto il ruolo simmetrico dei due stati per quanto riguarda la radiazione esterna, è ragionevole assumere che nel processo inverso di emissione indotta, $u \rightarrow d$, venga trasferito lo stesso impulso alla radiazione. In altre parole *la luce emessa per emissione indotta ha la stessa energia e lo stesso impulso di quella incidente*. Questo è uno dei punti cruciali: l'emissione è *direzionale*. Se l'emissione e l'assorbimento sono discretizzati, come nel caso dei fotoni, questo significa che in ogni singolo processo si ha un'emissione in una direzione ben definita, questo è compatibile con l'ipotesi dei fotoni ma è chiaramente contrario a quanto aspettato in termini di una teoria classica dell'irragiamento.

Per quanto riguarda l'emissione spontanea, questa non dipende dalla radiazione esterna, quindi, nell'ipotesi di completa isotropia fatta nel paragrafo 1.5, dobbiamo assumere che la direzione della luce in questo caso abbia, in media, simmetria sferica. Questo è compatibile con l'emissione direzionale se si assume che un fotone possa essere emesso in una direzione particolare in ogni decadimento, ma la direzione sia casuale.

Ciò che verificheremo qui di seguito[Ein17], è che la distribuzione di Planck è compatibile con queste ipotesi, viceversa qualora una di queste ipotesi venisse a cadere occorrebbe fare delle ipotesi molto "ad hoc" per poter ottenere la distribuzione di Planck come distribuzione di equilibrio.

La fisica è semplice ed è analoga a quella analizzata per l'urto con lo specchio. Consideriamo una molecola in equilibrio termico con la radiazione. Sia v la velocità della molecola ad un certo istante. Come nel caso dello specchio considereremo solo il moto lungo l'asse x . Questa molecola può assorbire o emettere luce solo a frequenza ν . La luce emessa dalla molecola ha frequenza ν nel suo centro di massa. Quindi un fotone emesso in avanti, ad esempio, ha, nel laboratorio, frequenza $\nu(1 + v/c)$ per effetto Doppler. Viceversa un fotone assorbito, in senso contrario al moto, ha nel laboratorio frequenza $\nu(1 - v/c)$, in modo che nel centro di massa abbia frequenza ν . Associando un impulso $h\nu/c$ ad ogni fotone, se vede che c'è uno sbilanciamento di impulso, $2h\nu/c$, che tende a frenare la molecola. Lo stesso ragionamento può essere fatto per le altre direzioni. Si crea quindi una forza di attrito. Nel sistema di riferimento del centro di massa la distribuzione della radiazione è anisotropa, l'assorbimento e l'emissione quindi hanno una anisotropia ed un corrispondente trasferimento di impulso, cioè una forza di attrito. Affinchè la molecola non si fermi, cosa contraria all'equilibrio termico, questa forza d'attrito deve venire compensata dalle fluttuazioni della radiazione. Nella stessa notazione del paragrafo precedente possiamo scrivere, per l'impulso dopo un piccolo tempo τ

$$mv - Pv\tau + Q \quad (1.88)$$

P è il coefficiente di attrito. All'equilibrio termico deve essere $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}kT$ e quindi, analogamente alla (1.75):

$$\frac{\langle Q^2 \rangle}{\tau} = 2kTP \quad (1.89)$$

Calcoliamo ora separatamente il coefficiente di attrito e la fluttuazione dell'impulso.

Calcolo di P . Consideriamo il sistema di riferimento di quiete per la molecola. L'assorbimento di un quanto di energia, che d'ora in poi chiameremo fotone, con energia $h\nu$ e angolo di incidenza θ , rispetto all'asse x , trasferisce un impulso $h\nu/c \cos \theta$ alla molecola.

Per assorbire il fotone la molecola deve trovarsi nello stato di energia minore, d . L'impulso trasferito al secondo, per assorbimento, dalla radiazione è:

$$\frac{h\nu}{c} \cos \theta \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{transizione al sec.} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{trovare la} \\ \text{molecola in } d \end{array} \right)$$

Nel sistema di riferimento considerato la radiazione di corpo nero ha una densità spettrale $\rho(\nu, \theta)$, quindi secondo la definizione di coefficiente di assorbimento, la probabilità di transizione per angolo solido è:

$$\text{prob. trans./sec.} = B_{d \rightarrow u} \rho(\nu, \theta) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

Ogni molecola, all'equilibrio termico ha una probabilità di trovarsi nei due stati, u, d , data dalla distribuzione di Boltzmann:

$$P_u = \frac{1}{S} g_u e^{-E_u/kT} \quad P_d = \frac{1}{S} g_d e^{-E_d/kT} \quad S = g_u e^{-E_u/kT} + g_d e^{-E_d/kT} \quad (1.90)$$

Quindi l'impulso assorbito dalla molecola al secondo è, integrando sull'angolo solido:

$$\Pi_+ = \int \frac{h\nu}{c} \cos \theta B_{d \rightarrow u} \rho(\nu, \theta) \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (1.91)$$

In emissione la molecola *cede impulso* alla radiazione. Per l'ipotesi fatta di isotropia l'emissione spontanea *non contribuisce in media* a questo processo, quindi, analogamente alla (1.91) l'impulso perso dalla molecola è dovuto solo all'emissione indotta. Nell'ipotesi fatta anche questa emissione è direzionale, quindi in presenza di radiazione ad angolo θ , l'impulso perso è $h\nu/c \cos \theta$. Si ha allora

$$\frac{h\nu}{c} \cos \theta \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{transizione al sec.} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{trovare la} \\ \text{molecola in } u \end{array} \right)$$

cioè

$$\Pi_- = \int \frac{h\nu}{c} \cos \theta B_{u \rightarrow d} \rho(\nu, \theta) \frac{g_u e^{-E_u/kT}}{S} \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (1.92)$$

La variazione di impulso al secondo è la forza, quindi:

$$F = \Pi_+ - \Pi_- = \int \left[\frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} - \frac{g_u e^{-E_u/kT}}{S} B_{u \rightarrow d} \right] \frac{h\nu}{c} \cos \theta \rho(\nu, \theta) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

Usando le relazioni di equilibrio (1.56), $g_u B_{u \rightarrow d} = g_d B_{d \rightarrow u}$, la forza si può scrivere nella forma

$$F = \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right] \frac{h\nu}{c} \cos \theta \rho(\nu, \theta) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (1.93)$$

Abbiamo già calcolato la distribuzione spettrale $\rho(\nu, \theta)$, (1.84):

$$\rho(\nu, \theta) = u_\nu + \frac{v}{c} \cos \theta \left(\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - 3u_\nu \right) \quad (1.94)$$

Effettuando l'integrale angolare

$$F = - \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right] \frac{v}{c} \frac{h\nu}{c} \left[u_\nu - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right] \quad (1.95)$$

quindi il coefficiente di attrito è dato da

$$P = \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right] \frac{h\nu}{c^2} \left[u_\nu - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right] \quad (1.96)$$

Per la distribuzione di Planck

$$\begin{aligned} \left(u_\nu - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \right) &= \frac{8\pi h}{c^3} \left[\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{3} \nu \frac{h}{kT} \frac{\nu^3 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \end{aligned}$$

e per P segue

$$\begin{aligned} P &= \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right] \frac{h\nu}{c^2} \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{3} \frac{h\nu}{kT} \frac{\nu^3 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \\ &= \frac{1}{3} \frac{1}{kT} \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 u_\nu \end{aligned} \quad (1.97)$$

Calcolo di $\langle Q^2 \rangle$. Come nel caso dello specchio l'impulso totale trasferito si può scrivere nella forma

$$Q = Q_1 + \dots + Q_N$$

essendo gli eventi casuali e statisticamente indipendenti si ha un random walk nello spazio degli impulsi e quindi

$$\langle Q^2 \rangle = N \langle Q_1^2 \rangle \quad (1.98)$$

In ogni processo l'impulso scambiato è $h\nu/c \cos \theta$, quindi

$$\langle Q_1^2 \rangle = \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \quad (1.99)$$

Il numero di eventi è il numero di processi al secondo per il tempo τ preso in considerazione $N = N_{sec} \cdot \tau$. All'equilibrio si hanno tante emissioni quanti assorbimenti, quindi il numero di eventi al secondo è il doppio del numero di assorbimenti:

$$N_{sec} = 2 \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{transizione al sec.} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{probabilità di} \\ \text{trovare la} \\ \text{molecola in } d \end{array} \right) = 2 \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} \rho$$

In questa approssimazione possiamo considerare ρ come la distribuzione di equilibrio, cioè quella di corpo nero, quindi

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \frac{g_d e^{-E_d/kT}}{S} B_{d \rightarrow u} u_\nu \tau \quad (1.100)$$

Notiamo che nel calcolo di $\langle Q^2 \rangle$ *hanno contribuito anche le emissioni spontanee*. Il numero degli assorbimenti è uguale al numero delle emissioni indotte **più** il numero delle emissioni spontanee. Se si fossero trascurate queste ultime non si sarebbe ottenuto il fattore costante 2 nella (1.100), ma un termine complicato, dipendente dalla temperatura e dalla frequenza.

Risultato Dalla (1.100) e dalla (1.97) si vede subito che la relazione di equilibrio (1.89), $\langle Q^2 \rangle = 2kT P \tau$, è soddisfatta per la radiazione di Planck. Dalla derivazione dovrebbe essere chiaro che se qualche ipotesi venisse meno la speranza dell'accordo sarebbe molto tenue. Ad esempio se l'emissione indotta non avvenisse nella direzione della radiazione

incidente, il coefficiente relativo nei due termini della forza sarebbe diverso, non si potrebbe cancellare il quadrato a denominatore nella espressione di $(u_\nu - 1/3\nu\partial_\nu u_\nu)$ e non si potrebbe allora trovare accordo con la (1.100), che è lineare nella densità spettrale. Della necessità della emissione spontanea si è già detto. Anche questa deve essere direzionale. Se l'emissione spontanea fosse a simmetria sferica, come nel caso classico, non potrebbe contribuire alle fluttuazioni: si deve invece avere una isotropia *media*, che permette quindi delle fluttuazioni.

È sotto certi aspetti sorprendente che anche dopo questa dimostrazione da parte di Einstein, nel 1917, l'idea del fotone non fosse ancora accettata dalla gran maggioranza dei fisici. Pur di non accettare questa spiegazione si è anche proposta una conservazione solo statistica dell'energia e dell'impulso[BKS24] nei processi radiativi. Anche quest'ultima opzione, alquanto stravagante nell'ottica odierna, è caduta solo con il progredire degli esperimenti sull'effetto Compton: si è potuto verificare evento per evento la conservazione dell'energia e dell'impulso misurando contemporaneamente l'impulso dell'elettrone diffuso e quello del fotone in un singolo processo.

L'ultimo punto da chiarire è la costruzione di una statistica per questo “gas di fotoni”. La relazione di Einstein sulla fluttuazione di energia, soprattutto nella forma (1.72), indica che i fotoni, anche se particelle libere, non soddisfano ad una statistica di tipo Poissoniano, e questo è abbastanza misterioso nella fisica classica. La soluzione definitiva sarà trovata da Bose ed Einstein nel 1924[Bos24, Ein24a]. Il problema parallelo per gli elettroni sarà risolto da Fermi[Fer26]. La spiegazione di queste statistiche nell'ambito della meccanica quantistica è dovuta a Dirac[Dir26b].

1.9 Il problema dei calori specifici.

La seconda “area di crisi” menzionata nel paragrafo 1.1.1 riguardava i calori specifici. Il problema, si può ben dire, è coevo alla stessa meccanica statistica ed in sostanza è la riproposizione del principio di equipartizione. Consideriamo ad esempio un gas perfetto monoatomico, nella schematizzazione di un insieme di oggetti puntiformi. L'Hamiltoniana dei singoli atomi si scrive

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

Questa è una forma quadratica in 3 variabili, che corrispondono a 3 gradi di libertà, quindi l'energia media per atomo è $\frac{3}{2}kT$. In un gas perfetto le molecole sono statisticamente indipendenti e debolmente interagenti, quindi l'energia interna di una mole di gas, contenente N_A atomi (N_A è il numero di Avogadro) è

$$U = N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT \quad R = N_A k = \text{Costante dei gas}$$

Questo corrisponde ad un calore specifico per mole, a volume costante, di

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R$$

Si può fare un modello analogo per una molecola poliatomica, schematizzata come un corpo rigido: vi sono 3 gradi di libertà traslazionali e 3 rotazionali, e questo dà un calore specifico molare $C_V = 3R$. Schematizzando infine una molecola lineare, in particolare biatomica, come un corpo rigido con due soli momenti d'inerzia, e quindi solo due termini di energia rotazionale, si ha, per queste molecole, un calore specifico molare di $C_V = 5/2R$. Il problema è che appena si introduce un grado di libertà interno, sotto forma ad esempio di oscillazione degli atomi attorno alla posizione di equilibrio, si ha un termine aggiuntivo nell'Hamiltoniana per descrivere questo moto di oscillazione:

$$\frac{m}{2}\dot{q}^2 + \frac{1}{2}kq^2$$

Altri due gradi di libertà: quindi un termine aggiuntivo di RT nell'energia molare e un termine aggiuntivo di R nel calore specifico. La cosa è chiaramente assurda, basta pensare ad una molecola composta da molti atomi per avere un calore specifico enorme. A questo logicamente bisognerebbe aggiungere quello dovuto ai gradi di libertà interni degli stessi atomi, peggiorando la situazione. Nella seconda metà dell'ottocento la situazione era alquanto ambigua, da una parte non si conoscevano i costituenti elementari delle molecole, e la stessa ipotesi atomica era messa in discussione, dall'altra per diversi gas, ma non per tutti, i valori dei calori specifici sperimentali riproducevano i risultati suddetti. Boltzmann stesso affermava che il calcolo dei calori specifici era uno dei punti fondamentali da capire nella meccanica statistica. Notiamo, come fatto acutamente osservare da Sommerfeld molti anni dopo, che la situazione è piuttosto peculiare: se veramente si crede che un certo numero, qui il rapporto C_V/R sia un intero, o un multiplo di $1/2$ in generale, non è possibile accontentarsi di un accordo men che perfetto, se il risultato sperimentale per un gas biaatomico fosse $C_V/R = 2.6 \pm 0.02$ non si avrebbe un discreto accordo col valore previsto, $5/2 = 2.5$, si avrebbe un disaccordo completo! Un numero o è un intero o non lo è, non ci sono interi “approssimativamente giusti”.

Una situazione molto simile si presenta nei solidi. Già nel 1819 Dulong e Petit avevano osservato sperimentalmente che per i solidi valeva la seguente “regola”: il calore specifico molare è approssimativamente $3R$, ed è costante con la temperatura. Questo risultato ha una spiegazione che sembra molto naturale: in un grammaatomio vi sono N_A atomi, ogni atomo è libero di oscillare attorno alla posizione di equilibrio, in questo modo ad ogni atomo competono 3 modi di oscillazione (uno per direzione) ed una corrispondente energia media termica $3kT$. Per un sistema di N_A atomi questo dà un calore specifico $C = 3kN_A = 3R \sim 5.96 \text{ cal/K}$. Notiamo in particolare che in questo contesto è assolutamente impossibile avere un calore specifico minore di $3/2R$, corrispondente ai gradi di libertà traslazionali.

La situazione sperimentale per molti materiali è conforme, a temperatura ambiente, alla legge di Dulong e Petit, ma per diversi materiali si trovano fortissime deviazioni, ed in particolare un calore specifico dipendente dalla temperatura. Il problema è particolarmente acuto per materiali come il diamante, per cui, ad esempio, $C \sim 0.76 \text{ cal/K}$ a temperature di circa -50°C . Un valore così basso, minore cioè di $3/2R$ è assolutamente incompatibile con qualunque modello classico. In generale si trova che il calore specifico tende a zero per $T \rightarrow 0$. La situazione chiaramente peggiora all'inizio del ventesimo secolo: la scoperta dell'elettrone porta ad aggiungere i gradi di libertà di questa particella al moto microscopico, rendendo ancora più critica la situazione.

L'idea per la soluzione di questo problema è di Einstein[Ein07]. Come abbiamo visto le ricerche precedenti di Einstein indicavano in maniera piuttosto netta la tesi che l'energia di un oscillatore armonico potesse assumere solo valori discreti. La tesi, parzialmente contrapposta, sostenuta da Planck, era che la discretizzazione fosse dovuta a qualche processo incognito di emissione della luce da parte di un oscillatore microscopico. L'analisi dell'equilibrio termico tramite la distribuzione canonica nei lavori[Ein05, Ein06] già indicava che, invece, il punto essenziale era lo spettro dei valori energetici dell'oscillatore, indipendentemente dal meccanismo di interazione. La situazione ideale si può schematizzare in questa maniera: la radiazione di corpo nero può interagire elettromagneticamente con degli oscillatori, in tal modo però non si può stabilire un equilibrio termico perché l'oscillatore ha un sua frequenza propria, ν_0 ed emette e assorbe solo a questa frequenza. L'equilibrio termico si instaura quando si permette agli oscillatori di interagire fra loro e scambiarsi energia, ad esempio attraverso gli urti con un gas. Basta in teoria una singola molecola di gas, che costituisce il “granello di polvere” a cui si è accennato all'inizio della discussione sulla termodinamica del corpo nero. In questo modo l'insieme di oscillatori è all'equilibrio, a temperatura T , sia con la radiazione sia con il gas. Lo stato di equilibrio termodinamico è unico, quindi verrebbe mantenuto anche se si “spengesse” la radiazione, e sarebbe mantenuto dall'equilibrio col gas. Questo significa che lo stato di equilibrio dell'insieme di oscillatori non ha niente a che vedere con la radiazione termica, ma dipende

solo dalla temperatura del sistema, come ogni equilibrio termodinamico.

In formule questo è proprio quello che si fa quando si scrive una distribuzione statistica di equilibrio, come la distribuzione canonica: ciò che determina l'equilibrio sono i parametri come la temperatura, non il modo in cui si è arrivati all'equilibrio¹¹. Questo discorso, col senso di poi, sembra ovvio, ma non lo era affatto nei primi anni del ventesimo secolo, perché, ripetiamo ancora una volta, significava abbandonare la meccanica classica.

Il problema dei calori specifici assume un altro aspetto sotto questa nuova luce. Il risultato $C = 3R$ si basa sul principio di equipartizione, ma già sappiamo che questo principio non è vero, in generale, per l'oscillatore armonico. Come abbiamo visto la descrizione più elementare di un solido consiste nell'assimilarlo ad un insieme di oscillatori armonici. La cosa più semplice è dire che si hanno $3N$ oscillatori indipendenti a frequenza ν , dove $N = nN_A$ è il numero di atomi (n il numero di moli) e ν una frequenza caratteristica dell'elemento in esame che esprime quanto fortemente un atomo è legato al reticolo cristallino. In questo modo l'energia totale del sistema è semplicemente $3N$ volte l'energia di un singolo oscillatore, che abbiamo già calcolato:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \rightarrow \begin{cases} 3Nh\nu e^{-h\nu/kT} & T \rightarrow 0 \\ 3NkT & T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.101)$$

Dalla (1.101) si ricava il calore specifico

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \rightarrow \begin{cases} 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} & T \rightarrow 0 \\ 3Nk = 3nR & T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.102)$$

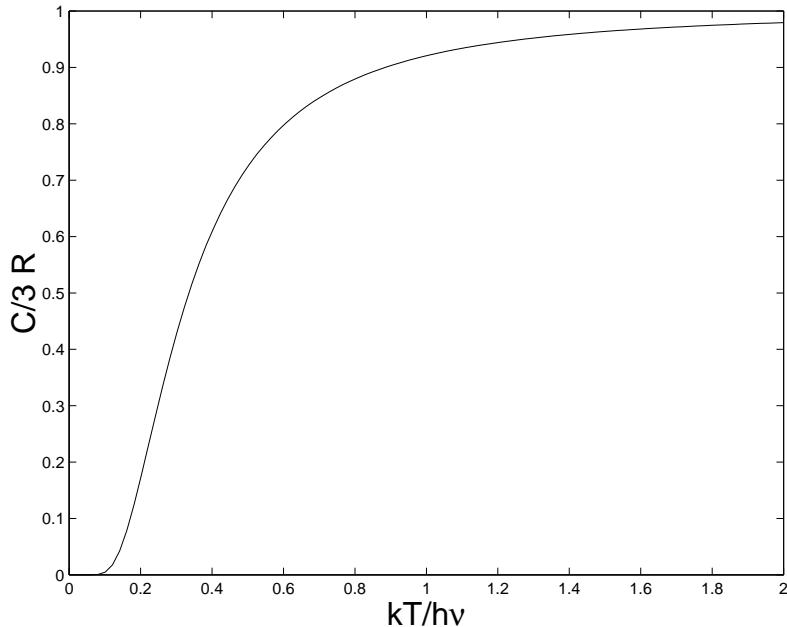


Figura 1.3: Calore specifico per grammoatomo nel modello di Einstein.

¹¹Qui si suppone che il sistema sia all'equilibrio, la cosa a priori potrebbe non essere vera. Alcuni autori, come Jeans, contestavano il risultato di Planck asserendo appunto che probabilmente non si era raggiunto l'equilibrio termodinamico.

Quindi nel limite di alta temperatura si riottiene il valore classico $3R$, mentre per bassa temperatura il calore specifico tende a zero. Il calore specifico classico è proporzionale al numero di gradi di libertà: quantisticamente i gradi di libertà vengono “congelati” a bassa temperatura. Il modello di solido descritto nella (1.101) prende il nome di modello di Einstein e fu dallo stesso autore confrontato con i dati sperimentali allora disponibili (1907) sul diamante e su altri elementi trovando una discreta corrispondenza. La frequenza ν può essere stimata dalle caratteristiche del solido e confrontata con quella derivante dai dati sul calore specifico, trovando un certo accordo.

La (1.101) coglie l'essenza del problema ma naturalmente è un modello troppo semplificato. Come nota lo stesso Einstein in un modello di atomi legati da forze elastiche lo spostamento di un atomo provoca uno spostamento collettivo, in altre parole un'onda elastica nel mezzo, quindi occorrerebbe parlare di oscillatori accoppiati. A questo naturalmente vanno aggiunte le correzioni di anarmonicità, cioè le deviazioni degli oscillatori dal comportamento armonico, etc. Un modello più realistico è stato proposto negli anni seguenti da Debye[Deb12], e quasi contemporaneamente da Born e von Karman[BornKar].

Modello di Debye. Consideriamo un solido come descritto da N atomi che possono oscillare attorno alla posizione di equilibrio. Come esempio concreto si può pensare ad un reticolo cubico in cui l'interazione fra primi vicini ha un'energia potenziale della forma

$$U = \frac{1}{2}k(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)^2$$

Le equazioni del moto in generale sono della forma

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = -\Omega_{ij}\mathbf{x}_j \quad (1.103)$$

cioè un sistema di $3N$ oscillatori lineari. Lo spettro vero di oscillazioni possibili si ottiene risolvendo il sistema (1.103), cioè dalla diagonalizzazione della matrice Ω ma possiamo fare semplicemente l'ipotesi di avere uno spettro continuo di frequenze da $\nu = 0$ a $\nu = \nu_m$. Fisicamente è chiaro cosa rappresentano i vari modi di oscillazione: supponiamo di spostare un atomo dalla posizione di equilibrio, ad esempio fornendogli una certa velocità, questo spostamento si trasmette agli atomi vicini tramite gli accoppiamenti elasticci, i quali a loro volta inducono uno spostamento su altri atomi etc. è quello che si chiama *un'onda elastica* in un solido. Le varie frequenze corrispondono a onde elastiche a frequenze diverse. Il lettore noterà che la descrizione è identica a quella dei modi di vibrazione elettroni magnetici in una cavità. La velocità di propagazione delle onde elastiche è la velocità del suono nel mezzo, che prende il posto della velocità della luce. Consideriamo per brevità un cubo di lato L . Imponendo, ad esempio, condizioni al contorno periodiche per le vibrazioni, si ha che il vettore d'onda è della forma (vedi anche eq.(1.384))

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad n_x, n_y, n_z : \text{interi positivi e negativi} \quad (1.104)$$

La connessione fra vettore d'onda e frequenza è $|\mathbf{k}| = \nu/c$. Il numero di oscillazioni corrispondenti ad interi compresi in un intervallo $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$, attorno ad un valore centrale (n_x, n_y, n_z) si scrive immediatamente dalla (1.104)

$$dN_{\mathbf{k}} = L^3 \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

e passando alle frequenze (integrando quindi sulle direzioni di propagazione dell'onda):

$$dN_{\nu} = L^3 4\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu$$

In un solido possono propagarsi onde sonore trasversali, con velocità c_t , ed onde sonore longitudinali, con velocità c_l . Notando che esistono due direzioni trasverse per ogni direzione di propagazione dell'onda, il numero totale di modi a fissa frequenza si riscrive:

$$dN_{\nu} = L^3 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) 4\pi \nu^2 d\nu = L^3 12\pi \frac{\nu^2}{c_s^3} d\nu \quad \frac{3}{c_s^3} \equiv \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \quad (1.105)$$

Abbiamo introdotto per comodità la velocità media del suono, c_s . Il numero totale di modi di vibrazione è $3N$, questo fissa il valore della frequenza massima ν_m

$$\int_0^{\nu_m} d\mathcal{N}_\nu = L^3 12\pi \frac{1}{3} \frac{\nu_m^3}{c_s^3} = 3N \Rightarrow \nu_m^3 = \frac{3N c_s^3}{4\pi L^3} ; d\mathcal{N}_\nu = 9N \frac{\nu^2}{\nu_m^3} d\nu \quad (1.106)$$

Poichè $(N/L^3)^{1/3} \sim a$ = passo reticolare, la frequenza massima corrisponde ad una lunghezza d'onda minima $\lambda = c_s/\nu_m \sim a$, come era lecito aspettarsi. Assumendo ora, come nel modello di Einstein, uno spettro di Planck per ogni oscillatore, l'energia del solido ha la forma

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\mathcal{N}_\nu = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \frac{\nu^2}{\nu_m^3} d\nu \quad (1.107)$$

Esprimendo ν_m in termini di una temperatura, la *temperatura di Debye*

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k} \quad (1.108)$$

ed effettuando il cambiamento di variabili $x = h\nu/kT$, l'espressione (1.107) può essere riscritta nella forma

$$E = 3NkTD\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad \text{con} \quad D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} \quad (1.109)$$

Nella forma (1.109) la diversità rispetto al caso classico è parametrizzata da una funzione universale, $D(x)$ e da un parametro, Θ , che dipende dal materiale. Sviluppando in serie il fattore $1/(e^x - 1)$ si ricava lo sviluppo per la funzione $D(x)$:

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \dots$$

e quindi risulta evidente il limite classico per alte temperature. Lasciamo al lettore verificare che per basse temperature $E \sim T^4$ e quindi, per il calore specifico $C \sim T^3$. Questa dipendenza da T è diversa da quella del modello di Einstein, ed è quella in accordo con i dati sperimentali.

La cosa che ci interessa sottolineare è che con questa applicazione del concetto di quanto di energia al di fuori dell'ambito della radiazione di corpo nero, la discretizzazione dei livelli energetici incomincia ad apparire come una proprietà generale della materia, non come un qualche misterioso meccanismo dell'interazione elettromagnetica a livello microscopico.

Nel lavoro[Ein07], la (1.101) è ricavata dalla distribuzione canonica, (1.34), come abbiamo fatto nel paragrafo 1.4. In questo lavoro come in quello precedente del 1906[Ein06] e soprattutto nella edizione del 1906 del libro di Planck[Pla-H.R.] l'attenzione si sposta gradatamente dalla discretizzazione dei livelli energetici alla discretizzazione dello spazio delle fasi del sistema.

Abbiamo già accennato, vedi (1.46), alla questione. La distribuzione canonica può essere vista direttamente nello spazio delle fasi del sistema. Per un singolo oscillatore la distribuzione di probabilità è

$$dP = Ce^{-H(p,q)} dp dq = e^{-E/kT} \omega(E) dE \quad (1.110)$$

Come abbiamo visto la (1.110), usando $dP \propto dE$, implica classicamente $\omega(E) = 1$. La quantizzazione dei livelli energetici equivale a sostituire delle somme agli integrali nei valori medi. Formalmente la distribuzione $\omega(E)$ è nulla per tutti valori di E eccetto $n\varepsilon$, con $\varepsilon = h\nu$. Se si vuole evitare l'uso della distribuzione di Dirac si può pensare a $\omega(E)$ come una funzione ovunque nulla eccetto un intervallo infinitesimo, diciamo di larghezza α , attorno ai valori $n\varepsilon$, in modo tale che l'integrale su questi piccoli intervalli sia costante:

$$\int_0^\alpha \omega(E) = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega(E) = \dots = A$$

In questo modo i valori medi hanno la forma

$$\langle f(E) \rangle = \frac{\sum_0^\infty f(n\varepsilon) e^{-n\varepsilon} A}{\sum_0^\infty e^{-n\varepsilon} A} \quad (1.111)$$

Il risultato non dipende dai parametri α, A ed è quello di Planck.

Guardiamo la stessa cosa dal punto di vista delle variabili canoniche (p, q) . La traiettoria classica di un oscillatore nello spazio delle fasi del sistema, cioè nel piano (p, q) è costituita da un'ellisse:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \quad (1.112)$$

Come già detto nel paragrafo 1.4.1 l'area di questa ellisse è proporzionale ad E . In effetti con il cambiamento di variabili, con Jacobiano 1,

$$p = \sqrt{m\omega}x \quad q = \frac{y}{\sqrt{m\omega}} \quad dpdq = dx dy$$

la (1.112) si riscrive

$$x^2 + y^2 = 2 \frac{E}{\omega} \quad (1.113)$$

cioè un cerchio di raggio $R = \sqrt{2E/\omega}$ l'area è perciò, usando la regola di quantizzazione per l'energia:

$$A = \pi R^2 = \pi \frac{2E}{\omega} = \pi \frac{2nh\nu}{2\pi\nu} = nh \quad (1.114)$$

Due energie diverse di un oscillatore corrispondono a due diverse ellissi, energie che differiscono di $h\nu$ delimitano una "corona ellittica" (circolare nelle variabili x, y) di area

$$A = (n+1)h - nh = h \quad (1.115)$$

Ora $dpdq$ è l'elemento d'area nello spazio delle fasi, quindi l'integrale in $dpdq$ che occorre fare nella definizione classica di media

$$\bar{f} \propto \int dpdq e^{-H(p,q)} f(p, q)$$

è un integrale di area sullo spazio delle fasi, $dpdq = dA$: la prescrizione quantistica sulle energie significa allora affermare che l'integrale sullo spazio delle fasi va sostituito con una somma su delle "cellette", di area h .

Questo stesso significato si ottiene, se il lettore ricorda, dalla definizione microcanonica di entropia (1.44): anche in quel caso si era trasformato il conteggio nello spazio delle fasi in termini di un conteggio in cellette di energia. Si può fare anche un passo in avanti: il numero di microstati è un numero puro, quindi, a voler essere precisi, la definizione di entropia dovrebbe essere (ed è in effetti):

$$S = k \log \int_U^{U+\Delta U} \prod_k \frac{dp_k dq_k}{\Delta} \quad (1.116)$$

Dove Δ è l'area di una celletta nello spazio delle fasi. In meccanica classica questa quantità è arbitraria e ciò impedisce di definire uno zero per l'entropia. Se assumiamo che la grandezza Δ sia proprio h , poniamo cioè

$$\delta p \delta q = \Delta = h \quad (1.117)$$

otteniamo una normalizzazione assoluta per l'entropia. In realtà la (1.116) lascia ancora a desiderare, come vedremo tra poco.

Questa interpretazione ha tre elementi distinti, importanti per motivi diversi:

- 1) h ha le dimensioni di un’azione: in questo modo si lega il significato di h ad una quantità con le dimensioni di un’azione che ha significato meccanico, come cella dello spazio delle fasi, indipendentemente dalla radiazione elettromagnetica.
- 2) Dal punto di vista statistico si opera una discretizzazione dello spazio delle fasi e si propone una scelta per lo zero dell’entropia.
- 3) Si opera una *scelta* sulle celle dello spazio delle fasi.

Gli ultimi due punti sono più sottili di quanto possa sembrare. *Non basta* la discretizzazione dello spazio delle fasi per ottenere la statistica di Planck. Consideriamo ad esempio una divisione in cellette del tipo

$$p = \ell\delta p \quad q = n\delta q \quad \delta p \delta q = h \quad (1.118)$$

L’integrale sullo spazio delle fasi ha la forma

$$\sum_{\ell n} \exp\left(-\ell^2 \frac{\delta p^2}{2mkT} - n^2 \frac{m\omega^2 \delta q^2}{2kT}\right)$$

e questo non solo ha poco a che fare con la distribuzione di Planck, ma dipende dalla scelta esplicita di $\delta p, \delta q$ ¹².

Il punto essenziale è invece il punto 3): la scelta di *quali celle* sommare, in questo caso celle “ellittiche”, molto diverse da quadratini come nella (1.118). La scelta delle celle nell’insieme microcanonico è connessa con la scelta degli stati equiprobabili a priori. Classicamente lo stato di una particella è individuato dalle coordinate canoniche (p, q) ed una cella del tipo (1.118) corrisponde a questa concezione di stato. Scegliendo come celle elementari le celle determinate dall’energia si opera in realtà un grande allontanamento dal concetto classico di particelle. In effetti questo tipo di scelta sarà quella dettata dalla meccanica quantistica.

Se si assume il punto 3 allora l’entropia per un sistema di oscillatori, (1.116), assume la forma

$$S = k \log \int_U^{U+\Delta U} \prod_k \frac{dE_k}{\Delta} \quad (1.119)$$

e questa è l’espressione che abbiamo visto nel paragrafo 1.4.1. Questo dovrebbe chiarire il senso della nota posta alla fine del paragrafo 1.4.1. Notiamo che la (1.119) è usata in un modo o nell’altro sia da Einstein[Ein06] sia da Planck[Pla04, Pla-H.R.], ed entrambi avevano ben presente il problema. Probabilmente il primo a mettere chiaramente in luce la differenza fra il “conteggio alla Planck” e quello alla Boltzmann, fu Ehrenfest[Ehr06], che era un allievo di Boltzmann.

C’è comunque un punto abbastanza interessante da notare: ad alta temperatura ci si aspetta che il regime classico sia valido, come nel caso dell’oscillatore. La prescrizione (1.117) fissa la costante dell’entropia, e questa può essere misurata, ad esempio, dagli equilibri chimici, quindi dovrebbe essere possibile verificare la (1.117) calcolando l’entropia di un gas perfetto: è quanto fatto da Sackur e Tetrode, nel 1912-1913. Il calcolo, molto semplice è riportato nel paragrafo 1.D.

Queste prime applicazioni della ipotesi dei quanti, effetto fotoelettrico, calori specifici, etc. segnano la chiusura della fase interlocutoria della teoria dei quanti. Nel congresso di Solvay del 1911, il primo congresso dedicato a questa nuova teoria, è ormai chiaro che la fisica classica richiede una revisione. Nello stesso congresso cominciano ad affacciarsi nuove ipotesi, come la trattazione degli invarianti adiabatici (Einstein) o la quantizzazione del momento angolare (Lorentz) che saranno sviluppate negli anni a venire. Ciò che resta completamente oscuro è su che basi debba poggiare questa svolta nella dinamica. Due eventi “rivoluzionari” cambiano la situazione:

¹²Il lettore può verificare che la funzione di partizione è un prodotto di funzioni ellittiche θ_3 e che nel limite $\delta p \rightarrow 0, \delta q \rightarrow 0$ si ha il teorema di equipartizione classico per l’energia.

- Rutherford rielaborando una serie di esperimenti effettuati nel suo laboratorio, propone nel 1911, ancor prima del congresso Solvay, l'esistenza di un nucleo pesante di carica positiva negli atomi. Il modello che ne consegue, elettroni leggeri orbitanti attorno ad un nucleo pesante, come un sistema solare in miniatura, prende il nome di *modello atomico di Rutherford*.
- La pubblicazione del primo articolo di Bohr sulla meccanica quantistica[Boh13]. È la sintesi fra il modello atomico di Rutherford e la teoria dei quanti: viene avanzata la prima spiegazione dell'esistenza delle righe spettrali, si crea la prospettiva per la formulazione di una meccanica atomica e, infine, si ha un ottimo accordo fra le previsioni della teoria e lo spettro dell'atomo di idrogeno, che fino a quel momento era un mistero.

1.10 Alcune nozioni elementari sugli spettri atomici.

In questo capitolo non discuteremo le motivazioni che portarono Rutherford alla formulazione di un modello “planetario” dell’atomo. Il lettore che non conoscesse l’argomento può consultare, ad esempio, il libro di Born[Born32] o il libro di Ter Haar[TerHaar], dove è ristampato l’articolo orginale di Rutherford.

Per motivi di spazio non discuteremo nemmeno le classificazioni dettagliate degli spettri atomici. Un’introduzione all’argomento si trova nel testo[Born32] o, in modo più dettagliato, nel libro di G. Herzberg[Herzberg]. L’unica nozione che ci servirà nel seguito è la legge di ricombinazione di Raleygh-Ritz, che ora illustreremo sommariamente.

Lo spettro di ogni elemento si presenta come un insieme di righe organizzate in serie, ogni serie ha un “punto finale”, o “end point” che fissa la frequenza massima di quella serie. Un esempio molto schematico è presentato per l’idrogeno in figura 1.4.

Si nota che le frequenze di ogni serie possono essere espresse nella forma

$$\nu = T_2(n_2) - T_1(n_1) \quad (1.120)$$

n_1, n_2 sono numeri interi. La serie si ottiene tenendo fisso n_2 e cambiando n_1 . I fattori $T(n)$ sono detti *termini* della serie, e tendono a zero per $n \rightarrow \infty$, di modo che il termine $T_2(n_2)$ nella (1.120) individua la frequenza limite della serie.

Nella notazione spettroscopica comune i vari termini sono denotati in questo modo

1s	2s	3s	4s	5s	6s	...
2p	3p	4p	5p	6p	...	
3d	4d	5d	6d	...		
4f	5f	6f	...			
...				

Le serie principali hanno nomi particolari, che sono all’origine delle lettere *s, p, d, ...*:

Serie <i>principale</i>	$\nu = 1s - np$
Serie <i>sharp</i>	$\nu = 2p - ns$
Serie <i>diffusa</i>	$\nu = 2p - nd$
Serie <i>fondamentale</i>	$\nu = 3d - nf$
Seconda serie <i>principale</i>	$\nu = 2s - np$
Seconda serie <i>diffusa</i>	$\nu = 3p - nd$
...	...

L’osservazione cruciale, frutto dell’elaborazione di una gran quantità di dati spettroscopici è la seguente: ogni riga è scrivibile come una differenza di termini e, viceversa, ad ogni differenza di termini è possibile associare una riga. In certi casi alcune differenze di termini

corrispondono a righe molto deboli o completamente assenti, in questo caso si parla di *regole di selezione*. Questo principio si chiama *principio di ricombinazione di Ralegh-Ritz*, ed è il vero contenuto dell'equazione (1.120).

Qualche esempio può servire a chiarire le cose. Lo spettro più semplice è quello dell'atomo di idrogeno. Per questo elemento i vari termini T nella (1.120) hanno tutti la stessa forma e si scrivono

$$T(n) = \frac{R}{n^2} \quad \frac{R}{c} \simeq 109\,677.581 \text{ cm}^{-1} \quad (1.121)$$

La costante R si chiama *costante di Rydberg*. Spesso le righe spettrali sono identificate dal numero d'onda, $\lambda^{-1} = \nu/c$, per questo abbiamo scritto il valore di R/c . Le serie dell'atomo di idrogeno sono allora espresse nella forma molto semplice

$$\nu = T(n_2) - T(n_1) = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_2 \text{ fisso} \quad n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, \dots \quad (1.122)$$

Queste serie hanno di solito il nome del loro scopritore:

Serie di Lyman	$n_2 = 1$	$\nu = 1s - np$	ultravioletto
Serie di Balmer	$n_2 = 2$	$\nu = 2p - nd$	visibile
Serie di Paschen	$n_2 = 3$	$\nu = 3d - nf$	infrarosso
Serie di Brackett	$n_2 = 4$	$\nu = 4f - ng$	infrarosso
Serie di Pfund	$n_2 = 5$	$\nu = 5g - ne$	infrarosso

Dovrebbe essere chiaro allora che $T(4) - T(10)$ corrisponde alla sesta riga della serie di Brackett, mentre $T(2) - T(10)$ all'ottava riga della serie di Balmer, etc. L'idrogeno è particolarmente semplice perché i termini T , ovvero le funzioni $T(n)$, sono le stesse per tutte le serie.

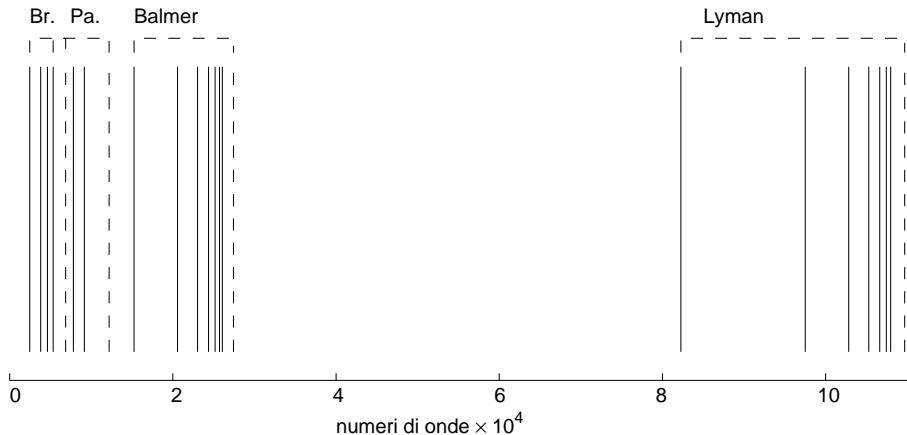


Figura 1.4: Diagramma schematico di una parte dello spettro dell'Idrogeno. In ascissa è riportato il numero d'onda $1/\lambda$. Le linee verticali tratteggiate indicano il punto finale della serie. Sono riportate 4 serie, di Lyman (nell'ultravioletto), di Balmer (nel visibile), di Ritz-Paschen e di Brackett (entrambe nell'infrarosso). Si noti che c'è sovrapposizione fra alcune serie, nel diagramma fra quella di Brackett e quella di Ritz-Paschen.

Il caso immediatamente più complicato è quello dei metalli alcalini, (Li, Na, K, Rb, Cs). In questo caso i termini sono ottimamente approssimati dalla semplice formula

$$\frac{R}{(n + \delta)^2} \quad (1.123)$$

dove δ dipende dalla serie ed è chiamata *correzione di Rydberg*. Si avrà così

Serie <i>principale</i>	$\nu = 1s - np$	$T_{PS} - \frac{R}{(n + \delta_p)^2}$	$n = 2, 3 \dots$
Serie <i>sharp</i>	$\nu = 2p - ns$	$T_{SS} - \frac{R}{(n + \delta_s)^2}$	$n = 2, 3 \dots$
Serie <i>diffusa</i>	$\nu = 2p - nd$	$T_{SS} - \frac{R}{(n + \delta_d)^2}$	$n = 3, 4 \dots$
Serie <i>fondamentale</i>	$\nu = 3d - nf$	$T_{FS} - \frac{R}{(n + \delta_f)^2}$	$n = 4, 5 \dots$

Notiamo che la frequenza limite per la serie sharp e quella diffusa è la stessa. Il punto importante, conseguenza del principio di Raleygh-Ritz è che i termini T_{PS}, T_{SS}, T_{FS} sono termini delle serie adiacenti:

$$T_{PS} = \frac{R}{(1 + \delta_s)^2} \quad T_{SS} = \frac{R}{(2 + \delta_p)^2} \quad T_{FS} = \frac{R}{(3 + \delta_d)^2}$$

la qual cosa giustifica la notazione usata nella tabella.

Se indichiamo con $k = 1, 2, 3, 4 \dots$ le serie $s, p, d, f \dots$ possiamo esprimere in modo semplice un'importante *regola di selezione*: sono osservate solo le righe corrispondenti a $\Delta k = \pm 1$. Ad esempio non si osservano righe della forma $2s - 3d$.

La procedura di classificazione può essere estesa agli altri elementi.

Notiamo, a scanso di equivoci, che, misurate con maggiore risoluzione, le righe precedentemente elencate in realtà si rivelano costituite da *multipletti*, i cosiddetti *multipletti di struttura fine*. È chiaro che per descrivere questi multipletti occorrerà avere a disposizione degli altri “numeri quantici”, oltre a n, k già usati.

1.11 Modello di Bohr.

L'articolo di Bohr[Boh13] segna l'inizio della “vecchia teoria dei quanti”: si crea uno schema per la comprensione dei fenomeni microscopici basato sul concetto di quanto. La teoria ha inizialmente un grosso successo, riuscendo a spiegare quantitativamente e qualitativamente molti fenomeni: per la prima volta la stessa “dimensione” degli atomi viene dedotta a partire da costanti universali, quali la carica e la massa dell'elettrone. La teoria si basa su un insieme essenzialmente contraddittorio di ipotesi, cercando di introdurre in qualche modo la quantizzazione all'interno di uno schema descrittivo e cinematico prevalentemente classico, queste contraddizioni vengono via via alla luce generando infine, nel 1925, una nuova cinematica ed una nuova meccanica, la meccanica quantistica.

Malgrado questa premessa pensiamo sia importante avere un'idea almeno approssimativa dei metodi e dei risultati ottenuti nella vecchia meccanica quantistica perchè in quest'ambito è ancora possibile usare, almeno parzialmente, un linguaggio classico per la descrizione dei fenomeni: si può parlare di particelle, di posizione, di impulso, di orbite etc. Questa possibilità viene meno nella meccanica quantistica, nel cui ambito gli oggetti saranno descritti in modo molto più astratto e lontano dall'esperienza comune. Partiamo quindi dall'analisi del lavoro di Bohr.

NOTA In questo paragrafo, come nei paragrafi 1.2.1 e 1.3, il lettore deve avere ben in mente che non si tratta di *dedurre* delle proprietà della materia da principi noti, ma di *indovinare* quali sono le leggi a partire dai dati sperimentali e da “pregiudizi teorici”.

Riassumiamo ciò che si sa per certo sugli atomi prima del lavoro di Bohr:

- 1) Esiste, e non è spiegata, la tavola di Mendeleiev che indica una qualche periodicità nella struttura chimica degli elementi.
- 2) La lunghezza tipica associata ad un atomo, il “raggio” dell'atomo, è dell'ordine di 10^{-8} cm. La massa atomica è abbastanza conosciuta.

- 3) Si sono scoperti gli elettroni e se ne conosce il rapporto e/m .
- 4) Si conosce approssimativamente¹³ la “grandezza” di un elettrone, 10^{-10} cm.
- 5) Gli elettroni sono costituenti dell’atomo, questa convinzione deriva dallo studio dei raggi catodici e da altre esperienze. Come conseguenza dei punti 2) e 4) gli elettroni sono “piccoli” costituenti del sistema.
- 6) L’unica vera informazione sulla struttura atomica deriva dagli spettri di emissione e di assorbimento. Le esperienze di Zeeman, la spiegazione di Lorentz dell’effetto Zeeman, ed i punti precedenti indicano che i movimenti degli elettroni sono in qualche modo causa dello spettro.
- 7) La regola di ricombinazione di Ritz, vedi eq.(1.120), dice che esiste una qualche semplice **relazione lineare** fra le frequenze della luce negli spettri esprimibile tramite numeri interi.
- 8) Il modello di Rutherford suggerisce l’esistenza di un nucleo pesante, di carica positiva e praticamente puntiforme, in cui è concentrata la massa atomica.

L’esperienza con la radiazione di corpo nero e con la teoria dei calori specifici insegna che a livello microscopico gli scambi di energia, almeno quelli di tipo elettromagnetico, avvengono attraverso “quanti” discreti di energia, e questa energia è legata alla frequenza della luce dalla relazione $E = h\nu$. Il problema centrale è proprio qui: nell’elettrodinamica classica la frequenza della luce emessa è legata al periodo di oscillazione delle cariche, se il moto non è periodico si ha uno spettro continuo di luce, se invece è periodico, con periodo T , si avrà uno spettro di armoniche con frequenze n/T , multipli della frequenza fondamentale¹⁴. Le frequenze osservate negli spettri però **non sono armoniche**. Bisognerebbe allora immaginare un modo di oscillazione diverso associato ad ogni frequenza. Ma allora come mai le frequenze soddisfano una relazione come quella di Ritz?

In un oscillatore quantistico la frequenza di emissione della luce ha un duplice ruolo: da una parte indica la frequenza propria dell’oscillatore, dall’altra, con la relazione $E = h\nu$, indica la *differenza di energia* fra uno stato e l’altro dell’oscillatore armonico. Il fatto che la luce sia monocromatica in questo caso è dovuto al fatto che le *differenze* di energia fra i vari livelli sono costanti e queste differenze *coincidono*, in frequenza, con la frequenza classica di oscillazione.

La proposta di soluzione quindi potrebbe essere: la luce emessa dagli atomi è connessa con la *differenza di energia* fra diversi livelli atomici, $h\nu$ dovrebbe cioè indicare la differenza fra due livelli energetici. Se si vuole fare un modello atomico occorre allora trovare una “regola” per costruire questi livelli energetici, in modo tale da riprodurre gli spettri osservati. È questo che fa Bohr nel suo lavoro.

Che il problema non sia banale lo si capisce subito da questa considerazione: se un atomo emette luce perde energia, se perde energia cambia il moto degli elettroni, ad esempio se oscillano cambia l’ampiezza di oscillazione. Ma la frequenza del moto *dipende* dall’energia: l’isocronismo si ha, come è noto, solo in casi tipo l’oscillatore armonico. Ma cambiando la frequenza del moto dovrebbe cambiare la frequenza di emissione della luce, come mai allora la luce osservata è monocromatica, cioè le righe sono ben definite?

Un’altra spinosa questione ha a che vedere con le dimensioni dell’atomo. Se consideriamo le dimensioni come un dato caratteristico dell’elemento, come ad esempio nel modello di Thompson, abbiamo che come ordine di grandezza l’energia cinetica, e quindi l’energia totale, devono essere della forma

$$E \sim \frac{1}{2}mv^2 \sim \frac{a^2}{T^2} \quad (1.124)$$

¹³Questo è un concetto puramente classico, il lettore lo consideri tale e non lo prenda alla lettera.

¹⁴Se il moto ha periodo T le coordinate ammettono uno sviluppo in serie di Fourier con frequenze $\nu_k = k/T$, ed ogni armonica si comporta come un oscillatore.

Come vediamo compare la frequenza $1/T$ al quadrato. Se si ha una qualche forma di discretizzazione dell'energia si avrà una relazione con numeri interi fra i *quadrati* delle frequenze, mentre le relazioni spettroscopiche indicano una relazione fra le frequenze, non i loro quadrati. Quindi assegnare un significato fondamentale alla grandezza di un atomo sicuramente non porta nella giusta direzione.

Il modello di Rutherford da questo punto di vista è preferito: non ci sono lunghezze intrinseche. Bohr usa il modello di Rutherford.

Consideriamo allora l'atomo più semplice, l'atomo di idrogeno. Per questo elemento, nel 1913, si conoscevano due ben note serie spettrali, la serie di Balmer, nel visibile, e la serie di Paschen, nell'infrarosso. Le frequenze di queste righe soddisfano, fenomenologicamente, alle seguenti relazioni:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \begin{cases} R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) & \text{Serie di Balmer} \\ R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) & \text{Serie di Paschen} \end{cases} \quad (1.125)$$

R è una costante, la costante di Rydberg, comune alle due serie. Si tratta di vedere in che senso queste due serie possono essere spiegate dall'introduzione di quanti di energia. Analizzeremo la questione per passi successivi, cercando di mettere in luce quali sono le ipotesi e i motivi che spingono a farle.

Ipotesi 1 *Si assume il modello di Rutherford.* Per l'atomo di idrogeno, o idrogenoide, significa considerare un nucleo di massa molto grande, praticamente infinita rispetto all'elettrone, e carica Ze . Classicamente si ha quindi una forza coulombiana fra nucleo ed elettrone e conseguentemente stati legati del sistema descritti da orbite circolari ed ellittiche, esattamente come nell'analogo problema gravitazionale, si ha cioè un moto Kepleriano. Questo sistema è ovviamente inconsistente dal punto di vista classico. Un elettrone in un'orbita (per semplicità circolare) di raggio r ha un'accelerazione $a = Ze^2/mr^2$. Le cariche accelerate emettono radiazione con una potenza $P = \frac{2}{3}e^2/c^3a^2$. Quindi rapidamente l'elettrone cade verso il nucleo: il sistema è instabile, al passare del tempo l'energia tende a $-\infty$. Sappiamo, dall'esperienza con il corpo nero, che sicuramente le leggi classiche non sono valide per quanto riguarda l'emissione e l'assorbimento della luce, diciamo quindi per brevità che le leggi dell'irraggiamento classico devono essere modificate. Ma non possiamo rinunciare a tutto l'elettromagnetismo altrimenti non avremmo nemmeno la legge di Coulomb e non si avrebbe un sistema legato.

Ipotesi 2 *I livelli energetici dell'atomo sono quantizzati*, le transizioni elettromagnetiche corrispondono a passaggi da un livello all'altro.

Ipotesi 3 Si suppone che l'emissione e l'assorbimento di radiazione elettromagnetica avvenga attraverso *quanti di energia*, quindi non classicamente. Le transizioni sono *monocromatiche*, avvengono cioè ad una precisa frequenza. Si suppone invece che valgano, in forma, le leggi classiche del moto per la parte non radiativa. Questa assunzione è chiaramente poco soddisfacente ma riflette il fatto che non si ha una teoria completa.

1.11.1 Motivazioni delle ipotesi di Bohr.

Prima analisi. Consideriamo per semplicità orbite circolari, di raggio a . Gli stati legati del sistema hanno energie negative, $E = -W$. W è il lavoro minimo necessario per estrarre l'elettrone dall'atomo in quello stato, cioè l'energia di ionizzazione a partire da quello stato. Sappiamo anche che in un'orbita circolare l'energia cinetica è, uguale alla

metà dell’energia potenziale, in modulo¹⁵. Quindi chiamato T il periodo orbitale e $\nu = 1/T$ la frequenza di rotazione, si hanno le relazioni

$$E = -W = E_{cin} + U_{pot} = -E_{cin} = \frac{1}{2}U_{pot} \quad \Rightarrow \quad E_{cin} = W \quad \frac{1}{2}|U_{pot}| = W$$

cioè

$$\frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2a^2 = W \quad \frac{Ze^2}{a} = 2W$$

Quindi

$$a = \frac{Ze^2}{2W} \quad \nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2}{m}}\frac{W^{3/2}}{Ze^2} \quad (1.126)$$

Le equazioni (1.126) esprimono i parametri dell’orbita tramite una quantità osservabile, il potenziale di ionizzazione. Dato un valore per W viene fissata l’orbita. Se esistono delle orbite quantisticamente stabili solo alcuni valori di W saranno permessi.

Pensiamo ora a come “costruire” un atomo nell’orbita descritta dalla (1.126): un elettrone, inizialmente fermo, viene attirato dal nucleo e finisce sull’orbita (1.126). In questo processo si avrà emissione di radiazione. Questo è un punto cruciale: in questa transizione, fra uno stato di elettrone “fermo” ed uno stato dell’atomo la radiazione è *emessa sotto forma di quanti ed è monocromatica*. L’ipotesi di monocromaticità è naturale, nel senso che lo stato di elettrone libero, e fermo, corrisponde al caso limite di uno stato legato con energia di legame tendente a zero, quindi quella considerata è solo una particolare transizione fra stati atomici (corrisponde, in termini spettroscopici, alla frequenza limite di una serie spettrale, come abbiamo visto). Per l’ipotesi 2) questa energia ha quindi la forma

$$W = \tau h\nu_\gamma \quad (1.127)$$

dove τ è un numero intero, ν_γ la frequenza della luce emessa. Il numero intero τ ha due interpretazioni possibili: è il numero di quanti emessi, oppure si tratta di un singolo quanto di frequenza τ -volte una frequenza di base ν_γ (l’analogo di una frequenza armonica classica). Problema: che frequenza è ν_γ ? La configurazione iniziale non è periodica, quella finale sì, con frequenza ν data dalla (1.126). ν è l’unica frequenza in gioco, quindi è naturale supporre $\nu_\gamma = C\nu$, dove C è una costante, anzi supponiamo che la frequenza sia direttamente la media fra la frequenza iniziale, zero, e quella finale ν , cioè $\nu_\gamma = \nu/2$. Stiamo solo verificando la consistenza delle ipotesi fra loro, quindi questa non è una limitazione. Sostituendo questo *ansatz* nella (1.127) ed usando la (1.126) si hanno le equazioni

$$\nu = 2\nu_\gamma = 2\frac{W}{\tau h} \quad \nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2}{m}}\frac{W^{3/2}}{Ze^2}$$

e quindi si ricava per W

$$W = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2} \frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \frac{1}{\tau^2}$$

(1.128)

Abbiamo introdotto per brevità, e per usi futuri, una grandezza con le dimensioni di una lunghezza, a_B , il *raggio di Bohr*:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.129)$$

Abbiamo cioè ottenuto una serie discreta di livelli, un livello energetico per ogni τ . Il punto importante è che $\tau \geq 1$ quindi il livello con il più grande livello di ionizzazione possibile, cioè lo stato più legato, lo stato fondamentale del sistema, ha energia *finita*:

$$W_1 = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \equiv \mathcal{E} \quad (1.130)$$

¹⁵Per orbite ellittiche vale lo stesso discorso per le energie medie, è il teorema classico del viriale.

Inserendo i valori noti, anche nel 1913, per le costanti $e, e/m, h$

$$e \simeq 4.8 \times 10^{-10} \quad \frac{e}{m} \simeq 5.27 \times 10^{17} \quad h \simeq 6.63 \times 10^{-27} \quad \text{unità CGS}$$

otteniamo il valore di W_1 ed il raggio dell'orbita corrispondente dalla (1.126)

$$a = a_B = 0.53 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \nu \simeq 6.2 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1} \quad \frac{W}{e} = 13.6 \text{ V} \quad W = 13.6 \text{ eV} \quad (1.131)$$

Si è usata l'unità di misura "eV" che corrisponde all'energia acquistata da un elettrone (di carica e) che attraversa la differenza di potenziale di 1 V. I valori ottenuti per il raggio atomico e la frequenza sono molto ragionevoli, e l'energia di ionizzazione è dello stesso ordine di quella misurata (in realtà è proprio quella misurata). Quindi la procedura sembra ragionevole.

Per comodità, e per vedere meglio le dimensioni in gioco, useremo d'ora in poi la costante \mathcal{E} definita nella (1.130). In questo modo possiamo riscrivere le relazioni classiche (1.126) nella forma

$$a = \frac{Ze^2}{2W} \quad h\nu = \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} W^{3/2} \quad (1.132)$$

Seconda analisi. Supponiamo di seguire lo schema precedente. Qualunque livello deve essere costruibile con la procedura vista: si parte da un elettrone libero, si emette radiazione quantizzata e si arriva allo stato atomico finale. Allora *tutti i livelli* dell'atomo di idrogeno devono avere energie date dalla (1.128). È naturale ora dire che i processi di emissione e assorbimento corrispondano a passaggi fra un livello e l'altro, con conseguente emissione di radiazione

$$h\nu_{\tau_1, \tau_2} = W_{\tau_1} - W_{\tau_2} \quad (1.133)$$

In questo modo si assume che le righe spettrali corrispondano all'emissione di un unico quanto. Dalla (1.128) abbiamo allora

$$\nu_{\tau_1, \tau_2} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{ha_B} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_2^2} \right) \equiv \frac{\mathcal{E}}{h} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_2^2} \right) \quad (1.134)$$

Ma queste per $\tau_1 = 2$ e per $\tau_1 = 3$ hanno proprio la forma delle righe di Balmer e Paschen! Sono in più predette molte altre serie, variando τ_1 ¹⁶. Le transizioni per l'atomo di idrogeno possono essere espresse ora attraverso un diagramma che lega la frequenza di transizione ai livelli energetici dell'atomo, vedi fig.1.5.

Ora però possiamo *predire* la costante di Rydberg, dalla (1.125) si ha

$$R_Z = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{ha_B} \quad (1.135)$$

con i valori noti all'epoca per le costanti fondamentali Bohr trova (per $Z = 1$):

$$(R)_{th} = 3.1 \times 10^{15} \quad (R)_{exp} = 3.290 \times 10^{15}$$

L'accordo è molto buono, la discrepanza fra i valori era compatibile con l'incertezza sui valori di e e di h .

Il progresso rispetto a quanto si sapeva prima è enorme:

- 1) Si è data una stima della grandezza degli atomi. Questo era stato fatto anche precedentemente, su basi più o meno dimensionali: si ha ora uno schema teorico per questo calcolo dimensionale.

¹⁶Naturalmente queste serie sono state successivamente trovate, per $\tau_1 = 1$ si ha la serie di Lyman, e questo naturalmente ha significato un grosso successo della teoria.

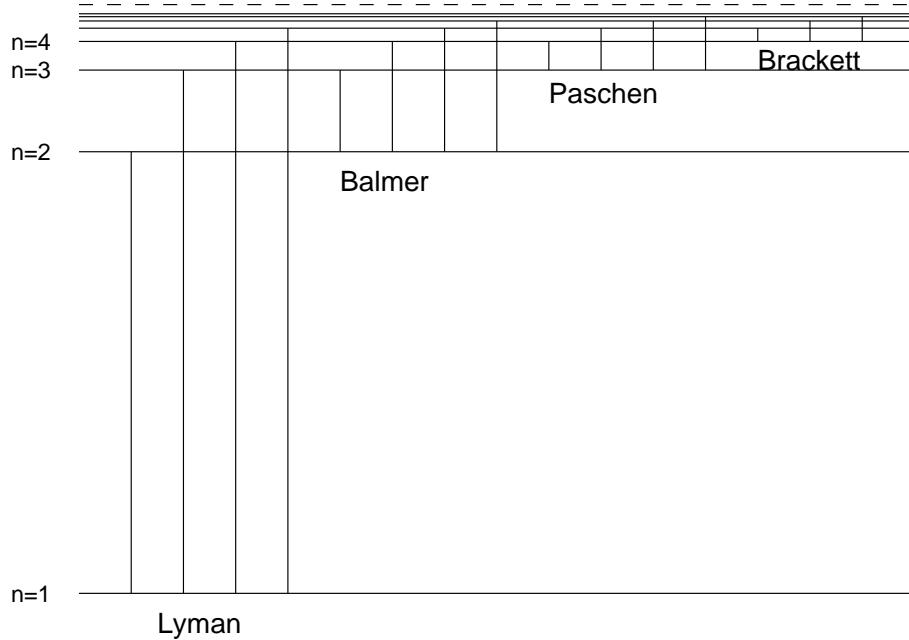


Figura 1.5: Livelli energetici e serie spettrali per l'atomo di idrogeno.

- 2) Si è stabilito un criterio per la stabilità degli atomi: se si assumono le leggi quantistiche si ottiene uno stato fondamentale per il sistema. La cosa non è banale, anche nell'ipotesi che esistano quanti di energia: l'elettrone potrebbe continuare a perdere energia, seppure in forma quantizzata, e cascare sul nucleo.
- 3) Si è spiegata l'origine delle righe spettrali: sono transizioni monocromatiche, in linguaggio moderno transizioni ad un fotone, tra livelli energetici discreti dell'atomo.
- 4) Si è affrancata la frequenza della luce emessa dalla frequenza propria del moto: le frequenze ν_{τ_1, τ_2} **non sono** le frequenze di rotazione degli elettroni in una qualche orbita.

Resta da chiarire la scelta $\nu_\gamma = \nu/2$ nella deduzione iniziale. La giustificazione di questa scelta porterà un altro importante tassello al modello.

Abbiamo già detto che per ragioni puramente dimensionali, nel “costruire” l’atomo in una data orbita, si deve avere $h\nu_\gamma \propto h\nu$. Supponiamo in generale che si abbia una relazione del tipo

$$h\nu_\gamma = f(\tau)h\nu \quad (1.136)$$

Il calcolo dei livelli è identico al precedente, semplicemente dove era scritto $\frac{1}{2}\tau$ ora va scritto $f(\tau)$, ovvero $\tau \rightarrow 2f(\tau)$. Si ottiene quindi per le righe spettrali

$$h\nu_{\tau_1, \tau_2} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \left(\frac{1}{4f^2(\tau_1)} - \frac{1}{4f^2(\tau_2)} \right) \equiv \mathcal{E} \left(\frac{1}{4f^2(\tau_1)} - \frac{1}{4f^2(\tau_2)} \right) \quad (1.137)$$

Quindi se si vogliono ottenere delle serie come quella di Balmer, deve essere $f = C\tau$:

$$h\nu_{\tau_1, \tau_2} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \frac{1}{4C^2} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_2^2} \right) \equiv \mathcal{E} \frac{1}{4C^2} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_2^2} \right) \quad (1.138)$$

Se in più si vuole ottenere accordo con i dati sperimentali si deve avere $C = 1/2$. Il punto seguente è un **punto importante**. Consideriamo una transizione fra due livelli contigui, $\tau_2 = \tau_1 + 1$, per un livello di base con grande “numero quantico”, $\tau_1 \gg 1$. Per questi livelli:

$$W_{\tau_1} = \frac{\mathcal{E}}{4C^2\tau_1^2} \quad W_{\tau_2} = \frac{\mathcal{E}}{4C^2(\tau_1 + 1)^2} \quad (1.139a)$$

$$h\nu_{\tau_1, \tau_2} = W_{\tau_1} - W_{\tau_2} = \mathcal{E} \frac{1}{4C^2} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{(\tau_1 + 1)^2} \right) \simeq \mathcal{E} \frac{1}{4C^2} \left(\frac{2}{\tau_1^3} \right) \quad (1.139b)$$

Le frequenze classiche di rotazione, corrispondenti ai livelli W_{τ_1} , W_{τ_2} , si ricavano dalla (1.132):

$$h\nu_{\tau_1} = \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} W_{\tau_1}^{3/2} \quad h\nu_{\tau_2} = \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} W_{\tau_2}^{3/2} \simeq h\nu_{\tau_1} \quad (1.140)$$

cioè per grandi numeri quantici i periodi di rivoluzione prima e dopo l’emissione sono circa uguali, ma questo è proprio quello che ci si aspetta per l’irraggiamento classico in un moto circolare. D’altronde in regime classico la frequenza della luce emessa deve essere proprio la frequenza di rivoluzione del moto, quindi, in questo regime, deve essere

$$h\nu_{\tau_1} = h\nu_{\tau_1, \tau_2} \Rightarrow \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} W_{\tau_1}^{3/2} = \frac{\mathcal{E}}{4C^2} \frac{2}{\tau_1^3} \Rightarrow \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} \left(\frac{\mathcal{E}}{4C^2\tau_1^2} \right)^{3/2} = \frac{\mathcal{E}}{4C^2} \frac{2}{\tau_1^3}$$

Da cui segue $C = 1/2$, cioè esattamente il valore precedente.

Il ragionamento che abbiamo usato è una forma di **principio di corrispondenza**: per grandi numeri quantici si deve riottenere la descrizione classica del processo.

Il lettore noterà la somiglianza col fatto che nello spettro di corpo nero per alte temperature si riotteneva il principio di equipartizione classico.

Resta un ultimo punto da interpretare. Nella formula iniziale (1.127), $W = \tau h\nu_\gamma$, avevamo lasciato una ambiguità sul significato di τ , poteva indicare un numero di fotoni o un’armonica della frequenza ν_γ : è quest’ultima l’interpretazione consistente. Consideriamo infatti una transizione, nel regime quasiclassico, con $\tau_2 = \tau_1 + n$, $n \ll \tau_1$. In questo caso, si hanno le formule analoghe alle (1.139), con $C = 1/2$:

$$W_{\tau_1} = \frac{\mathcal{E}}{\tau_1^2} \quad W_{\tau_2} = \frac{\mathcal{E}}{(\tau_1 + n)^2} \quad (1.141a)$$

$$h\nu_{\tau_1, \tau_2} = W_{\tau_1} - W_{\tau_2} = \mathcal{E} \left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{(\tau_1 + n)^2} \right) \simeq \mathcal{E} \left(\frac{2n}{\tau_1^3} \right) \quad (1.141b)$$

Vediamo quindi che la frequenza di transizione è un multiplo di quella precedente, cioè un multiplo della frequenza di rivoluzione:

$$\nu_{\tau_1, \tau_2} = n\nu_{\tau_1} \quad (1.142)$$

Ricordiamo che le formule precedenti vanno considerate valide anche per i moti ellittici, praticamente infatti non cambia nulla, il ruolo del raggio è svolto dal semiasse maggiore dell’ellisse, le altre formule, come la connessione fra energia cinetica ed energia potenziale, seguono dal teorema del viriale. I moti ellittici sono periodici ma non armonici, quindi nello spettro della radiazione occorre trovare le armoniche della frequenza fondamentale, vediamo quindi che nel regime “semiclassico” il prefattore numerico, n , alla frequenza di rotazione dello stato indica un’armonica. Estendiamo questa interpretazione per tutti i valori di τ nella (1.127), giustificando così l’ipotesi di emissione di un singolo quanto nella transizione.

1.11.2 Formulazione alternativa della quantizzazione delle orbite.

Quanto visto nel paragrafo precedente è a tutti gli effetti equivalente ad una dimostrazione della forma dello spettro per l'atomo di idrogeno. Abbiamo seguito la procedura, piuttosto involuta per certi aspetti, della derivazione originale di Bohr per mettere in luce la giustificazione di ogni ipotesi. Chiaramente è possibile, a partire dalle ipotesi fatte *e dal principio di corrispondenza* operare una derivazione puramente deduttiva, che presentiamo qui di seguito, e che Bohr nell'articolo[Boh13] dà per scontata.

Il punto di partenza è che avendo a disposizione un'altra grandezza fondamentale, h , è possibile costruire una quantità con le dimensioni di una lunghezza, a_B , definito nella (1.129): $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$. È possibile quindi avere una energia tipica, e^2/a_B , per comodità prenderemo come energia tipica la quantità \mathcal{E} definita nella (1.130), ripetiamo: la scelta è fatta solo per rendere semplice il confronto con le formule precedenti.

Punto 1 Se i livelli energetici sono quantizzati (ipotesi 2 del paragrafo 1.11) possiamo sempre scriverli nella forma

$$E_n = -\mathcal{E} \frac{1}{f(n)} \equiv -W_n \quad (1.143)$$

n è un numero intero e f una funzione per il momento incognita (quindi la fattorizzazione di \mathcal{E} , come predetto, è puramente formale). Il segno – nella (1.143) è dovuto al fatto che stiamo considerando stati legati del sistema.

Punto 2 Se l'emissione avviene attraverso l'emissione di un quanto di radiazione (ipotesi 3 del paragrafo 1.11), si ha

$$h\nu_{n_1, n_2} = W_{n_1} - W_{n_2} = \mathcal{E} \left(\frac{1}{f(n_1)} - \frac{1}{f(n_2)} \right) \quad (1.144)$$

Punto 3 Se viene usata la meccanica classica ed il modello di Rutherford per determinare i parametri delle orbite possibili (ipotesi 1 e 3 del paragrafo 1.11) la frequenza di rivoluzione per l'orbita corrispondente al livello con energia E_n è data dalla formula classica (1.126), che riscriviamo per comodità nella forma (1.132):

$$h\nu_n = \frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} W_n^{3/2} \quad (1.145)$$

Punto 4 Applichiamo ora il principio di corrispondenza. Consideriamo una transizione $n \rightarrow n+1$, con $n \gg 1$. Per la frequenza della radiazione dalla (1.144) si ha, sviluppando in serie la funzione f :

$$h\nu_\gamma = \mathcal{E} \left(\frac{1}{f(n)} - \frac{1}{f(n+1)} \right) \simeq \mathcal{E} \frac{f'(n)}{f^2(n)} \quad (1.146)$$

Nel regime classico questa espressione deve coincidere con la (1.145), quindi

$$\frac{2}{\sqrt{\mathcal{E}}} \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{f^{3/2}} = \mathcal{E} \frac{f'}{f^2} \Rightarrow f' = 2\sqrt{f} \Rightarrow f(n) = n^2 \quad (1.147)$$

Otteniamo così l'espressione del paragrafo precedente.

1.11.3 Quantizzazione del momento angolare.

Per un'orbita circolare di raggio a possiamo scrivere il momento angolare in termini dei potenziali W , usando le (1.132):

$$L = mva = m\omega a^2 = m2\pi\nu a^2 = 2\pi m \frac{Z^2 e^4}{4W^2} \frac{2}{h\sqrt{\mathcal{E}}} W^{3/2} = \frac{mZ^2 e^4}{h} \frac{1}{\sqrt{W\mathcal{E}}}$$

Usando il valore quantizzato per l'energia ed il valore di \mathcal{E} si ha

$$L = n\hbar = n \frac{\hbar}{2\pi} \quad (1.148)$$

Viceversa, assumendo la quantizzazione del momento angolare e le equazioni del moto si ha:

$$m\omega a^2 = n\hbar \quad m\omega^2 a = \frac{Ze^2}{a} \Rightarrow a = \frac{n^2 \hbar^2}{Zme^2} = \frac{n^2 a_B}{Z} \quad (1.149)$$

e quindi per l'energia:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{a} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \frac{1}{n^2} \quad (1.150)$$

cioè esattamente la formula precedente. Assumendo la quantizzazione del momento angolare non occorre far uso del principio di corrispondenza.

L'idea di quantizzazione del momento angolare troverà la sua giustificazione nell'estensione dell'analisi di Planck sulla discretizzazione dello spazio delle fasi e su analoghe ricerche di Ehrenfest [Ehr13] e successivamente di Sommerfeld, come vedremo nel prossimo paragrafo. Probabilmente una delle prime proposte in tal senso è stata fatta da Lorentz nelle discussioni del congresso di Solvay del 1911. Se i fenomeni periodici hanno una quantizzazione, si può supporre che ci sia una quantizzazione nell'energia di rotazione di un corpo:

$$\frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2 = C n \hbar \nu \quad I(2\pi\nu) = 2C \frac{\hbar}{2\pi}$$

I indica il momento di inerzia. In particolare, in analogia con l'oscillatore armonico e con alcuni modelli analoghi sviluppati da Planck, si può supporre che la differenza di energia fra due livelli rotazionali sia legata all'emissione di un quanto di energia con frequenza media fra le due frequenze in gioco:

$$\frac{1}{2} I (\omega_{n+1}^2 - \omega_n^2) = \hbar \frac{\omega_{n+1} + \omega_n}{2} \Rightarrow I\omega_{n+1} = I\omega_n + \hbar \quad (1.151)$$

Dalla (1.151) segue, per il momento angolare $I\omega_n = n\hbar$. Nel modello proposto da Ehrenfest la costante C è introdotta dalla relazione $E_{rot} = n\hbar\nu/2$, ed il fattore 1/2 rispetto all'oscillatore è attribuito alla presenza della sola energia cinetica: nell'oscillatore armonico tale termine contribuisce alla metà dell'energia totale.

In entrambe le interpretazioni la quantizzazione del momento angolare implica per i livelli energetici:

$$E_n = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2I} \hbar^2 n^2 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} n^2 \quad (1.152)$$

e per le frequenze di transizione

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\nu_{n,n+1} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} ((n+1)^2 - n^2) = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 I} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (1.153)$$

Lo spettro quindi consiste in righe evispaziate, un cosiddetto *spettro a bande*, che effettivamente è quello osservato per molecole biatomiche. Dai dati sperimentali è possibile valutare I e si trovano dei numeri ragionevoli. Per inciso la quantizzazione del momento angolare automaticamente dà un'idea del tipo di spettro: due nuclei di massa $M = Am_p$ e distanza relativa d , dell'ordine di a_B , o qualche Å, hanno un momento di inerzia $I \sim Md^2$, quindi le frequenze caratteristiche sono dell'ordine di

$$\nu \sim \frac{L}{I} \sim \frac{\hbar}{Ma_B^2} \sim \frac{10^{-3}}{A^2} \text{ sec}^{-1} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \sim A^2 \cdot 3 \times 10^5 \text{ Å}$$

e la radiazione cade nella regione dell'infrarosso.

Modelli atomici in cui si prevedevano delle variazioni di \hbar in momento angolare nelle transizioni erano stati precedentemente elaborati da Nicholson[Nich12].

Come vedremo nel seguito questo tipo di approccio può essere generalizzato e formalizzato e darà luogo ad una procedura di quantizzazione applicabile a molti sistemi.

L'uso del principio di corrispondenza richiede una analisi classica del problema e, soprattutto, bisogna capire come applicare questo principio, la seconda procedura invece è più formale. Il principio di corrispondenza ha trovato maggiore applicazione nella scuola di Bohr a Copenhagen, mentre la procedura "canonica" è stata più sviluppata a Monaco da Sommerfeld e Born a Gottinga.

1.11.4 Osservazioni e prime generalizzazioni.

È ovvio che la spiegazione dello spettro dell'idrogeno da parte di Bohr apre la porta all'indagine della struttura atomica e molecolare. Vedremo alcuni degli sviluppi nei paragrafi successivi. Qui vogliamo solo notare un paio di punti interessanti.

- 1) L'espressione per il raggio dell'orbita stazionaria, vedi es.(1.149), indica come la grandezza effettiva di un atomo dipenda dal livello energetico. La rapida crescita con n , spiega immediatamente alcuni aspetti qualitativi degli spettri. Abbiamo visto che $a_B \sim 0.5 \times 10^{-8}$ cm, quindi per $n = 10 - 20$ si raggiungono raggi dell'ordine di 10^{-6} cm, abbastanza rilevanti. Questo spiega perché righe corrispondenti a transizioni verso stati molto eccitati si vedono solo in gas abbastanza rarefatti.
- 2) Un punto importante è la dipendenza da m . Abbiamo fatto il calcolo nell'ipotesi di massa infinita del nucleo. È chiaro, trattandosi di un problema a due corpi, che la massa che determina i parametri dell'orbita classica è la massa ridotta del sistema

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad M = \text{Massa del nucleo} \quad (1.154)$$

questo significa che i livelli precedentemente trovati, proporzionali a m via la dipendenza $1/a_B$, sono in realtà proporzionali a μ . In uno ione idrogenoide lo spettro è allora scrivibile nella forma

$$\nu_{n_1, n_2} = Z^2 R_M \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_M = \frac{M}{m+M} R_\infty \quad R_\infty = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (1.155)$$

Si usa il simbolo R_∞ per indicare la costante di Rydberg teorica relativa ad un nucleo di massa infinita. La forma della (1.155) è stata uno dei primissimi grossi successi della teoria di Bohr. In alcune atmosfere stellari si erano osservati degli spettri praticamente identici ai termini della serie di Balmer ma leggermente spostati in frequenza. Bohr correttamente li interpretò come dovuti ad una serie spettrale dell'elio ionizzato. Per $Z = 2$ si può scrivere

$$\nu_{n_1, n_2} = R_{He} \left(\frac{1}{(\frac{1}{2} n_1)^2} - \frac{1}{(\frac{1}{2} n_2)^2} \right) \quad (1.156)$$

da cui si capisce la quasi coincidenza dei termini pari con le serie dell'idrogeno. Tuttavia la costante di Rydberg dell'elio è leggermente diversa da quella dell'idrogeno, a causa della diversa massa del nucleo: l'espressione (1.156) era perfettamente coincidente con i dati spettroscopici.

1.11.5 L'esperimento di Franck ed Hertz.

Un importante esperimento che diede la prima conferma non direttamente spettroscopica dell'ipotesi di Bohr sui livelli atomici stazionari, fu quello compiuto nel 1914 da Frank ed

Hertz[FrHe14]. Lo schema dell'esperimento è mostrato in figura 1.6. Un fascio di elettroni viene emesso da un catodo, C , tenuto a potenziale $-x$ ed accelerato verso l'anodo, A , collegato a terra. Un controcampo generato da una griglia a potenziale $+0.5$ volt impedisce agli elettroni con energia minore di 0.5 eV di essere rilevati dal galvanometro G .

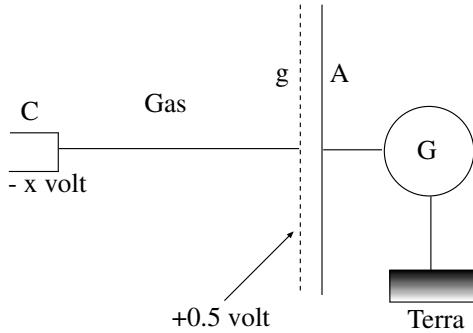


Figura 1.6: Diagramma schematico dell'esperimento di Franck e Hertz. C è il catodo, la sorgente di elettroni, A l'anodo, collegato a terra. G un galvanometro per misurare la corrente. g è una griglia tenuta a $+0.5$ volt.

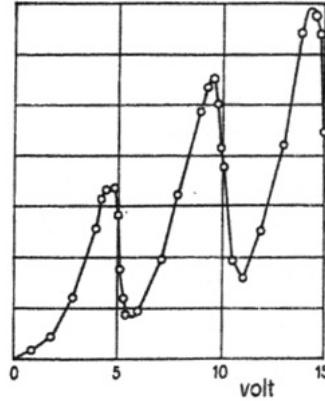


Figura 1.7: Risultati schematizzati dell'esperimento di Franck ed Hertz sul Mercurio.

Il fascio elettronico attraversa un ambiente riempito di vapori di Mercurio. Siano $E_1, E_2 \dots$ gli stati stazionari dell'atomo. A temperatura ambiente praticamente tutti gli atomi sono nello stato fondamentale.

L'energia degli elettroni può essere variata cambiando il potenziale x . A bassa energia gli elettroni hanno urti elastici con l'atomo, poiché $M_{Hg} \gg m_e$ non si ha praticamente perdita di energia cinetica. All'aumentare di x aumenta la velocità degli elettroni e quindi la corrente rilevata da G . Quando l'energia degli elettroni supera la soglia $\Delta E = E_2 - E_1$, è possibile un nuovo fenomeno: l'energia viene trasferita in energia interna dell'atomo, cioè si ha un atomo eccitato, e quindi l'elettrone diminuisce la sua velocità. Per energia immediatamente sopra la soglia l'elettrone perde praticamente tutta la sua energia cinetica e la griglia impedisce la rilevazione. Si deve quindi osservare un brusco calo di corrente in corrispondenza dell'energia elettronica, cioè del voltaggio, $E_e = ex = \Delta E$. lo stesso meccanismo funziona a energie $2\Delta E, 3\Delta E$ etc., corrispondenti a urti multipli degli elettroni con il gas. Per il mercurio $E_2 - E_1 \simeq 4.9$ eV: il risultato dell'esperimento, mostrato nella figura 1.7, conferma in pieno la teoria di Bohr.

1.12 Regole di quantizzazione.

Formulare delle regole di quantizzazione significa avere uno schema per l'introduzione del concetto di quanto applicabile ad ogni sistema meccanico. Questo significa che occorre porre la questione in termini delle variabili canoniche p, q , in modo da avere uno strumento valido per ogni sistema Hamiltoniano. La speranza è che, una volte formulate, queste regole permettano di calcolare i livelli energetici dei sistemi atomici, determinare gli spettri etc.

I primi passi in tal senso sono quelli fatti da Planck e sono quanto visto nel paragrafo 1.9: la quantizzazione può essere interpretata nello spazio delle fasi dell'oscillatore armónico assegnando ad ogni cella dello spazio delle fasi un "volume" $\Delta p \Delta q = h$ e asserendo che l'area racchiusa dalla curva di fase

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = E \quad (1.157)$$

racchiuda un numero intero di celle. Questo significa: fra tutte le traiettorie possibili nello spazio delle fasi, cioè fra tutte le ellissi del piano (p, q) descritte dalla (1.157) *solo alcune* sono selezionate dal processo di quantizzazione, queste corrispondono agli stati stazionari quantistici del sistema¹⁷. L'area racchiusa dall'ellisse (1.157) può essere scritta, usando il teorema di Stokes, o semplicemente applicando la definizione di area, nella forma:

$$\text{area} = \int dp dq = \oint pdq \quad (1.158)$$

L'integrale nella (1.158) è effettuato sulla curva (1.157). Esplicitamente: si ricava p dalla (1.157), che allora diventa una funzione di q ed E , ed è questa funzione che viene usata nella (1.158):

$$p = \pm \sqrt{2m \left(E - \frac{1}{2} kq^2 \right)}$$

Chiamate q_1, q_2 le due radici del radicando, cioè i punti i punti di inversione del moto, in cui $p = 0$, si ha:

$$\text{area} = 2 \int_{q_1}^{q_2} \sqrt{2m \left(E - \frac{1}{2} kq^2 \right)} \quad (1.159)$$

La regola di quantizzazione si scrive allora

$$\boxed{\oint pdq = nh} \quad (1.160)$$

La (1.160) **seleziona** le traiettorie permesse quantisticamente. Se esprimiamo q , e quindi p , tramite il tempo, che qui fa le veci di parametro della traiettoria, possiamo riscrivere la (1.160) nella forma

$$\int_0^T p \frac{dq}{dt} dt = \int_0^T 2E_{cin} dt = nh$$

T indica il periodo del moto, cioè il tempo necessario a percorrere l'intera orbita. Moltiplicando e dividendo per T ed usando la frequenza $\nu = 1/T$ si ha anche

$$T \frac{1}{T} \int_0^T 2E_{cin} dt = \frac{1}{\nu} \overline{2E_{cin}} = \frac{E}{\nu} = nh \quad (1.161)$$

La sopralineatura indica la media temporale. L'ultimo passaggio sfrutta il fatto che per un oscillatore $\overline{E_{cin}} = E/2$ ¹⁸.

Si tratta ora di capire se una forma analoga alla (1.158) possa essere estesa ad altri sistemi, ed in particolare a sistemi tridimensionali o con più gradi di libertà. La cosa più ovvia sarebbe un'estensione del tipo

$$\oint p_i dq_i = n_i h \quad (1.162)$$

a tutti i gradi di libertà del sistema. La (1.162) in generale non ha molto senso, e sulla stessa scrittura (1.160) potrebbero essere espressi dei dubbi. Le obiezioni principali sorgono già nel primo congresso di Solvay del 1911, a cui abbiamo già accennato. Proviamo ad elencarle:

¹⁷Questa non è la motivazione dello studio di Planck, che era interessato di più agli aspetti statistici della questione, qui riportiamo le conseguenze dell'analisi di Planck sul problema che stiamo trattando.

¹⁸La forma $\int_0^t E_{cin} dt = Cnh t$ è stata usata anche da Sommerfeld in una proposta di applicazione della legge di Planck a fenomeni non periodici, come l'emissione di raggi X durante negli urti di elettroni con un metallo.

- 1) La prima obiezione, dovuta a Poincaré, è che la connessione fra la relazione $\Delta p \Delta q = h$ e la (1.158) dipende dalla forma che si sceglie per le celle dello spazio delle fasi. Abbiamo discusso questo problema nel paragrafo 1.9, vedi discussione dopo l'eq.(1.118).
- 2) La (1.162) non è invariante per scelta delle coordinate canoniche e questo porta a degli assurdi, obiezione sempre di Poincaré. Consideriamo infatti un oscillatore isotropo tridimensionale, si avrebbero tre condizioni:

$$\oint p_x dx = n_x h \quad \oint p_y dy = n_y h \quad \oint p_z dz = n_z h \quad (1.163)$$

con n_x, n_y, n_z interi. Se si considerano tre altri assi, ottenuti per rotazione da quelli iniziali, si dovrebbero scrivere le analoghe condizioni con tre altri interi, n'_x, n'_y, n'_z . Ma ruotando le coordinate con una matrice R :

$$\oint p'_x dx' = \sum_{jk} R_{1i} R_{1k} \oint p_i dx_k$$

ed in generale, come è facile verificare, questa espressione non è un multiplo intero di h , anche se valgono le (1.162). Il problema quindi è *quali sono*, se esistono, le coordinate “giuste” su cui implementare le condizioni (1.162)?

- 3) Una terza osservazione, sempre sul tipo di scelta delle “celle” dello spazio delle fasi, è posta da Einstein. Ci si aspetta che un oscillatore tridimensionale abbia il triplo dell’energia termica di un oscillatore unidimensionale. Ora l’equazione (1.157) in questo caso ha 6 variabili, 3 componenti dell’impulso e 3 coordinate. Riscalando le variabili come nel caso unidimensionale la (1.157) descrive una sfera in 6 dimensioni, di raggio $r \propto \sqrt{E}$. L’area dell’ellisse qui va sostituita con l’elemento di volume

$$d^3p d^3q \propto r^5 dr \propto E^{5/2} dE^{1/2} \propto E^2 dE$$

Il valor medio dell’energia nell’insieme canonico è dato da:

$$\langle E \rangle = \frac{\int dE E^3 e^{-E/kT}}{\int dE E^3 e^{-E/kT}}$$

Assumendo semplicemente una quantizzazione dell’energia, $E = nh\nu$, l’integrale si trasforma in una somma, ma il valor medio corrispondente *non* è il triplo del valor medio unidimensionale. I vari livelli di energia devono quindi avere un “peso statistico” diverso, a differenza di quanto succede nel caso unidimensionale. È ciò che si chiama *degenerazione del livello*. La teoria deve essere capace di predire questa degenerazione. Se valevessero le (1.162,1.163) per le tre coordinate cartesiane la degenerazione sarebbe dovuta al fatto che un dato intero n può essere scritto in molti modi nella forma $n = n_x + n_y + n_z$. Ma così si dà di nuovo un ruolo privilegiato alle coordinate cartesiane, e non se ne capisce il motivo.

- 5) Una quarta osservazione, più che un’obiezione, nasce da una discussione di Einstein e Lorentz, sempre al congresso Solvay. La teoria di Planck ed Einstein sulla radiazione di corpo nero insegna che sicuramente la teoria elettromagnetica classica non può essere usata nel descrivere l’interazione luce materia; la selezione di stati stazionari, per l’oscillatore armonico, indica anche una deviazione dalla meccanica classica, ma le orbite sono pur sempre scelte a partire da variabili canoniche classiche, p,q e dal concetto classico di energia, come espresso nella (1.157). Ora l’energia classicamente può cambiare, effettuando un lavoro dall’esterno sul sistema. In questo processo possono cambiare i parametri del sistema, in particolare la frequenza di oscillazione. Consideriamo ad esempio un pendolo di lunghezza ℓ . Per piccole oscillazioni si ha

un oscillatore armonico ideale con frequenza propria $2\pi\nu = \sqrt{g/\ell}$. Se si accorcia il filo si compie un lavoro sul sistema, quindi l'energia cambia, ma nello stesso tempo cambia anche la frequenza. Se anche il sistema inizialmente soddisfaceva la relazione di Planck $E = nh\nu$ come è possibile che dopo il processo il rapporto fra la nuova energia E' e la nuova frequenza ν' sia ancora un multiplo intero di h ? L'osservazione di Einstein è che per processi *lenti*, in cui cioè il filo si accorcia lentamente rispetto alla frequenza di oscillazione, $\dot{\ell}/\ell \ll \nu$, il rapporto E/ν **rimane costante**. Questo tipo di processi lenti saranno chiamati *processi adiabatici* e forniranno, soprattutto per merito di Ehrenfest e dei suoi allievi, la chiave per capire quali integrali del tipo (1.160) vanno considerati e perchè.

- 5) C'è infine un problema fondamentale: nella formula (1.160) l'integrale è esteso ad un periodo, come si possono scrivere le condizioni di quantizzazione se il moto non è periodico?

1.12.1 Invarianti adiabatici.

Chiariamo innanzitutto che tipo di problema vogliamo risolvere. Si tratta di avere un criterio per la selezione di stati *discretizzati* di un sistema meccanico, usando lo schema concettuale della meccanica classica, che è l'unico a disposizione al momento, prima della formulazione della meccanica quantistica. Questi stati devono avere delle energie discrete, E_n : le eventuali transizioni elettromagnetiche fra questi stati avvengono tramite l'emissione o l'assorbimento di luce (fotoni) con frequenza fissata da $h\nu = E_n - E_m$. Di sicuro sappiamo che la meccanica classica non può essere usata per descrivere questo tipo di processi, ma *deve esserci* una qualche situazione in cui i ragionamenti classici valgono, altrimenti non potremmo in alcuna circostanza neppure parlare di orbite, impulsi etc., e tutto l'approccio sarebbe privo di senso. L'osservazione di Ehrenfest, molto "moderna" dal punto di vista di principio, è che un modo, l'unico in verità, per caratterizzare un sistema è quello di considerarlo accoppiato con l'"esterno", cioè occorre trattare sistemi *non isolati*. Formalmente questo significa che l'Hamiltoniana del sistema ha la forma generica $H(p, q, \lambda)$, dove λ , funzione del tempo, è l'insieme dei parametri che descrivono l'accoppiamento. λ può indicare qualunque cosa, ad esempio l'accoppiamento con un campo elettromagnetico, ma soprattutto, ed è questo il punto interessante, possiamo pensare che l'azione dell'accoppiamento si traduca in una *variazione dei parametri* del sistema. Il lettore noterà la stretta analogia con la definizione dei parametri termodinamici: il volume di un gas, ad esempio, da un lato determina lo stato del gas, dall'altro la sua variazione può essere provocata da un agente esterno (una forza che regola lo spostamento di una parete). Non è nemmeno necessario che la variazione dei parametri sia sperimentalmente fattibile, basta poterla pensare come un esperimento concettuale: ad esempio è fattibile l'accorciamento di un pendolo come visto nel paragrafo precedente, mentre non sarebbe facilmente realizzabile una variazione continua della carica di un nucleo atomico che regola le orbite elettroniche (oggi sappiamo che sarebbe impossibile).

Quello che sappiamo dall'esperienza con la radiazione è che una variazione veloce dei parametri λ , come quella del campo elettrico di un'onda elettromagnetica, provoca dei "salti quantici" non descrivibili dalla meccanica classica. D'altronde l'esistenza stessa di un quanto d'azione, h , implica che, ad esempio, i trasferimenti di energia devono essere quantizzati, ed in generale la quantizzazione significa che le variazioni di certe grandezze sono regolate da numeri interi, quindi non con continuità. Possiamo allora immaginare che se consideriamo trasformazioni molto lente dei parametri queste grandezze non possono variare. **Se esiste** una zona di "sovraposizione" fra la meccanica quantistica e quella classica queste grandezze, nelle stesse circostanze, devono essere costanti anche classicamente. Ripetiamo: se non esistesse nessuna circostanza in cui possiamo applicare la meccanica classica e la quantizzazione contemporaneamente tutto l'approccio non avrebbe senso. Queste

grandezze esistono in meccanica classica, si chiamano **invarianti adiabatici**, e saranno indicate con la lettera J nel seguito.

Come vedremo fra poco, quando gli invarianti adiabatici esistono è possibile scrivere l'energia del sistema come una funzione $E(J)$. Questo fornisce un criterio ed una logica alla quantizzazione. Partiamo dall'oscillatore armonico, di cui assumiamo di avere capito la quantizzazione, (anche in tre dimensioni considerando il sistema come somma di tre oscillatori indipendenti). Se abbiamo un altro sistema e troviamo una serie di Hamiltoniane che al variare di un parametro connettono il nuovo sistema all'oscillatore armonico abbiamo la quantizzazione del nuovo sistema. Ad esempio consideriamo le Hamiltoniane

$$H_t = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\mathbf{q}^2 + \frac{t}{T} \left(-\frac{e^2}{r} - \frac{1}{2}k\mathbf{q}^2 \right) \quad (1.164)$$

per $t = 0$ si ha l'Hamiltoniana di un oscillatore armonico, per $t = T$ quella di un atomo di idrogeno. Le energie dei due sistemi sono scritte nella forma

$$E_0(J_0), E_T(J_T)$$

Dove J_0, J_T sono i due invarianti adiabatici iniziali e finali. Per trasformazioni lente, cioè T grandi, $J_0 = J_T$ quindi anche l'energia dell'atomo di idrogeno è quantizzata. In altre parole qualunque sistema che è connesso tramite una trasformazione adiabatica ad un oscillatore armonico, o ad un insieme di oscillatori armonici, è quantizzabile.

NOTA Perchè questo ragionamento sia valido le Hamiltoniane H_t devono ammettere invarianti adiabatici, per ogni valore di t . Questo punto è stato particolarmente messo in luce da Fermi[Fer23] e, sotto un altro punto di vista, da Einstein. Questa richiesta, come vedremo, è una delle cause di incosistenza interna e del fallimento di tutta la procedura.

Se chiamiamo $\{J_i\}$ la collezione di invarianti adiabatici del sistema, la procedura di quantizzazione consisterà in pratica nel porre $J_i = n_i h$, con n_i numeri interi.

Formalmente gli invarianti adiabatici si definiscono in questo modo. Supponiamo di avere un parametro lentamente variabile $\lambda(t)$, e supponiamo di considerare la variazione del sistema in un tempo $T = t_2 - t_1$. Per ogni valore di λ possiamo definire le nostre variabili dinamiche, e costruire delle grandezze $J(\lambda)$ che dipendono dal parametro di controllo. Una variabile dinamica J è un invariante adiabatico se

$$\frac{J_2 - J_1}{\dot{\lambda}} \equiv \frac{J(t_2) - J(t_1)}{\dot{\lambda}} \rightarrow \text{cost} \sim \dot{\lambda}T \quad (1.165)$$

$$\text{con: } \dot{\lambda} \rightarrow 0; T \rightarrow \infty \quad \dot{\lambda}T \rightarrow \text{cost}. \quad (1.166)$$

$J_2 - J_1$ è la variazione della nostra quantità, $\dot{\lambda}T$ è l'ordine di grandezza della variazione del parametro, quindi la condizione imposta dice che il parametro varia, anche se lentamente. Per $\dot{\lambda} \rightarrow 0$ si ha quindi $\Delta J \rightarrow 0$, cioè la quantità J resta costante¹⁹.

La richiesta (1.165) non è banale. È chiaro che se λ è costante la quantità J resta costante e quindi la sua variazione è proporzionale a $\dot{\lambda}$, ma, in generale, si ha $\Delta J \propto \Delta \lambda \sim \dot{\lambda} \cdot (t_2 - t_1)$. La richiesta (1.165) equivale a richiedere che il coefficiente di $\dot{\lambda}$ nella variazione di J resti *finito* per tempi infinitamente lunghi.

Per capire il significato fisico della (1.165) consideriamo ancora un generico oscillatore armonico:

$$H = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2}\alpha p^2 + \frac{1}{2}\beta q^2 \quad 2\pi\nu = \sqrt{\beta\alpha} \quad (1.167)$$

¹⁹In alcune dimostrazioni che seguiranno si opereranno degli sviluppi in serie per la funzione $\lambda(t)$, se si vuole valutare il resto in questi sviluppi, e quindi verificare rigorosamente la (1.165), occorre avere sotto controllo la derivata seconda di λ , assumeremo senz'altro che la funzione $\lambda(t)$ sia doppiamente differenziabile con derivata continua, cioè di classe C^2 .

Consideriamo ora α, β come parametri variabili, lentamente, nel tempo. ν in questo caso è la “frequenza istantanea”, cioè la frequenza che avrebbe l’oscillatore se α, β fossero costanti. Le equazioni di Hamilton per il sistema (1.167) sono sempre

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\beta q \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \alpha p \quad (1.168)$$

Il valore dell’Hamiltoniana invece (l’energia) non è costante nel tempo, usando le (1.168):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = \dot{\alpha} \frac{p^2}{2} + \dot{\beta} \frac{q^2}{2}$$

Quindi per la variazione di energia in un tempo T si può scrivere

$$\Delta E = \int_0^T dt \left(\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} E_{cin} + \frac{\dot{\beta}}{\beta} E_{pot} \right) \quad (1.169)$$

Il punto cruciale è il seguente: nell’integrandi della (1.169) ci sono termini “veloci”, E_{cin}, E_{pot} che variano con un tempo dell’ordine del periodo di oscillazione del sistema, e termini “lenti”, le variazioni dei parametri α, β . In ogni singolo periodo possiamo assumere questi ultimi costanti e quindi, in ogni periodo, l’integrale della (1.169) è la media dell’energia cinetica e dell’energia potenziale, queste sono la metà dell’energia totale, per il teorema del viriale. Al primo ordine in $\dot{\alpha}, \dot{\beta}$, i termini in α, β nella (1.169) possono essere considerati costanti e quindi

$$\Delta E = \frac{E}{2} \left(\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} + \frac{\dot{\beta}}{\beta} \right) T + \mathcal{O}(\dot{\alpha}^2, \dot{\beta}^2) \quad (1.170)$$

Come è chiaro dalla (1.170), ΔE è proporzionale alle velocità di variazione ma E non è un *invariante adiabatico* perchè il coefficiente delle velocità è proporzionale al tempo totale, quindi diverge per $T \rightarrow \infty$.

Consideriamo d’altra parte la frequenza del sistema:

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{2} \dot{\alpha} \alpha^{-1/2} \beta^{1/2} + \frac{1}{2} \dot{\beta} \alpha^{1/2} \beta^{-1/2} = \frac{\nu}{2} \left(\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} + \frac{\dot{\beta}}{\beta} \right)$$

Quindi al primo ordine nelle velocità di variazione

$$\Delta \nu = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\nu}{dt} dt = \nu \left(\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} + \frac{\dot{\beta}}{\beta} \right) T + \mathcal{O}(\dot{\alpha}^2, \dot{\beta}^2) \quad (1.171)$$

Dalle (1.170),(1.171) segue, per $\dot{\alpha}, \dot{\beta} \rightarrow 0$:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad \Delta \left(\frac{E}{\nu} \right) = 0 \quad (1.172)$$

Quindi effettivamente E/ν è un invariante adiabatico. Nel seguito daremo una dimostrazione un po’ più rigorosa ma la cosa che il lettore deve apprezzare è la separazione fra moti lenti e veloci. Chiaramente questa separazione cessa di valere se $\nu \rightarrow 0$, e per frequenza di oscillazione nulla il teorema non vale. Il lettore può trovare una dimostrazione molto dettagliata ed istruttiva nel caso di un pendolo nel libro di Tomonaga[Tomonaga].

Non abbiamo fatto nessuna ipotesi sulla natura dell’oscillatore, se cioè descriveva la piccola oscillazione di un pendolo, una molla o altro. In effetti Ehrenfest, nel suo primo lavoro sull’argomento applica la relazione di adiabaticità appena trovata agli oscillatori virtuali che descrivono il campo di radiazione in una cavità, ossia al corpo nero.

La motivazione fisica di questa applicazione, e l'origine concreta dell'interesse per gli invarianti adiabatici, è la seguente: nella derivazione della legge di Planck abbiamo usato la legge di Wien, questa legge è stata ricavata calcolando, in pratica, il lavoro effettuato dalla radiazione su una parete mobile, applicando quindi le leggi della meccanica classica, e la correttezza di questa procedura non può essere data per scontata. Ehrenfest dimostra che in effetti la legge di Wien segue direttamente dall'ipotesi adiabatica.

Consideriamo infatti l'insieme degli oscillatori di campo in una cavità, per semplicità una cavità cubica di lato L . Abbiamo visto che la distribuzione spettrale di energia si può scrivere nella forma

$$u_\nu d\nu = \text{numero di modi} \times \text{energia per modo} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu E_\nu \quad (1.173)$$

E_ν è l'energia di un modo di oscillazione del campo elettromagnetico, cioè di un modo della cavità.

La cavità sia isolata termicamente, l'unico parametro di controllo è allora il volume. Consideriamo ora uno spostamento *lento* delle pareti della cavità. Questo è un processo adiabatico (meccanicamente) quindi, per quanto visto E_ν/ν deve rimanere costante. Se si suppone che esista una distribuzione spettrale E_ν , questa deve essere una funzione della frequenza, e quindi anche E_ν/ν : $E_\nu/\nu = f(\nu)$. Questa funzione deve rimanere costante nello spostamento. Supponiamo per fissare le idee che le pareti della cavità siano conduttrici, in modo che il campo si annulli su di esse, allora sulla lunghezza L devono trovare posto un multiplo intero di semilunghezze d'onda, $n\lambda/2 = L$, cioè $\lambda \propto L$ e quindi $\nu \propto 1/L$. Quindi la quantità νL rimane costante nell'espansione, allora:

$$\frac{E_\nu}{\nu} = f(\nu L) \quad E_\nu = \nu f(\nu L) \quad \Rightarrow \quad u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} d\nu f(\nu L) \quad (1.174)$$

Notiamo che $\nu L = (c/2) \cdot n$ quindi, a parte una costante fissa, è multiplo di un intero, è cioè “quantizzato”, questo è il motivo per cui $f(\nu)$, non potendo cambiare con continuità, resta costante.

La trasformazione considerata, oltre che essere lenta è anche *reversibile*, in effetti abbiamo visto che al variare lento dei parametri la variazione di energia è proporzionale alla velocità, eq.(1.170), quindi cambiando segno alla velocità l'effetto si inverte e si ritorna alla situazione precedente, sempre a meno di ordini superiori nella velocità. In trasformazioni di questo tipo (il sistema è isolato termicamente) l'entropia del sistema non cambia, quindi la trasformazione è *adiabatica*, in senso termodinamico. Per le trasformazioni adiabatiche il secondo principio della termodinamica impone, vedi eq.(1.350), $T \propto V^{-1/3} \propto 1/L$ quindi la (1.172) prende la forma

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} d\nu f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1.175)$$

che è proprio la legge di Wien.

Tornando al problema della quantizzazione, si tratta di trovare una procedura per classificare gli invarianti J_i . Consideriamo dapprima il caso unidimensionale.

1.13 Moti periodici unidimensionali.

Consideriamo un moto *periodico* unidimensionale. Siano p, q le coordinate canoniche e $H(p, q)$ l'Hamiltoniana, che supporremo indipendente dal tempo. Supponiamo H nella forma

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + U(q)$$

U è l'energia potenziale. Le equazioni di Hamilton si scrivono

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad \dot{q} = p \quad (1.176)$$

Un moto periodico si può manifestare in due modi apparentemente diversi:

- 1) *Una rotazione.* La variabile q aumenta di una quantità fissa dopo un periodo: $q(t + T) = q(t) + \delta$. È il caso ad esempio di una rotazione, in cui q rappresenta un angolo e δ è 2π . Usiamo il linguaggio degli angoli per essere concreti. Le variabili dinamiche q, p , che si assumono ottenibili dalla posizione iniziale e velocità iniziale tramite la soluzione delle equazioni del moto, sono periodiche di periodo T , quindi tutte le variabili dinamiche $f(p, q)$ hanno la stessa proprietà. Formalmente $\varphi = q \in \mathbb{R}$ ma le coordinate q e $q + 2\pi$ corrispondono allo stesso punto fisico, quindi in realtà lo spazio delle configurazioni, cioè l'insieme delle q , è un cerchio, ovvero un segmento in cui le estremità, diciamo $0, 2\pi$ sono identificate: indicheremo tale insieme²⁰ con \mathcal{T} .
- 2) *Una librazione (oscillazione).* Un moto di librazione consiste nell'oscillazione di q fra due estremi, q_1, q_2 e durante il periodo del moto si ha, ad esempio, $q_1 \rightarrow q_2 \rightarrow q_1$. È il classico moto oscillatorio, come esempio si può considerare l'oscillazione di un pendolo, un oscillatore armonico, etc. Formalmente in questo caso lo spazio delle configurazioni è il segmento $[q_1, q_2]$.

H è indipendente dal tempo, quindi l'energia è conservata, ne segue che tutte le orbite, anche quelle da “selezionare” per la quantizzazione, hanno energia costante. Consideriamo le orbite possibili ad energia fissata. Si può scrivere allora:

$$H(p, q) = \frac{1}{2m}p^2 + U(q) = E \quad \Rightarrow \quad p = \pm\sqrt{2m(E - U(q))} \quad (1.177)$$

Chiaramente la regione classicamente permessa è quella in cui $U(q) \leq E$. Bisogna ora fare attenzione a cosa significa il segno \pm nella (1.177).

- 1) Il radicando nella (1.177) non ha radici, quindi è sempre positivo nella regione classicamente permessa. q può assumere qualunque valore, quindi siamo nel caso di un moto rotazionale. $U(q)$ deve essere una funzione periodica, perché ad angoli che differiscono di 2π corrisponde lo stesso punto fisico, quindi anche p è periodico. La (1.177) definisce allora 2 orbite distinte, nel senso che esistono due orbite distinte per lo stesso valore dell'energia: l'orbita con $p > 0$ e quella con $p < 0$, corrispondenti ai moti di rotazione orario e antiorario²¹. La funzione $p(q)$ è una funzione periodica quindi può essere utilmente pensata come una funzione definita sul *cerchio* \mathcal{T} , per motivi che saranno chiari in seguito si dice che definisce un *campo vettoriale* su \mathcal{T} .
- 2) Il radicando ha due radici, q_1, q_2 che corrispondono ai punti di inversione del moto e sono i limiti di variazione per l'oscillazione. la radice ha quindi la forma

$$\sqrt{f(q)(q - q_1)(q_2 - q)} \quad f(q) > 0$$

I segni \pm nella (1.177) corrispondono ai moti di “andata” e “ritorno” sulla stessa orbita. Quindi vediamo che non è possibile in questo caso definire una funzione univoca $p(q)$ sul segmento $[q_1, q_2]$. Ma il “trucco” per definire una funzione univoca a partire da una funzione a più valori è ben noto, ed è la costruzione dell'analogo di una superficie di Riemann. Qui basta raddoppiare il segmento cioè considerare lo spazio delle configurazioni come l'unione $[q_1, q_2] \cup [q_2, q_1]$: la determinazione $+\sqrt{}$ è la funzione definita sul primo segmento, la determinazione $-\sqrt{}$ è definita sul secondo. Nell'insieme considerato, il punto iniziale ed il punto finale sono identificati quindi si ha ancora un cerchio, \mathcal{T} , e la funzione p , per come l'abbiamo definita, è ora periodica su \mathcal{T} : nello stesso senso del caso precedente, definisce un campo vettoriale su \mathcal{T} .

²⁰Di solito si usa la notazione S_1 per un cerchio unidimensionale, non la usiamo per non creare confusione con l'azione S che introdurremo fra poco.

²¹Trascuriamo per semplicità il caso particolare in cui E coincide con uno dei valori massimi o minimi della funzione $U(q)$.

Abbiamo fatto questa breve disamina geometrica perchè sarà utile per capire il caso con più gradi di libertà.

Per un sistema con un solo grado di libertà esiste un integrale adiabatico ed è dato, come ci si aspettava, da

$$J = \oint pdq \quad (1.178)$$

Nella (1.178) la funzione $p(q, E)$ è intesa come definita nella (1.177), con le specifiche fatte sopra, quindi nel caso di un moto oscillatorio la (1.178) significa

$$J = 2 \int_{q_1}^{q_2} pdq \quad (1.179)$$

NOTA. Per fisso valore dell'energia, esistono **due** orbite possibili nel caso rotatorio, corrispondenti alle due funzioni definite nella (1.177): in questo caso J può assumere sia valori positivi sia negativi: è l'area (con segno) delimitata dal grafico della funzione $p(q, E)$ e l'asse delle q nel piano (q, p) . Nel caso oscillatorio i due segni nella (1.177) corrispondono alle due determinazioni della **stessa funzione**, cioè l'orbita è una sola e J assume solo valori positivi, è l'area delimitata della curva chiusa $E = p^2/2m + U$, nel piano (q, p) ; un'ellisse nel caso dell'oscillatore armonico.

È possibile dare una dimostrazione diretta del fatto che J definito dalla (1.178) è un invarianti adiabatico, vedi es.[Tomonaga], ma è più utile seguire un'altra strada, generalizzabile nel caso di più gradi di libertà. Indichiamo i passi della procedura, rimandando alla sezione 1.E le dimostrazioni, che richiedono un minimo di familiarità con i metodi della meccanica analitica.

- 1) È possibile effettuare una trasformazione canonica di variabili $(q, p) \rightarrow (w, J)$ in modo tale che l'Hamiltoniana, nelle nuove variabili, dipenda solo da J . Ricordiamo che una trasformazione canonica lascia invariante la forma delle equazioni di Hamilton. In queste nuove variabili le equazioni del moto si scrivono

$$\dot{J} = -\frac{\partial H}{\partial w} = 0 \quad \dot{w} = \frac{\partial H}{\partial J} \quad (1.180)$$

Quindi le variabili J sono *costanti del moto*, mentre le variabili w si comportano come angoli, crescono linearmente col tempo. La coppia di variabili (J, w) prende il nome di coppia di *variabili di azione-angolo*.

- 2) La variabile w può essere scelta come una variabile di periodo 1, la grandezza $\nu = \dot{w}$ è la *frequenza* del moto, cioè l'inverso del periodo. le variabili canoniche q, p sono funzioni *periodiche* di w (nel caso di angoli gli angoli che differiscono di 2π sono identificati). In questa normalizzazione la variabile J è data dalla (1.178).
- 3) La trasformazione di variabili può essere espressa da una funzione generatrice, $S(q, J)$ tale che

$$p = \frac{\partial S}{\partial q} \quad w = \frac{\partial S}{\partial J} \quad (1.181)$$

La (1.181) implica, per una hamiltoniana indipendente dal tempo, che la funzione S soddisfa l'equazione differenziale di Hamilton-Jacobi:

$$E = H(q, p) = H(q, \frac{\partial S}{\partial q}) \quad (1.182)$$

- 4) La variabile J è un invariante adiabatico. La procedura per calcolare J è semplice:

- a) Si esprime p come funzione di q, E attraverso la (1.177).
- b) Si calcola l'integrale (1.178) ottenendo così J in funzione di E . La richiesta $p \in \mathbb{R}$ o la natura angolare di q fissano i limiti di integrazione. Invertendo la funzione $J(E)$ si ottiene la nuova Hamiltoniana $E(J)$.

NOTA. Nel caso unidimensionale l'equazione di Hamilton-Jacobi è un'equazione differenziale ordinaria. La soluzione si ricava immediatamente dalla (1.181):

$$S(q, J) = \int_0^q p dq \quad (1.183)$$

Una eventuale costante additiva nella (1.183) è inessenziale. Nella (1.183) $p = p(q, E)$ ed E è espresso in funzione di J , quindi S è funzione di q e J . Notiamo anche che in questo modo si ottiene subito

$$w = \frac{\partial S}{\partial J} = \int_0^q \frac{\partial p}{\partial J} dq \quad (1.184)$$

che esprime w in funzione di q , invertendo tale relazione si ha $q = q(w)$.

Procedura di quantizzazione. Le orbite quantisticamente permesse corrispondono a

$$J = nh \quad n \in \mathbb{N} \quad (1.185)$$

Una volta fissato J , l'energia è data da $E = E(J)$, in questo modo si determinano i livelli energetici del sistema e, via la relazione $\hbar\nu_{ij} = E_i - E_j$ le frequenze di transizione, cioè lo spettro di emissione e assorbimento del sistema.

Osservazione. Se il sistema ammette un punto di equilibrio, la traiettoria $p = 0, q = q_{eq}$ è classicamente permessa. La regola di quantizzazione

$$J = \oint pdq = nh \quad (1.186)$$

dice che questa stessa traiettoria è *quantisticamente permessa*, e corrisponde al numero quantico $n = 0$. Quindi $E = E_{min}$ è in questo caso l'energia dello stato fondamentale del sistema.

1.13.1 Esempi.

In questa sezione presentiamo, in modo succinto, alcuni applicazioni elementari dei concetti espressi nel paragrafo precedente. Questi esempi dovranno chiarire alcuni punti di interesse fisico, il lettore che voglia approfondire gli aspetti formali può consultare il paragrafo 1.E.

Rotatore.

È il modello già visto per la schematizzazione di un tipo di rotazione per una molecola biamonica, meccanicamente corrisponde ad una rotazione attorno ad un asse, l'asse z per convenzione, di un sistema rigido con momento di inerzia I , propriamente I_{zz} . L'energia è puramente cinetica:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2 \Rightarrow H = \frac{1}{2I} p_\varphi^2 \quad p_\varphi = I \dot{\varphi} \quad (1.187)$$

φ indica l'angolo azimutale, cioè descrive la rotazione attorno a z . L'Hamiltoniana è ciclica nella variabile φ , quindi p_φ è una costante del moto, è il momento angolare lungo l'asse z . La variabile d'azione J si calcola immediatamente:

$$J = \oint p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi \quad (1.188)$$

e la procedura di quantizzazione è data da

$$J = n_\varphi h \quad p_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi} \quad E = \frac{\hbar^2}{2I} n_\varphi^2 \quad (1.189)$$

Come già accennato nel paragrafo 1.11.3 questi livelli energetici si accordano con l'evidenza sperimentale di uno spettro a bande per le molecole. Vogliamo qui sottolineare un punto: la variabile φ è un angolo, quindi il numero intero n_φ può essere sia positivo che negativo, ciò corrisponde al fatto che allo stesso valore dell'energia corrispondono, genericamente, *due orbite*: la rotazione oraria e quella antioraria. Se chiamiamo *stato* l'orbita quantistica selezionata dalle regole di selezione, possiamo dire che ogni livello energetico (1.189) è *doppiamente degenero*, cioè 2 stati corrispondono allo stesso livello, eccetto il livello con $n_\varphi = 0$. La degenerazione, g_n , del livello è importante perché da una parte determina l'equilibrio statistico via la distribuzione di Boltzmann:

$$p_n = g_n e^{-E_n/kT}$$

dall'altra, come vedremo, influenza l'intensità delle righe spettrali.

Classicamente ad ogni momento angolare si può associare un momento magnetico:

$$\mu = kL \quad (1.190)$$

quindi lo stesso sistema, immerso in un campo magnetico B diretto lungo l'asse z , ha un'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2I} p_\varphi^2 - kBp_\varphi \quad (1.191)$$

La variabile p_φ è ancora ciclica e, al primo ordine in B l'energia è data da

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} n_\varphi^2 - kB\hbar n_\varphi \quad (1.192)$$

Vediamo quindi che la degenerazione viene rimossa introducendo un campo magnetico, ogni livello si scinde due livelli, $E_n^0 \pm kB\hbar|n_\varphi|$. La scissione dei livelli e la corrispondente modifica dello spettro prende il nome di *effetto Zeeman* ed avremo occasione di riparlarne in seguito. La cosa importante per il momento è notare che la degenerazione può essere rimossa tramite l'introduzione di un campo esterno, quindi il numero di stati ha un significato fisico.

Oscillatore armonico.

È un sistema che abbiamo analizzato più volte. L'Hamiltoniana è

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \quad (1.193)$$

Quindi

$$p = \pm \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \quad (1.194)$$

Il moto è oscillatorio, i punti di inversione sono dati da

$$q_1 = -\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad q_2 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad |q_1| = |q_2| = q_L = \text{Ampiezza} \quad (1.195)$$

Si ricava immediatamente

$$J = 2 \int_{q_1}^{q_2} \sqrt{2mE - m^2\omega^2q^2} dq = 4 \frac{E}{\omega} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} dx = \frac{2\pi E}{\omega} \equiv \frac{E}{\nu} \quad (1.196)$$

con $\nu \equiv \omega/2\pi$. Segue l'ormai nota legge di quantizzazione

$$E = H(J) = \nu J \quad E = n\hbar\nu \quad n \in \mathbb{N}, n \geq 0 \quad (1.197)$$

Notiamo che in questo caso $n \geq 0$, essendo il moto un'oscillazione. È facile anche scrivere le soluzioni delle equazioni del moto

$$\dot{w} = \frac{\partial H}{\partial J} = \nu \quad w = \nu t + \delta \quad (1.198)$$

Dalle equazioni precedenti, vedi in particolare la (1.184), o semplicemente ricordando la soluzione generale per un oscillatore armonico, si può ricavare:

$$q = q_L \cos(2\pi w) \quad p = m\omega q_L \sin(2\pi w) \quad (1.199)$$

Notiamo che dalla (1.197) e dalla (1.195) segue

$$q_L = \sqrt{\frac{J}{\pi m\omega}} \Rightarrow q = \sqrt{\frac{J}{\pi m\omega}} \cos(2\pi w) \quad (1.200)$$

Le (1.199) sono particolarmente interessanti perché permettono di calcolare immediatamente le medie temporali delle variabili dinamiche, trasformando l'integrale sul tempo in un integrale sulla variabile angolare w , o, come si usa dire, in un integrale sulle *fasi*.

$$dw = \nu dt = \frac{dt}{T} \Rightarrow \bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(q, p) dt = \oint f(q, p) dw$$

In particolare si ha

$$\overline{q^2} = \frac{1}{2}q_L^2 = \frac{E}{m\omega^2} \quad \overline{q^4} = \frac{3}{8}q_L^4 = \frac{3}{2}\frac{E^2}{m^2\omega^4} \quad (1.201)$$

Oscillatore anarmonico.

Consideriamo ora il sistema descritto da un'Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 + \lambda q^4 \quad (1.202)$$

Questo è uno dei più semplici sistemi non armonici, nel senso che il periodo del moto dipende dall'ampiezza di oscillazione, cioè dall'energia. Abbiamo

$$p = \pm \sqrt{2m \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2q^2 - \lambda q^4 \right)} \quad (1.203)$$

Il periodo, esatto, del sistema è dato da

$$T = \oint \frac{dq}{v} = m \oint \frac{dq}{p} = 2m \int_{q_1}^{q_2} \frac{dq}{p} \quad (1.204)$$

dove q_1, q_2 sono i due zeri del radicando nella (1.203), cioè i punti di inversione del moto.

Proviamo a stimare, per piccoli valori di λ , la variazione dei livelli energetici. La variabile di azione J è sempre data dalla (1.179)

$$J(E, \lambda) = 2 \int_{q_1(\lambda)}^{q_2(\lambda)} p(E, \lambda) dq \quad (1.205)$$

Abbiamo indicato esplicitamente la dipendenza da λ . Per piccoli λ la variazione di J è, dalla definizione di integrale:

$$\delta J \simeq 2 [p(q_2)\delta q_2 - p(q_1)\delta q_1] + 2 \int_{q_1}^{q_2} \frac{\partial p}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda dq \quad (1.206)$$

In questa espressione q_1, q_2 etc. sono le espressioni calcolate con $\lambda = 0$. Il termine di bordo, il primo, nella (1.206) si annulla, perché nei punti di inversione l'impulso è nullo, quindi, effettuando la derivata rispetto a λ

$$\delta J \simeq -2 \int_{q_1}^{q_2} \frac{dq}{p} \frac{1}{2} 2m\lambda q^4 = -\lambda \oint \frac{dq}{v} q^4 = -\frac{\lambda}{\nu_0} q^4 \quad (1.207)$$

$\nu_0 = 1/T_0 = \omega/2\pi$ è la frequenza imperturbata dell'oscillatore armonico, che in questa approssimazione può essere usata al posto del periodo vero, essendo l'espressione (1.207) già di ordine λ . Usando la (1.201)

$$J = \frac{E}{\nu_0} + \delta J = \frac{E}{\nu_0} - \frac{3}{2} \frac{\lambda}{\nu_0} \frac{E^2}{m^2 \omega^4}$$

Invertendo questa relazione si ottiene, allo stesso ordine in λ ,

$$E \simeq J\nu_0 + \frac{3}{2} \lambda \frac{E^2}{m^2 \omega^4} \simeq J\nu_0 + \frac{3}{2} \lambda \frac{J^2}{(2\pi m)^2 \omega^2} \quad (1.208)$$

I livelli quantizzati sono allora

$$E_n = nh\nu_0 + \frac{3}{2} \lambda \frac{n^2 h^2}{(2\pi m)^2 \omega^4} \quad (1.209)$$

La (1.208) è il primo esempio non banale in cui la frequenza classica del moto, e quindi il periodo, dipende da J :

$$\dot{w} = \nu = \frac{\partial H}{\partial J} = \nu_0 + 3\lambda \frac{J}{(2\pi m)^2 \omega^2} \quad (1.210)$$

Il lettore può verificare che lo stesso risultato si può ottenere sviluppando l'espressione (1.204).

Una generalizzazione del modello (1.202) suggerisce alcune interessanti osservazioni:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\alpha q^2 + \lambda q^4 \quad (1.211)$$

Ora α è un parametro, positivo, negativo, o nullo.

Caso 1: $\alpha > 0$. La situazione è qualitativamente uguale a quella già vista.

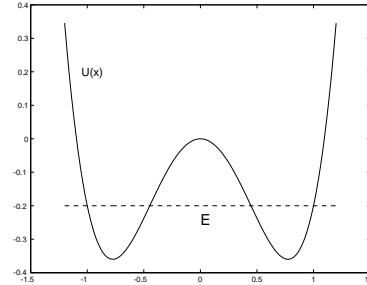
Caso 2: $\alpha = 0$. In questo caso i punti di inversione sono in $\pm q_0$; $q_0 = (E/\lambda)^{1/4}$ e si ha

$$J = 2\sqrt{2mE} \int_{q_0}^{q_0} \sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^4} dq = 4\sqrt{2mE}|q_0| \int_0^1 \sqrt{1-x^4} dx = C_1 E^{3/4} \quad (1.212)$$

quindi per i livelli quantizzati: $E \sim n^{4/3}$, uno spettro completamente diverso dall'oscillatore armonico.

Caso 3: $\alpha < 0$. Questo è un caso molto interessante.

Per $\alpha < 0$ l'Hamiltoniana ammette due punti stazionari di minimo, per $\lambda > 0$, l'energia potenziale ha la forma di una “doppia buca”, come illustrato schematicamente nella figura accanto. Quindi tutti i livelli energetici compatibili con la condizione di quantizzazione e con E minore del massimo locale della curva, sono doppiamente degeneri, e corrispondono al fatto che ci sono



no **due orbite** con la stessa energia, una descrive un'oscillazione attorno al minimo di destra, l'altra un'oscillazione attorno al minimo di sinistra. La degenerazione deriva dalla simmetria $U(-x) = U(x)$ dell'energia potenziale. Che la degenerazione sia reale lo si capisce dal fatto che se aggiungiamo un termine che rompe la simmetria, come kx , evidentemente i livelli energetici delle due buche cambiano.

Le considerazioni svolte valgono in particolare per lo stato fondamentale, che, come visto nella (1.186) corrisponde al valore $E = E_{min}$. Quindi lo stato fondamentale è doppiamente degenero. La situazione “sperimentale” quindi dovrebbe essere: si hanno dei “doppietti” di stati, e in corrispondenza dei multipletti di righe spettrali, questi multipletti collassano ad una singola riga in assenza di campi esterni che rompono la simmetria. Una analoga situazione si presenta ovviamente in qualunque potenziale con minimi degeneri: lo stato fondamentale in particolare dovrebbe essere degenero.

Una situazione assimilabile ad un potenziale del tipo descritto dalla Hamiltoniana (1.211) si ha nella descrizione di alcune oscillazioni della molecola di ammoniaca, come vedremo nello studio della meccanica quantistica. La situazione sperimentale è **completamente diversa**: lo stato fondamentale *non è degenero*, anche in assenza di campi esterni: si hanno due livelli “vicini” e le transizioni al fondamentale danno luogo ad un doppietto di righe spettrali. Come vedremo esiste un effetto tipicamente quantistico, detto *effetto tunnel*, che permette un “passaggio” da una parte all’altra del potenziale, distruggendo la classificazione classica delle orbite. Anche se all’epoca, 1913-1925, questo effetto non era ancora stato messo in luce, è proprio la sua esistenza che sta alla base di molti “fallimenti” della descrizione alla Bohr-Sommerfeld degli spettri, soprattutto quelli molecolari.

C’è un altro punto, più sottile ma fondamentale, che distinguerà la meccanica quantistica dalla teoria incompleta che stiamo analizzando: in tutti i modelli che abbiamo visto l’energia dello stato fondamentale corrisponde al minimo classico dell’energia. Come vedremo in meccanica quantistica si ha normalmente una “energia di punto zero” diversa da quella classica. Modelli più o meno giustificati che suggerivano un’energia di questo tipo si trovano già in uno dei modelli di Planck, in cui si scrive l’energia di un oscillatore²² nella forma $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\nu$. La ragione profonda che fissa l’energia dello stato fondamentale sarà data solo dalla meccanica quantistica attraverso il principio di indeterminazione di Heisenberg.

1.14 Moti quasi periodici.

La generalizzazione dell’analisi precedente al caso di più gradi di libertà presenta molti problemi, sia pratici sia di principio.

Il contenuto di questo paragrafo è leggermente più astratto rispetto al resto della trattazione e praticamente nessuno dei risultati riportati è provato. L’unico risultato che useremo nel prossimo paragrafo

²²Lo zero dell’energia di un sistemi di oscillatori ha importanza perché contribuisce, ad esempio, al calore di vaporizzazione in un solido, quindi la questione non è accademica.

è il risultato:

$$J_i = \oint dq_i p_i(q_i, \mathbf{F}) \quad (1.213)$$

che indica le variabili da quantizzare, per i sistemi che prenderemo in esame. Sono proprio gli integrali di Sommerfeld che abbiamo già incontrato. \mathbf{F} sono costanti del moto.

Il lettore che voglia approfondire l'argomento può consultare dei manuali di meccanica analitica e i libri riportati in bibliografia [Born25, Arnold, FaMa, Gal86, Graffi]. Il libro di Born in particolare è interamente dedicato alla vecchia teoria dei quanti nella formulazione di Bohr-Sommerfeld. Un articolo utile da consultare è quello di Einstein[Ein17b].

Innanzitutto dobbiamo avere almeno un'idea di *cosa* possiamo identificare con uno stato atomico stazionario. Nel caso unidimensionale un sistema “legato” era automaticamente periodico, quindi era naturale cercare fra le orbite periodiche quelle da selezionare come stati quantistici stabili. Un sistema con più di un grado di libertà in generale non è periodico, cioè l'orbita classica non è una curva chiusa, quindi questo criterio viene a cadere. Prima di presentare una soluzione cerchiamo di farci un'idea intuitiva della cosa utilizzando il principio di Ehrenfest. Consideriamo un oscillatore tridimensionale o in generale un sistema di oscillatori con ℓ gradi di libertà:

$$H = \sum_{i=1}^{\ell} H_i(p_i \cdot q_i); \quad H_i(p_i \cdot q_i) = \frac{1}{2m_i} p_i^2 + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \quad (1.214)$$

Il sistema (1.214) è semplicemente una “copia” di quello unidimensionale, quindi per i *singoli* oscillatori possiamo introdurre delle variabili azione angolo J_i, w_i e scrivere

$$J_i = \oint p_i dq_i \quad (1.215)$$

La posizione (1.215) ha ora però un significato alquanto diverso da quella unidimensionale: ad una variazione ciclica della coordinata q_i non corrisponde più un periodo del moto.

La soluzione delle equazioni del moto del sistema (1.214) è notoriamente:

$$q_i = A_i \left(e^{i(\omega_i t + \delta_i)} + e^{-i(\omega_i t + \delta_i)} \right) \quad (1.216)$$

Se le frequenze $\nu_i = \omega_i / 2\pi$ non sono relativamente razionali il moto *non è periodico*, si ha l'analogo multidimensionale delle note figure di Lissajous per un oscillatore planare.

Consideriamo le fasi, in unità di 2π , dell'espressione (1.216): sono le variabili angolari w_i . Per ogni variabile w_i , i punti w_i e $w_i + 1$ sono identificati, rappresentano infatti la stessa variabile q_i . In queste variabili il moto si svolge su un ipertoro T^ℓ , ad esempio in due dimensioni su un quadrato di lato 1 con i lati opposti identificati. L'evoluzione è data da:

$$w_i = w_i(0) + \nu_i t \quad i = 1, \dots, \ell \quad (1.217)$$

Consideriamo come esempio il caso $\ell = 2$. Se almeno una delle due frequenze è nulla il moto chiaramente è periodico. Se nessuna delle due frequenze si annulla si possono avere due casi:

- a) Il rapporto ν_2/ν_1 è un numero razionale, diciamo k_2/k_1 , allora è chiaro che dopo un tempo $t = k_1/\nu_1$ si ha

$$\nu_1 t = k_1 \in \mathbb{N} \quad \nu_2 t = \frac{\nu_2}{\nu_1} k_1 = k_2 \in \mathbb{N}$$

quindi il moto è periodico.

- b) Il rapporto ν_2/ν_1 **non** è un numero razionale. In questo caso dopo ogni periodo della prima variabile, $T_1 = 1/\nu_1$, la variabile w_2 prende valori $w_2 = k\nu_2/\nu_1$, ma è ben noto dall'analisi che l'insieme $\{[k\alpha]\}$ ($[x] \equiv$ parte frazionaria di x) è denso in $[0, 1]$, se α è irrazionale. Quindi l'orbita “riempie” tutto il quadrato $[0, 1] \times [0, 1]$.

La situazione è schematizzata nella figura 1.14. Nel caso generale è ovvio che se il moto è periodico esiste una sola frequenza “vera” quindi ci devono essere $\ell - 1$ relazioni fra le ℓ frequenze ν_i , se ci sono $\ell - k$ relazioni solo k frequenze saranno indipendenti. Si può dimostrare il seguente teorema, vedi es.[FaMa] Chiamiamo *modulo di risonanza*, \mathcal{M}_ν , l’insieme $\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^\ell$ (cioè vettori con componenti intere) tale che $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\nu} = 0$. Allora

- 1) L’orbita è periodica se e solo se $\dim \mathcal{M}_\nu = \ell - 1$, esistono cioè $\ell - 1$ relazioni indipendenti, su \mathbb{Z} , fra le frequenze. In questo caso si parla di risonanza completa.
- 2) Se $\dim \mathcal{M}_\nu = 0$, cioè se **non esistono** relazioni razionali fra le frequenze, l’orbita è densa in \mathcal{T}^ℓ .
- 3) Se $d = \dim \mathcal{M}_\nu$, $0 < d < \ell - 1$, l’orbita è densa su un toro di dimensione $\ell - d$ immerso in \mathcal{T}^ℓ .

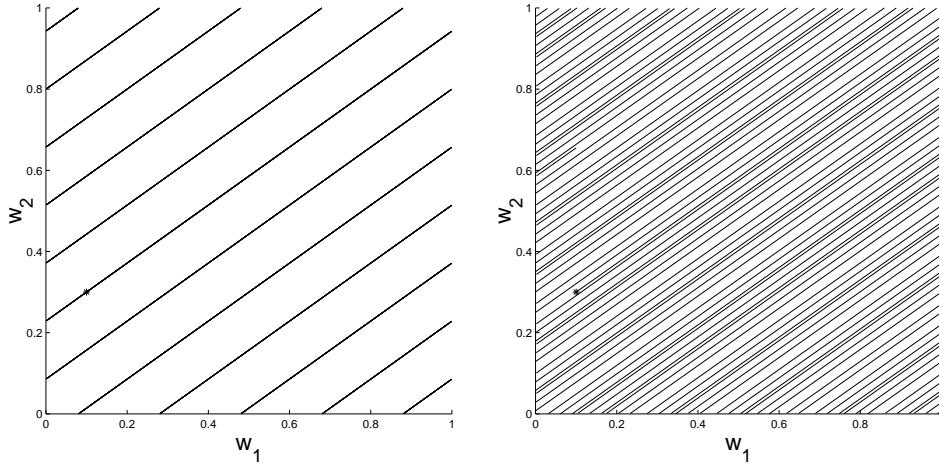


Figura 1.8: Triiettorie con frequenze ν_1, ν_2 rispettivamente $(1, 1/1.4)$ e $(1, 1/\sqrt{2})$ disegnate per un tempo totale di $t = 50$. L’asterisco indica il punto iniziale delle traiettorie. Si ha periodicità nel primo caso, non periodicità nel secondo.

Una generalizzazione del sistema (1.214) è data dai sistemi con *Hamiltoniana separabile*, cioè della forma (1.214), anche se non si tratta di un oscillatore armonico. L’unica differenza è che in questo caso le variabili dinamiche, ed in particolare le q, p non sono funzioni armoniche delle variabili w_i , esattamente come accadeva nel caso unidimensionale. Una qualunque variabile dinamica è però una funzione $F(w_1, \dots, w_n)$, periodica in queste variabili, essendo periodiche le variabili q_i, p_i . Esiste allora uno sviluppo in serie di Fourier multipla, del tipo

$$F(\mathbf{J}, \mathbf{w}) = \sum_{\boldsymbol{\tau}} F_{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{J}) e^{i(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{w})} \quad \boldsymbol{\tau} = (\tau_1, \dots, \tau_\ell) \in \mathbb{Z}^\ell \quad (1.218)$$

Nella (1.218) si è posto $(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{w}) = \tau_1 w_1 + \dots + \tau_\ell w_\ell$. Funzioni del tipo (1.218) prendono il nome di *funzioni multiperiodiche* o *condizionatamente periodiche*²³. Per Hamiltoniane separabili, come la (1.214) le singole variabili q_i sono periodiche in w_i , quindi la scrittura (1.215) è ben definita, il ciclo si riferisce ad un ciclo della variabile q_i , o. il che è lo stesso, ad un periodo della variabile w_i .

È allora naturale, sempre seguendo il principio di Ehrenfest, assumere come sistemi “quantizzabili”, in cui cioè sia possibile identificare stati stazionari quantistici, sistemi descritti da una dinamica multiperiodica, in cui esistono cioè delle variabili w_i periodiche, ed i corrispondenti momenti coniugati, le azioni J_i .

²³Per maggiori dettagli possono essere consultati i testi [Born25, FaMa]

Una classe un pò più vasta dei modelli con Hamiltoniana separabile si ottiene ricordando la definizione della funzione di trasformazione di Hamilton-Jacobi. Quello che occorre trovare, per definire delle variabili w_i, J_i , è un integrale completo della associata equazione di Hamilton-Jacobi²⁴:

$$H\left(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i}\right) = E \quad (1.219)$$

Le nuove variabili canoniche saranno definite esattamente come nel caso unidimensionale

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} \quad w_i = \frac{\partial S}{\partial J_i} \quad (1.220)$$

Supponiamo che l'equazione (1.220) ammetta una soluzione del tipo

$$S = \sum_{i=1}^{\ell} S_i(q_i, \mathbf{F}) \quad F_1 \dots F_\ell = \text{costanti} \quad (1.221)$$

ammetta cioè una soluzione per separazione di variabili. In questo caso

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} = \frac{\partial S_i}{\partial q_i} = p(q_i, \mathbf{F}) \quad (1.222)$$

Le funzioni p_i sono ancora funzioni di una singola variabile, questa variabile è multiperiodica nelle w_i , ma ha ancora senso considerare la variabile canonica J , ed anche in questo caso si può dimostrare che

$$J_i = \oint p_i dq_i \quad (1.223)$$

Il caso di un'Hamiltoniana separabile è un caso particolare di quanto visto ora, le S_i in quel caso possono essere considerate soluzioni delle ℓ equazioni distinte:

$$H_i\left(q_i, \frac{\partial S_i}{\partial q_i}\right) = F_i \quad E = \sum F_i$$

Ciò che dovrebbe trasparire dagli esempi precedenti è che una possibilità per realizzare un moto condizionatamente periodico con ℓ gradi di libertà è avere uno spazio delle configurazioni, variabili w_i , con la topologia di un ipertoro, \mathcal{T}^ℓ , e ℓ costanti del moto J_i , che possano fungere da variabili canonicamente coniugate.

Un importante esempio di sistemi di questo tipo, in meccanica classica, è quello dei *sistemi integrabili canonicamente* che sono per la precisione individuati dal teorema di Liouville-Arnold, vedi ad esempio le referenze[Arnold, FaMa, Gal86, Graffi].

Teorema Sia $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ un'Hamiltoniana con ℓ gradi di libertà canonici. Supponiamo che:

- 1) Il sistema abbia ℓ integrali primi del moto, $F_i(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ indipendenti e in involuzione, cioè con parentesi di Poisson nulla $\{F_i, F_j\} = 0$.
- 2) Le superfici di livello

$$F_i(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = J_i \quad (1.224)$$

siano varietà compatte, connesse e senza bordo.

Allora:

È possibile associare ad ogni integrale primo F_i una variabile angolo, w_i in modo tale che:

²⁴Si chiama integrale completo di un'equazione differenziale del primo ordine in ℓ variabili una soluzione che dipende da ℓ costanti arbitrarie.

- a) Le variabili (w, J) sono canoniche e sono legate alle (p, q) da una trasformazione canonica.
- b) L'Hamiltoniana, dopo la trasformazione è della forma $H = H(J)$.

Prima di andare avanti sottolineiamo che fino agli anni attorno al 1960 i soli sistemi integrabili esplicitamente conosciuti erano quelli a variabili separabili, questo in qualche modo spiega perché in (quasi) tutti i lavori sulla quantizzazione si siano trattati solo questo tipo di sistemi.

La procedura di quantizzazione può essere sintetizzata in questo modo.

Quantizzazione. La quantizzazione di Bohr-Sommerfeld consiste nel restringere la variazione delle variabili di azione a multipli interi di \hbar , cioè

$$J_i = n_i \hbar \quad \Rightarrow \quad E = E(n_i \hbar) \quad (1.225)$$

Non è detto che le regole di quantizzazione (1.225) siano tutte indipendenti, e questa situazione è la generalizzazione del caso di degenerazione riscontrato per gli oscillatori armonici. Le frequenze di oscillazione del sistema sono al solito definite da

$$\nu_i = \dot{w}_i = \frac{\partial H}{\partial J_i} \quad (1.226)$$

Supponiamo che esistano $\ell - r$ relazioni del tipo

$$(k, \nu) = 0 \quad k \in \mathbb{Z}^\ell \quad (1.227)$$

allora è possibile, tramite una trasformazione canonica, eliminare $\ell - r$ variabili J dall'Hamiltoniana, che così risulta funzione di solo r variabili, solo queste quindi forniscono un insieme indipendente di quantizzazioni. In pratica comunque è più semplice quantizzare tutte le variabili J e eliminare a posteriori quelle superflue, degli esempi saranno forniti in seguito.

Per completezza e per uso futuro notiamo che in generale le frequenze ν sono funzioni delle variabili J . Se la relazione (1.227) avviene identicamente, cioè per ogni valore delle variabili J si parla di *degenerazione intrinseca*, se avviene solo per particolari valori di J di *degenerazione accidentale*.

E utile infine esprimere le variabili J in termini delle variabili di partenza p, q . La costruzione è puramente geometrica, ne diamo un accenno. Consideriamo la forma differenziale

$$\Omega = \sum_i p_i dq_i \quad (1.228)$$

questa è una forma *chiusa* ed è invariante sotto trasformazioni canoniche, è un caso particolare della forma di Poincaré-Cartan. Per i nostri scopi attuali basta notare che se esiste la trasformazione canonica che porta dalle variabili p, q alle variabili J, w , significa che esiste una funzione $S(q, J)$ tale che

$$\sum_i p_i dq_i = \sum_i \frac{\partial S}{\partial q_i} dq_i \quad (1.229)$$

quindi la Ω è un differenziale totale e, per il teorema di Stokes, l'integrale lungo due curve chiuse qualunque γ_1, γ_2 deformabili l'una nell'altra è lo stesso

$$\oint_{\gamma_1} \sum_i p_i dq_i = \oint_{\gamma_2} \sum_i p_i dq_i \quad (1.230)$$

Quindi l'integrale su tutte le curve contraiibili ad un punto è nullo. Le curve chiuse corrispondono però a cammini chiusi sullo spazio delle w , che è un toro. Su un toro esistono

cammini chiusi che **non sono** contraibili, sono tutti quelli che si “avvolgono” sui cerchi \mathcal{T} che definiscono le singole variabili w_i . Esistono ℓ ($r < \ell$ nel caso di degenerazione) cammini indipendenti γ_i , corrispondenti alle ℓ variabili w_i , e si ha

$$\boxed{J_i = \oint_{\gamma_i} \sum_j p_j dq_j} \quad \text{cammino: } \begin{cases} 0 \leq w_i \leq 1 \\ w_j = \text{cost. per } j \neq i \end{cases} \quad (1.231)$$

Nel caso più semplice di variabili separabili la (1.231) si riduce a

$$\boxed{J_i = \oint dq_i p_i(q_i, \mathbf{F})} \quad (1.232)$$

perchè ogni variabile q_i dipende dalla sola variabile w_i . Notiamo che, come probabilmente il lettore già sa dagli studi di meccanica analitica, la scrittura (1.231) è *invariante* per trasformazioni canoniche, mentre la (1.232) no, vale appunto solo in un sistema di coordinate in cui l’equazione di Hamilton-Jacobi è separabile. L’affermazione (1.231) quindi risponde alla critica di Poincaré sollevata durante il congresso Solvay dal 1911 e a cui abbiamo fatto cenno nel paragrafo 1.12. Il primo ad avere scritto la più generale (1.231) al posto della (1.232) è stato Einstein[Ein17b].

1.14.1 Invarianza adiabatica.

La dimostrazione dell’invarianza adiabatica delle quantità J_i nel caso multiperiodico è piuttosto delicata. Una dimostrazione parziale, sulla linea di quella delineata per sistemi periodici nel paragrafo 1.E.1, può essere trovata nel libro di Born[Born25], o nel testo[FaMa], dove vengono fornite referenze per una dimostrazione completa. Qui vogliamo solo sottolineare alcuni aspetti fisici della questione.

Per avere invarianza adiabatica il sistema deve “seguire” la variazione dei parametri esterni, nel senso che istante per istante le variabili J_i devono essere quelle di “equilibrio”, cioè per parametri esterni fissi, a meno di correzioni trascurabili. Per usare una immaginifica rappresentazione di Bohr, i parametri esterni devono variare lentamente in modo da dare al sistema il tempo di “visitare” tutti i punti dell’orbita rilevanti per il calcolo degli integrali di azione come quelli nelle equazioni (1.231),(1.232). Un modo alternativo di dire la stessa cosa è affermare che i modi del sistema devono essere veloci rispetto a quelli lenti della variazione dei parametri. Nel caso unidimensionale questo significava che la frequenza di oscillazione doveva essere non nulla, in modo da rendere il periodo del moto piccolo rispetto al tempo caratteristico di variazione dei parametri. Questo, a maggior ragione, deve valere nei moti a più gradi di libertà, con la complicazione che ci sono molti modi per produrre moti “lenti”. In particolare quando si è in condizioni di degenerazione $(\mathbf{k}, \nu) = 0$, sicuramente esiste un modo a frequenza nulla, quello appunto corrispondente alla combinazione degenere delle frequenze. Questo significa che nella variazione dei parametri esterni *non bisogna* passare attraverso regioni di degenerazione, altrimenti di sicuro il principio adiabatico di Ehrenfest viene a cadere.

Questo fatto nel caso multiperiodico ha importanti conseguenze fisiche. Consideriamo un sistema, ad esempio un atomo di idrogeno, immerso in un campo magnetico diretto lungo l’asse z . Come vedremo in assenza di campo magnetico il sistema è degenere, la degenerazione viene rimossa dal campo magnetico e questo porta alla quantizzazione, con certe variabili azione angolo etc. Questa procedura implica una separazione di variabili connessa all’asse z , la direzione del campo. Per una direzione diversa le variabili sarebbero diverse e corrispondentemente gli “stati”, cioè le orbite classiche selezionate quantisticamente, sarebbero diversi. Possiamo ora immaginare di diminuire il campo magnetico fino a renderlo nullo e quindi farlo crescere nuovamente ma in una direzione n' diversa da quella precedente. Per quanto detto gli stati quantistici del sistema sono cambiati, e questo senza far intervenire processi di emissione o assorbimento di radiazione. Il motivo per cui

questa transizione fra stati può avvenire è il fatto che all'annullarsi del campo il sistema diventa degenere, quindi la variazione del campo non può più considerarsi una variazione adiabatica.

Al solito il meccanismo di cambiamento dello stato non è descritto dalla dinamica che stiamo formulando, ma, a differenza delle transizioni di tipo elettromagnetico, qui non si può attribuire l'incompletezza della descrizione all'ignoranza del meccanismo di interazione materia-radiazione: il processo è puramente meccanico, nonostante ciò la transizione di stato non è spiegata.

Vedremo in seguito che meccanismi analoghi provocheranno vere e proprie inconsistenze nella teoria.

1.15 Sistemi integrabili: oscillatore.

In questo paragrafo daremo un paio di esempi esplicativi di sistemi integrabili su cui applicare le tecniche viste nel paragrafo 1.14. Indicheremo quando possibile le conclusioni che possono essere estese a tutti i sistemi dello stesso tipo.

Cominciamo da un esempio molto semplice che dovrebbe chiarire la relazione fra degenerazione, numero delle condizioni di quantizzazione etc.: un oscillatore bidimensionale, cioè con due gradi di libertà, $\ell = 2$. In coordinate cartesiane l'Hamiltoniana ha la forma

$$H = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2x^2 + \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2y^2 \quad (1.233)$$

Questo sistema ha due costanti del moto ovvie:

$$H_x = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega_1^2x^2 \quad H_y = \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2y^2 \quad (1.234)$$

e si dimostra subito che sono in involuzione, cioè $\{H_x, H_y\} = 0$. Questa è una proprietà valida per qualunque sistema con Hamiltoniana separabile:

$$H = \sum_{i=1}^{\ell} H_i(p_i, q_i) \quad \Rightarrow \quad H_i \text{ costanti del moto}$$

Le equazioni $H_x, H_y = \text{cost.}$ descrivono delle ellissi, quindi sono superfici compatte e senza bordo. Il sistema (1.233) è quindi integrabile. La soluzione è naturalmente quella già vista per il singolo oscillatore, v. paragrafo 1.13.1, che riportiamo qui per comodità:

$$H_x = \nu_x J_x \quad x = \sqrt{\frac{J_x}{\pi m \omega_x}} \cos(2\pi w_x) \quad w_x = \nu_x t + \delta_x \quad (1.235a)$$

$$H_y = \nu_y J_y \quad y = \sqrt{\frac{J_y}{\pi m \omega_y}} \cos(2\pi w_y) \quad w_y = \nu_y t + \delta_y \quad (1.235b)$$

$$E = H_x + H_y \quad \text{quantizzazione: } J_x = hn_x \quad J_y = hn_y \quad (1.235c)$$

Le variabili angolari w_x, w_y descrivono il toro T^2 di cui si parla nel teorema di Liouville-Arnold.

Se ν_x, ν_y non sono relativamente razionali questo sistema **non ha altre costanti del moto continue**, a parte le funzioni $f(J_x, J_y)$. Infatti una qualunque variabile dinamica è del tipo $f(\mathbf{J}, \mathbf{w})$. Una costante del moto, per definizione, è costante sulle orbite. Siccome le variabili di azione \mathbf{J} sono costanti del moto possiamo considerarle costanti come argomenti di f . Allora l'integrale del moto f deve essere una funzione delle variabili angolari \mathbf{w} . Ma l'orbita del sistema, come abbiamo già visto, è densa sul toro, quindi se la funzione continua f è costante sull'orbita deve essere costante su tutto lo spazio, il che significa che dipende solo da \mathbf{J} .

Le equazioni del moto del sistema sono quattro equazioni differenziali del primo ordine, quindi per ogni traiettoria esistono di sicuro 4 costanti del moto, corrispondenti ai valori iniziali delle variabili q, p . Una delle costanti può essere riassorbita nella scelta dell'origine dei tempi, ne restano 3. Qual è la terza costante nel nostro caso? Il ragionamento appena fatto dimostra che questa costante non è un integrale primo *continuo* e definito sul toro \mathcal{T}^2 . Il lettore può provare a scrivere questa costante. Il discorso vale in generale: in un sistema meccanico esistono $2\ell - 1$ costanti del moto, nei sistemi integrabili si hanno ℓ integrali primi, in situazione generica, in assenza cioè di risonanze, le altre costanti del moto non sono integrali primi (continui), o meglio uniformi (cioè a un sol valore) sul toro.

Caso degenero. Supponiamo che le due frequenze ν_x, ν_y siano uguali, e indichiamo il loro valore comune con ν . In questo caso ovviamente si ha una dipendenza razionale fra le frequenze

$$\nu_x - \nu_y = 0 \quad (1.236)$$

e quindi si ha una degenerazione. Questo si manifesta in diversi modi, normalmente:

- a) Una degenerazione intrinseca, indipendente dal valore delle azioni (come in questo caso) è indice della presenza di una simmetria e di altre costanti del moto associate a questa simmetria.
- b) Esistono diversi sistemi di coordinate in cui l'equazione di Hamilton-Jacobi è separabile.
- c) Le variabili di azione compaiono nell'Hamiltoniana in una combinazione razionale.

Partiamo dall'ultimo punto. Dalla (1.235c) si ha, in questo caso:

$$H = \nu(J_x + J_y) \quad \Rightarrow \quad \dot{w}_x = \nu \quad \dot{w}_y = \nu \quad (1.237)$$

Quindi anche se non lo avessimo saputo, dalle equazioni del moto discente direttamente per le frequenze (che qui coincidono proprio con le frequenze proprie degli oscillatori):

$$\nu_x - \nu_y \equiv \dot{w}_x - \dot{w}_y = 0$$

cioè una relazione razionale. Vediamo che effettivamente possiamo eliminare una delle variabili. Se effettuiamo la trasformazione canonica, che, cioè, lascia invariante le parentesi di Poisson,

$$\tilde{J}_1 = J_1 + J_2; \quad \tilde{J}_2 = J_2; \quad \tilde{w}_1 = w_x; \quad \tilde{w}_2 = -w_x + w_y \quad (1.238)$$

l'Hamiltoniana e le equazioni di evoluzione diventano rispettivamente

$$H = \nu \tilde{J}_1 \quad \frac{d\tilde{w}_1}{dt} = \nu \quad \frac{d\tilde{w}_2}{dt} = 0 \quad (1.239)$$

Vediamo quindi che il toro \mathcal{T}^2 si è ridotto ad un cerchio, quello descritto dalla variabile \tilde{w}_1 , l'altra variabile è fissa. L'invariante rimasto, \tilde{J}_1 è proprio

$$\tilde{J}_1 = J_1 + J_2 = \oint (p_x dx + p_y dy) = \int_0^1 d\tilde{w}_1 \left(p_x \frac{dx}{d\tilde{w}_1} + p_y \frac{dy}{d\tilde{w}_1} \right) \quad (1.240)$$

cioè proprio l'integrale della forma di Poincaré-Cartan sull'unico ciclo invariante rimasto, cioè l'integrale su \tilde{w}_1 .

Il lettore può constatare che le trasformazioni che permettono di eliminare le variabili ridondanti possono essere cercate come trasformazioni canoniche generate da una funzione di trasformazione $F = A_{\alpha\beta}w_\alpha \tilde{J}_\beta$, con le conseguenti leggi di trasformazione

$$J_i = \frac{\partial F}{\partial w_i} \quad \tilde{w}_i = \frac{\partial F}{\partial \tilde{J}_i}$$

Già il fatto che con una trasformazione canonica si sia eliminata una delle due variabili di azione dovrebbe essere un motivo sufficiente per capire che l'orbita quantistica va selezionata con l'invariante \tilde{J}_1 , mentre le singole azioni J_x, J_y non hanno alcun significato intrinseco. Se non bastasse possiamo sfruttare il punto b) nell'elenco precedente. L'Hamiltoniana e l'equazione di Habilton-Jacobi hanno la forma

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) \\ E &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) \end{aligned}$$

In entrambe le forme è ovvio che si ha invarianza sotto rotazioni e quindi si ha ancora un sistema separabile dopo aver fatto la rotazione (che è una trasformazione canonica)

$$\begin{cases} x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha \\ y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha \end{cases} \quad \begin{cases} p'_x = p_x \cos \alpha + p_y \sin \alpha \\ p'_y = -p_x \sin \alpha + p_y \cos \alpha \end{cases} \quad (1.241)$$

Il lettore può facilmente verificare che con questa trasformazione

$$J'_x = \cos^2 \alpha J_x + \sin^2 \alpha J_y \quad J'_y = \cos^2 \alpha J_y + \sin^2 \alpha J_x$$

quindi non ha alcun senso attribuire dei valori interi alle variabili J_x, J_y separatamente. $J_x + J_y$, invece, resta invariante per rotazioni. Notiamo comunque che se si ha un sistema per rompere la degenerazione con un campo esterno, che quindi obbligatoriamente non è invariante per rotazioni, ha senso scegliere delle direzioni x, y in funzione dell'orientazione delle rottura della simmetria, in modo da avere dei "buoni numeri quantici" da usare nel caso non degenere. Possiamo ad esempio immaginare un campo lungo l'asse x che cambi la frequenza ν_x . Qui siamo proprio nella situazione adombbrata nel paragrafo 1.14.1: se cambiamo la direzione del campo esterno facendolo passare per lo zero abbiamo una "transizione" non elettromagnetica fra stati quantistici. C'è però un punto importante da sottolineare: se rompiamo completamente la degenerazione ogni livello darà origine ad un insieme di sottolivelli, questo numero **non deve dipendere** dalle coordinate che abbiamo usato per descrivere la situazione degenere, in altre parole la degenerazione del livello ha un significato fisico, indipendente dalle coordinate usate. Nel nostro caso la quantizzazione di \tilde{J}_1 dà luogo a dei livelli energetici della forma $E_n = h\nu n$. Se usiamo le coordinate cartesiane x, y si ha $n = n_x + n_y$. La degenerazione è allora data dal numero di modi in cui un numero intero positivo o nullo può essere scritto come somma di due numeri dello stesso tipo. n_x può assumere i valori $n - k$ con $k = 0 \dots n$, in corrispondenza il valore di n_y è fissato: $n_y = k$, quindi la degenerazione è

$$g_n^{(2)} = \sum_{k=0}^n 1 = n + 1 \quad (1.242)$$

In modo analogo il lettore può verificare che nel caso tridimensionale

$$g_n^{(3)} = \sum_{k=0}^n g_k^{(2)} = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (1.243)$$

Consideriamo ora il sistema degenere da un altro punto di vista, che metterà meglio in luce le simmetrie del problema. Usiamo coordinate polari r, φ . Dall'espressione di distanza infinitesima $ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2$ segue che la lagrangiana del sistema si scrive

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - U \quad \Rightarrow \quad p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \quad p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi}$$

da cui discende l'Hamiltoniana²⁵:

$$H = \frac{1}{2m}p_r^2 + \frac{1}{2mr^2}p_\varphi^2 + \frac{1}{2}k\omega^2r^2 \quad (1.244)$$

L'Hamiltoniana (1.244) non è separata, cioè somma di Hamiltoniane indipendenti, ma l'equazione di Hamilton-Jacobi

$$E = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right] + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (1.245)$$

è separabile. Cerchiamo infatti una soluzione nella forma

$$S = S_r(r) + S_\varphi(\varphi) \quad \Rightarrow \quad E = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S_r}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S_\varphi}{\partial \varphi} \right)^2 \right] + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (1.246)$$

La variabile φ è ciclica, quindi tutta la dipendenza da φ nella (1.246) è contenuta nella derivata di S_φ , che quindi deve essere costante. D'altronde

$$\frac{\partial S_\varphi}{\partial \varphi} = p_\varphi \quad (1.247)$$

che è in effetti costante per le equazioni del moto. In generale se una variabile ϕ è ciclica, l'azione dipende da ϕ nella forma ϕp_ϕ . La variabile di azione associata è quindi

$$J_\varphi = \oint d\varphi p_\varphi = 2\pi p_\varphi \quad (1.248)$$

come nel caso del rotatore che abbiamo già incontrato nel paragrafo 1.13.1. Con la soluzione (1.247) l'equazione di Hamilton-Jacobi si riconduce ad un'equazione unidimensionale per la variabile r :

$$\frac{\partial S}{\partial r} = p_r = \pm \sqrt{2mE - \frac{p_\varphi^2}{r^2} - m^2\omega^2r^2} \quad (1.249)$$

Si può calcolare allora J_r

$$J_r = \oint p_r dr = \frac{\pi E}{\omega} - \pi |p_\varphi| = \frac{E}{2\nu} - \frac{|J_\varphi|}{2} \quad \Rightarrow \quad E = \nu(2J_r + |J_\varphi|) \quad (1.250)$$

Il calcolo dell'integrale (1.250) è indicato nel paragrafo 1.F.

Il momento coniugato a φ , p_φ , non è altro che la componente z del momento angolare, cioè

$$p_\varphi = xp_y - yp_x \quad (1.251)$$

Usando le (1.235) si può calcolare J_φ in termini di J_x, J_y :

$$J_\varphi = \frac{2}{\nu} \sqrt{J_x J_y} \sin(w_x - w_y)$$

²⁵Lo stesso risultato, come il lettore può verificare si può anche ottenere con una trasformazione canonica di coordinate direttamente dalla Hamiltoniana scritta in coordinate cartesiane.

il che conferma ancora una volta che assegnare un significato particolare ai singoli J nel caso degenero non ha senso, se J_x, J_y sono interi, non lo è J_φ .

È interessante comunque controllare la degenerazione dello stato, che come abbiamo detto non deve dipendere dalle coordinate scelte. φ è un angolo, quindi J_φ può assumere valori sia positivi che negativi. Invece $J_r \geq 0$. Consideriamo ora

$$E_n = nh\nu = h\nu(2n_r + n_\varphi)$$

si hanno due casi

- a) n pari, $n = 2k$, allora n_φ deve essere pari. n_r può assumere tutti i valori $0, 1, \dots, k$, corrispondentemente si hanno i valori di n_φ , tutti con molteplicità 2 (compare $|n_\varphi|$), eccetto $n_\varphi = 0$, quindi la molteplicità è

$$2 \times (\# n_r \neq 0) + 1 = 2k + 1 = n + 1$$

- b) n dispari, $n = 2k+1$, corrispondentemente n_φ deve essere dispari. n_φ può assumere i valori $1, 3, \dots, 2k+1$, cioè $(k+1)$ valori ognuno con molteplicità 2. n_r è fissato di conseguenza. La molteplicità è dunque

$$2(k+1) = (2k+1) + 1 = n + 1$$

Il conteggio è quindi consistente con quanto ottenuto usando le coordinate cartesiane. Il punto interessante è che per gli stati pari si hanno solo n_φ pari, per quelli dispari solo n_φ dispari. Come vedremo studiando le rappresentazioni del gruppo delle rotazioni, questo è dovuto alla invarianza del sistema sotto inversione spaziale.

Notiamo infine che, come è ben noto dalla meccanica analitica, p_φ è un generatore di simmetria, è il generatore delle rotazioni attorno all'asse z . È facile verificare, usando ad esempio le espressioni esplicite di H_x, H_y, p_φ in coordinate cartesiane, che

$$\{p_\varphi, H_x\} \neq 0 \quad \{p_\varphi, H_y\} \neq 0 \quad (1.252)$$

cioè la costante del moto J_φ non è in involuzione con le costanti J_x, J_y . Questo è proprio il motivo per cui l'orbita non riempie in modo denso il toro T^2 : il moto si deve svolgere sulla superficie $p_\varphi = \text{cost.}$, che è una superficie regolare, questa superficie, interseca le altre due superfici $J_x = \text{cost.}$ e $J_y = \text{cost.}$, l'intersezione di tre (iper)superficie nello spazio delle fasi a 4 dimensioni avviene su una curva regolare. Il fatto di non essere in involuzione con le altre costanti del moto significa geometricamente che la superficie $p_\varphi = \text{cost.}$ “taglia” trasversalmente le altre due.

1.16 Sistemi integrabili: atomo di idrogeno.

In questo paragrafo studieremo la quantizzazione di un sistema composto da un elettrone che si muove in un campo centrale di forze, in particolare un campo di forze coulombiano.

Per avere un modello fisico concreto possiamo pensare ad un nucleo di massa infinita, eventualmente circondato da un “nuvola di elettroni” che creano uno schermo a simmetria sferica alla carica: l'elettrone che stiamo considerando si muove in questo campo di forze. Discuteremo più avanti le approssimazioni fisiche del modello.

L'Hamiltoniana si scrive:

$$H = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + U(r) \quad (1.253)$$

Abbiamo indicato la massa con μ , in un sistema a due corpi rappresenterà la massa ridotta del sistema, in ogni caso usiamo questa notazione perchè riserveremo la lettera m per indicare un particolare numero quantico relativo al momento angolare.

Questo sistema è invariante per rotazioni, la forza è centrale e, come è sicuramente noto al lettore, il momento angolare rispetto al centro di forza è conservato:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{F} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = \text{cost.} \quad (1.254)$$

Quindi l'orbita si svolge su un piano, quello perpendicolare al vettore \mathbf{L} , che è una costante del moto. Possiamo scegliere un sistema di riferimento in modo che l'orbita giaccia su un piano coordinato, ad esempio il piano x, y . Questo ci basta per ricavare l'energia del sistema ed i livelli energetici, ma in questo modo perdiamo l'informazione sulla direzione del vettore \mathbf{L} nello spazio. Come abbiamo visto negli esempi precedenti una simmetria è normalmente legata ad una degenerazione dei livelli, e questa viene rimossa dall'introduzione di campi esterni. Se, ad esempio, introduciamo un campo elettrico lungo l'asse z , per descrivere il sistema dobbiamo avere un'informazione sull'inclinazione del piano dell'orbita rispetto a questo asse, se usiamo delle coordinate "adattate" all'orbita questa informazione viene persa. Logicamente si avrebbe lo stesso tipo di situazione se si trattasse il moto di più di un elettrone: non è detto che le orbite delle due particelle siano coplanari. Per questo motivo scegliamo un sistema di riferimento arbitrario, in modo da lasciare l'inclinazione dell'orbita come un parametro libero. L'origine del sistema di riferimento è comunque scelta coincidere con il nucleo. Scegliamo coordinate polari, perchè come vedremo in queste coordinate è possibile la separazione delle variabili.

Scrivendo lo spostamento infinitesimo in coordinate polari:

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2 \theta d\varphi^2$$

si deduce che la lagrangiana è scrivibile come

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\mu} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \right) - U(r) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \\ p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta} \\ p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} \end{cases}$$

e quindi l'Hamiltoniana in coordinate polari è

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + U(r) \quad (1.255)$$

Dalla (1.255) si ha che la coordinata φ è ciclica, quindi p_φ è una costante del moto.

L'equazione di Hamilton-Jacobi relativa alla Hamiltoniana (1.255) è:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 + 2\mu (U(r) - E) = 0 \quad (1.256)$$

Proviamo a vedere se l'equazione è separabile scrivendo:

$$S = S_r(r) + S_\theta(\theta) + S_\varphi(\varphi) \quad (1.257)$$

La variabile φ compare solo in $\partial S_\varphi / \partial \varphi$, quindi questo termine deve essere costante, chiamiamo A_φ la costante, che coincide con p_φ naturalmente. Dopodichè la dipendenza da θ è solo nel termine

$$\left(\frac{dS_\theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{A_\varphi^2}{\sin^2 \theta}$$

che quindi dev'essere anch'esso costante, diciamo A_φ^2 . La parte restante dipende solo da r e dà luogo ad una equazione ordinaria. Riassumendo:

$$\frac{dS_\varphi}{d\varphi} = A_\varphi \quad (1.258a)$$

$$\left(\frac{dS_\theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{A_\varphi^2}{\sin^2 \theta} = A_\theta^2 \quad (1.258b)$$

$$\left(\frac{dS_r}{dr} \right)^2 + \frac{A_\theta^2}{r^2} + 2\mu(U(r) - E) = 0 \quad (1.258c)$$

Quindi l'equazione è separabile. Si hanno tre costanti del moto, A_φ, A_θ, E , quindi il problema è integrabile nel senso canonico ed la soluzione delle equazioni (1.258) fornisce appunto l'integrazione.

Il significato delle costanti del moto è trasparente se si scrivono esplicitamente:

$$A_\varphi = p_\varphi = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} = L_z \quad (1.259a)$$

$$A_\theta = \sqrt{p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}} = \mu r \sqrt{(r\dot{\theta})^2 + (r \sin \theta \dot{\varphi})^2} = \mu |\mathbf{r} \wedge \mathbf{v}| = L \quad (1.259b)$$

Quindi $A_\varphi = p_\varphi$ è la proiezione del momento angolare lungo l'asse z , mentre L è il modulo del momento angolare.

Con la procedura ormai nota possiamo scrivere le variabili d'azione:

$$J_\varphi = \oint p_\varphi d\varphi = \oint \frac{dS_\varphi}{d\varphi} d\varphi = 2\pi A_\varphi = 2\pi L_z \quad (1.260a)$$

$$J_\theta = \oint p_\theta d\theta = \oint \frac{dS_\theta}{d\theta} d\theta = \oint \sqrt{L^2 - \frac{L_z^2}{\sin^2 \theta}} = 2\pi(L - |L_z|) \quad (1.260b)$$

$$\begin{aligned} J_r &= \oint p_r dr = \oint \frac{dS_r}{dr} dr = \oint dr \sqrt{2\mu(E - U) - \frac{L^2}{r^2}} = \\ &= \oint dr \sqrt{2\mu(E - U) - \frac{(J_\theta + |J_\varphi|)^2}{4\pi^2 r^2}} \end{aligned} \quad (1.260c)$$

Limiti sul momento angolare e quantizzazione.

La variabile φ è una variabile angolare, quindi L_z può essere sia positivo che negativo. La variabile θ è una variabile di librazione, come si vede nella (1.260b) si ha un minimo ed un massimo valore possibile per θ . Il radicando della (1.260b) deve essere positivo, i limiti di integrazione si ottengono da

$$L^2 \sin^2 \theta = L_z^2 \Rightarrow |L_z| \leq L \quad (1.261)$$

Il limite (1.261) è ovviamente consistente col fatto che il modulo della proiezione di un vettore su un asse deve essere minore del modulo del vettore.

La procedura di quantizzazione consiste nel porre

$$J_\varphi = mh \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad L_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.262a)$$

$$J_\theta = k'h \quad k' = 0, 1, 2 \dots \quad L = k' \frac{h}{2\pi} + |L_z| = (k' + |m|) \frac{h}{2\pi} \equiv k \frac{h}{2\pi} \quad (1.262b)$$

visto il significato fisico conviene porre l'attenzione su $k = k' + |m|$. Il vincolo (1.261) impone

$$|m| \leq k \Rightarrow -k \leq m \leq +k \quad (1.263)$$

Osservazioni.

- 1) Il modulo del momento angolare, L , è quantizzato in unità di $h/2\pi$, come nei casi già visti.
- 2) Fissato il momento angolare, cioè k , la proiezione L_z del momento angolare è quantizzata. Ora L_z/L è legato all'angolo di inclinazione, ι , dell'orbita rispetto al piano xy , o se vogliamo di L , perpendicolare all'orbita, rispetto all'asse z

$$\cos \iota = \frac{L_z}{L} = \frac{m}{k} \quad (1.264)$$

Questo significa che solo *alcune inclinazioni sono permesse*. Notiamo che la direzione dell'asse z è stata scelta arbitrariamente. Possiamo pensare di averlo scelto in modo da indicare, se è presente, un campo magnetico, e in tal caso si avrebbe che solo alcune inclinazioni del momento magnetico, proporzionale a L , sono ammissibili quantisticamente. È naturale che è difficile “credere” ad affermazioni così contrarie al senso comune, ed in effetti nei primi anni della formulazione della vecchia teoria dei quanti, si pensava a questo risultato più che altro come un artificio matematico. Ciò non toglie che furono fatti esperimenti per verificare in modo diretto questa “quantizzazione delle direzioni”: l'esperimento di Stern e Gerlach, di cui parleremo in seguito, confermò che in effetti questa quantizzazione era reale.

- 3) Per ogni valore di k , il numero quantico m , detto numero quantico azimutale, può assumere $2k + 1$ valori. Come si vede dalla (1.260c), *qualunque sia il potenziale centrale U* , l'energia dipende solo dalla combinazione $J_\theta + |J_\varphi|$, cioè proprio da L (cioè da k), quindi in un potenziale centrale ogni livello è almeno $2k + 1$ volte degenero. Questa è una conseguenza dell'invarianza sotto rotazioni, che ha permesso la separazione di variabili nella forma della (1.260).
- 4) Il numero quantico k a priori potrebbe assumere tutti i valori positivi o nulli. Sperimentalmente, analizzando le linee spettrali, si vede che il valore $k = 0$ non esiste. Questo è facilmente comprensibile: classicamente corrisponderebbe ad avere orbite passanti per il centro, *dette orbite pendolari*, queste orbite sono escluse su base fisica:

$$k \geq 1 \quad (1.265)$$

Questa conclusione vale per potenziali come quello atomico, in cui si suppone che a piccole distanze dal nucleo $U \sim -Ze^2/r$, quindi $r = 0$ è una singolarità del potenziale e l'azione S_r avrebbe una singolarità se $r = 0$ fosse incluso, anche come punto limite, nello spazio delle configurazioni. Per l'oscillatore armonico, in cui il potenziale è regolare nell'origine, non si hanno queste limitazioni.

NOTA. Il lettore consideri con **molta precauzione** l'assegnazione dei numeri quantici fatta in questo paragrafo. In particolare l'identificazione di k con il momento angolare vale **solo** per grandi numeri quantici. Gli stati quantistici con $L = 0$ sono **permessi** ed il concetto di orbita “pendolare”, puramente classico, non ha molto senso. È vero, comunque, che si ha una degenerazione $2L + 1$ per ogni livello con momento angolare L .

Livelli energetici.

Il calcolo di J_r dipende dal tipo di potenziale. Per un potenziale coulombiano:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.266)$$

l'integrale si svolge analiticamente, vedi eq.(1.458), fornendo

$$J_r = 2\pi \frac{\sqrt{\mu} Z e^2}{\sqrt{-2E}} - J_\theta - J_\varphi \quad (1.267)$$

L'energia del sistema si scrive perciò

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{(J_r + J_\theta + J_\varphi)^2} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{J_1^2} \quad (1.268)$$

La quantizzazione discretizza i valori di J_r :

$$J_r = n_r h \quad n_r = 0, 1, \dots \quad J_1 = (n_r + k)h \equiv nh \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.269)$$

n prende il nome di *numero quantico principale*. I livelli energetici sono:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_B} \quad a_B = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \quad (1.270)$$

che coincide con la formula di Bohr (1.128). Analizziamo più in dettaglio questo risultato. Innanzitutto il vincolo $k \geq 1$, impone $n \geq 1$, quindi lo stato fondamentale è limitato inferiormente. In secondo luogo vediamo che la degenerazione nel caso coulombiano è maggiore di quella presente in un generico potenziale centrale: compare solo la combinazione $J_1 = J_r + J_\theta + J_\varphi$. Operando come nell'oscillatore armonico possiamo fare il cambiamento di variabili:

$$\begin{array}{lll} w_1 & = & w_r \\ w_2 & = & w_\theta - w_r \\ w_3 & = & w_\varphi \end{array} \quad \begin{array}{lll} J_1 & = & J_r + J_\theta + J_\varphi \\ J_2 & = & J_\theta + J_\varphi \\ J_3 & = & J_\varphi \end{array} \quad (1.271)$$

In generale l'energia è una funzione di due variabili d'azione, $E(J_1, J_2)$, nel caso particolare del campo coulombiano è funzione solo di J_1 , $E = E(J_1)$.

NOTA. Ripetiamo ancora una volta che l'assegnazione dei numeri quantici è corretta solo nel limite semiclassico, cioè per grandi numeri quantici. In particolare la degenerazione dei livelli per l'atomo di idrogeno non è quella corretta. Per confrontare le degenerazione teorica con ciò che si osserva bisogna spiegare la struttura fine dei livelli e l'effetto Zeeman, che serve a rimuovere la degenerazione sulle orientazioni dell'orbita: la teoria sostanzialmente fallisce in questo tentativo, anche per la non considerazione dello spin elettronico (il momento angolare intrinseco dell'elettrone) quindi non ci soffermiamo su questa questione.

Per completezza diamo senza dimostrazione l'interpretazione degli angoli w_1, w_2, w_3 :

- 1) $2\pi w_1$ è, a parte una costante additiva, ciò che in astronomia si chiama *anomalia media*: la distanza angolare, sull'orbita, dal perielio per un punto immaginario che ha la stessa velocità del punto materiale nel passaggio al perielio, in pratica, per un'orbita kepleriana, $2\pi w_1 = t/T$. La definizione più sofisticata è dovuta al fatto che nel caso generico l'orbita non è periodica, T è il periodo che avrebbe il corpo se percorresse un'ellissi kepleriana con perielio e velocità identiche a quelle vere nel perielio.
- 2) $2\pi w_2$ è, a parte una costante additiva, la distanza angolare del perielio dalla linea dei nodi, cioè dall'intersezione dell'orbita col piano xy , nel caso planetario il piano xy è il piano dell'eclittica. $2\pi \nu_2 = 2\pi \dot{w}_2$ è quindi la velocità di precessione del perielio.
- 3) $2\pi w_3$ è, a parte una costante additiva, la coordinata azimutale della linea dei nodi. Quindi $2\pi \nu_3 = 2\pi \dot{w}_3$ è la velocità di precessione della linea dei nodi.

Nel caso generale di un moto in campo centrale vediamo che $\dot{w}_3 = 0$, cioè non si ha precessione dei nodi, mentre nel caso particolare del campo coulombiano si ha anche $\dot{w}_2 = 0$, cioè non si ha precessione del perielio e l'orbita risulta chiusa.

Il lettore che voglia approfondire la trattazione "semplicistica" dei sistemi atomici e della loro perturbazione con campi elettrici e magnetici può utilmente consultare il libro [Born25].

1.17 Esperimento di Stern e Gerlach.

Come abbiamo visto una delle previsioni più “strane” della quantizzazione alla Bohr - Sommerfeld è la quantizzazione delle direzioni, eq.(1.264):

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m}{k} \quad |m| \leq k \quad (1.272)$$

O. Stern e W. Gerlach hanno condotto una serie di esperimenti con l'intento di verificare o meno questa quantizzazione, e, nel 1921, hanno ottenuto una spettacolare conferma della teoria quantistica, e nello stesso tempo hanno realizzato la prima esperienza “meccanica” che era assolutamente incomprensibile sia dalla teoria classica sia, malgrado il risultato, dalla teoria di Bohr-Sommerfeld.

L'idea è (relativamente) semplice: il momento angolare atomico è dovuto al moto degli elettroni, le orbite elettroniche sono la realizzazione microscopica delle “correnti Ampèriane, e devono dar luogo ad un momento magnetico. In effetti classicamente vi è la relazione

$$\mu = g \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (1.273)$$

g è un fattore numerico, chiamato *fattore giromagnetico*, che classicamente è 1. Se \mathbf{L} è quantizzato in unità di $h/2\pi$, lo è anche il momento magnetico, e il “magnetone elementare”

$$\mu_B = \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \equiv \frac{e\hbar}{2mc} \quad (1.274)$$

è detto *magnetone di Bohr*. Se le direzioni di \mathbf{L} sono quantizzate allora lo sono anche quelle di μ e queste possono essere messe in evidenza accoppiando μ con un campo magnetico.

L'idea è quella di inviare un fascio atomico in una zona con un campo magnetico fortemente disomogeneo, come schematicamente illustrato in figura 1.17.

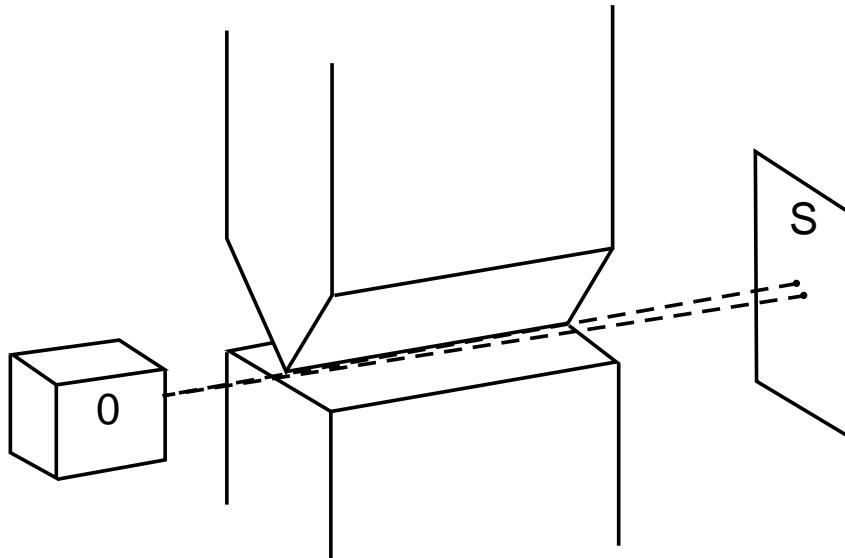


Figura 1.9: Schema dell'esperimento di Stern e Gerlach. O è un forno, sorgente del fascio atomico. S è lo schermo.

L'interazione del dipolo col campo \mathbf{B} è $U = -\mu \cdot \mathbf{B}$, quindi la forza a cui un atomo è sottoposto in questo campo è $\mathbf{F} = -\nabla U = \nabla(\mu \mathbf{B})$. Sia ora x l'asse del fascio,

z la direzione che va da un polo all’altro del magnete e y la direzione “orizzontale” in figura 1.17. Un atomo che attraversa il dispositivo risente di una forza verticale, lungo l’asse z :

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$$

Il dispositivo è omogeneo lungo l’asse x , quindi il sistema è praticamente bidimensionale e $B_x \simeq 0$. Inoltre nel vuoto fra i due poli magnetici:

$$\frac{\partial}{\partial z} B_y = \frac{\partial}{\partial y} B_z$$

La disomogeneità di B_z lungo l’asse z è molto maggiore di quella nella direzione trasversa, vista la geometria dell’apparato, quindi

$$F_z \simeq \mu_z \frac{\partial}{\partial z} B_z = \mu \frac{\partial B_z}{\partial z} \cos \theta \quad (1.275)$$

dove θ è l’angolo fra μ e B . Quindi ogni atomo è sottoposto ad una forza, praticamente costante, nell’attraversare l’apparato e riceve un impulso verso l’alto o verso il basso a seconda a seconda che il suo momento magnetico sia parallelo o antiparallelo al campo. Se v è la velocità del fascio e L la lunghezza del dispositivo:

$$\Delta p_z = F_z \Delta t = F_z \frac{L}{v} = \mu \frac{\partial B_z}{\partial z} \frac{L}{v} \cos \theta \quad (1.276)$$

Una volta uscito dall’apparato l’atomo prosegue la sua corsa e colpisce lo schermo S , in punti diversi a seconda dell’angolo θ .

Le previsioni del risultato in meccanica classica e quantistica sono diametralmente opposte:

- a) In meccanica classica il momento magnetico ha un’orientazione casuale, quindi la densità di probabilità che abbia un angolo θ con il campo è, vista la simmetria attorno a z :

$$dP = \frac{1}{4\pi} d\Omega = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (1.277)$$

Questa distribuzione è massima per $\theta = \pi/2$, cioè per μ ortogonale al campo, e decresce allontanandosi da questo valore, quindi si deve osservare sullo schermo una immagine del fascio leggermente allargata, in virtù della deviazione (1.276), ma concentrata nel centro.

- b) In meccanica quantistica ci sono $2s + 1$ valori possibili **discreti** per L_z , dove s è definito da $L = s \cdot h/2\pi$, quindi $2s + 1$ deviazioni possibili; si devono vedere $2s + 1$ “macchie” *simmetriche* sullo schermo.

L’esperimento, effettuato su un fascio di atomi di argento, mostrò **2 macchie simmetriche, e niente in mezzo**: una clamorosa evidenza della discretizzazione delle direzioni. In più, dalla misura del gradiente di B e dalla separazione delle macchie è possibile dedurre il valore di μ , il valore trovato fu μ_B , cioè un magnetone di Bohr.

Come si vedrà nello studio della meccanica quantistica l’argento ha un momento angolare $1/2 \cdot \hbar$ dovuto all’elettrone più “esterno” e, quantisticamente, il fattore giromagnetico g che compare nella eq.(1.273) vale 2, quindi in questo esperimento viene misurata la quantizzazione del momento angolare intrinseco dell’elettrone, lo spin appunto.

A parte l’importantissima conferma della quantizzazione delle direzioni, l’interpretazione del risultato non era molto chiara. Innanzitutto notiamo che nella teoria “canonica” alla Bohr il momento angolare dovrebbe essere un multiplo *intero* di \hbar , quindi $2s + 1$ dovrebbe essere un numero dispari, si dovrebbero vedere cioè 3 macchie sullo schermo, corrispondenti ad un momento magnetico $\mu = 1 \times \mu_B$. Quindi sarebbe naturale, oggi, pensare che da questo esperimento si fosse dedotto il fatto che lo spin elettronico è $1/2 \times \hbar$, ma non fu così. Vi erano all’epoca due scuole di pensiero:

- a) Alcuni, come Sommerfeld, Landè ed Heisenberg, per spiegare l'effetto Zeeman e la struttura fine delle righe spettrali, avevano introdotto il concetto di numero quantico semintero, attribuendolo però agli elettroni del “core” atomico. In questa interpretazione era il core a contribuire al momento magnetico. Le regole elaborate, che non è il caso di presentare, prevedevano che per una struttura fine costituita da un doppietto si dovesse avere $s = 1/2$, siccome l'argento ha un doppietto di struttura fine, questo spiegava il fatto che $2s + 1 = 2$. Il fattore giromagnetico naturalmente doveva essere 2.
- b) Altri, sostanzialmente Bohr, i suoi collaboratori a Copenaghen e, almeno inizialmente, Pauli²⁶ sostenevano la necessità di avere numeri quantici interi, ma nei modelli atomici elaborati da questa scuola per l'effetto Zeeman alcune delle orbite erano vietate, per ragioni di stabilità, in particolare erano vietate quelle in cui il campo magnetico giaceva sull'orbita, quindi il momento angolare dell'orbita era perpendicolare al campo, il caso $L_z = 0$. Quindi anche per questa interpretazione dei tre valori possibili di L_z solo 2 erano permessi, e si dovevano osservare due macchie. Il fattore giromagnetico in questo caso era quello classico, cioè 1.

L'osservazione più importante comunque fu quella avanzata da Einstein ed Ehrenfest nel lavoro [Ehr21]: *come fa il momento magnetico ad “allinearsi” col campo?*

Ricordiamo che nella teoria di Bohr-Sommerfeld è assunta la validità della meccanica classica per la determinazione degli stati, mentre le transizioni, quantistiche, sono dovute all'interazione con la radiazione elettromagnetica.

Il fascio atomico usato da Stern e Gerlach era composto da atomi d'argento prodotti da una fornace a $1000^\circ C$, con una velocità media dell'ordine di $5 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$. L'apparato era lungo circa 3cm ed il gradiente di campo di 10^4 gauss/cm . Il tempo di attraversamento dell'apparato era quindi dell'ordine di 10^{-4} sec . All'uscita dal forno sicuramente la direzione del momento magnetico atomico è casuale, come fa ad allinearsi? Classicamente un momento magnetico in campo esterno precede attorno al campo, con una frequenza che, quantisticamente, è

$$\nu = \frac{\mu_B B}{h} \quad (1.278)$$

corrispondente alla quantizzazione di L_z . La precessione classica non è sufficiente: per avere due macchie distinte il dipolo magnetico si deve proprio allineare, cioè essere in uno stato quantico ben definito, o con proiezione 1 o con proiezione -1 rispetto all'asse z . Secondo la versione pre-meccanica quantistica la transizione fra uno stato allineato in una direzione qualunque ed uno stato allineato lungo z può avvenire solo per effetto radiativo. Per un dipolo magnetico è semplice calcolare un tempo caratteristico per questo “rilassamento” verso l'asse z . La potenza emessa da un dipolo magnetico oscillante, uguale ad un magnetone di Bohr, è

$$I = \frac{2}{3c^3} \ddot{\mu}^2 = \frac{2}{3c^3} \omega^4 \mu \quad |\mu| = \mu_B; \quad \omega = 2\pi\nu = \frac{\mu_B B}{\hbar}$$

L'energia in gioco è $\mu_B B$ quindi il tempo caratteristico, per un campo tipico di 10^4 gauss è

$$\tau = \frac{\mu_B B}{I} \sim 10^{11} \text{ sec}$$

molto più grande del tempo di passaggio, dell'ordine di 10^{-4} sec . Il possibile effetto della radiazione termica ambiente non modifica di molto la stima: il problema è che l'emissione

²⁶La posizione di Pauli è molto particolare: inizialmente era contrario all'introduzione di numeri seminteri per la buona ragione che, una volta accettata la frazione $1/2$, niente a priori ostava il comparire di frazioni diverse che avrebbero tolto qualunque significato al concetto di quantizzazione. Una volta accettato il fatto che effettivamente occorreva usare numeri seminteri per la descrizione dell'effetto Zeeman, dimostrò comunque la non validità del modello a core degli atomi ed elaborò, inventando il principio di esclusione, la prima assegnazione corretta dei numeri quantici, e quindi il primo modello atomico realistico.

di dipolo magnetico ha un tempo caratteristico estremamente lungo per frequenze di transizione come quelle in gioco. È quindi escluso che la transizione possa avvenire per via radiativa. Quindi come è possibile descrivere l'allineamento? La risposta, come si vedrà studiando il formalismo della meccanica quantistica, è che *non è possibile* descrivere in termini classici questo effetto, è il prototipo di una *misura quantistica*. L'apparato di Stern e Gerlach funge da apparato classico: la selezione delle orbite misura in effetti lo spin e provoca un "collasso della funzione d'onda" in un autostato di s_z , la componente dello spin lungo l'asse z . Questa terminologia diverrà più chiara in seguito, per ora ci basta osservare che, come osservato nel lavoro [Ehr21] l'esperimento di Stern e Gerlach richiede una qualche modifica fondamentale alla teoria di Bohr Sommerfeld.

1.18 Conferme e smentite del modello.

Il modello di Bohr e le regole di quantizzazione di Bohr Sommerfeld hanno avuto sicuramente il grande merito di offrire il primo schema interpretativo dei fenomeni atomici, ma era ben chiaro, ed esplicitamente dichiarato nei lavori dell'epoca, che questo schema doveva essere solo un primo passo verso l'elaborazione di una nuova meccanica. È quindi utile avere almeno un'idea sommaria delle questioni lasciate irrisolte da questa teoria.

L'enorme passo in avanti del modello è quello di avere introdotto il concetto di "stati stazionari", e collegato la frequenza delle righe spettrali alla *differenza* di energia fra gli stati, separando così la frequenza della luce dal periodo classico di oscillazione, o rotazione, del sistema: il lettore deve avere ben chiaro che questo è un completo allontanamento dalla teoria classica dell'irraggiamento, in cui la frequenza della luce emessa è direttamente connessa alla frequenza meccanica. L'introduzione di stati stazionari è chiaramente anche una rinuncia alle leggi della meccanica e dell'elettromagnetismo classico. Il sottile filo di collegamento che permette, a questo stadio, di fare della fisica microscopica è il postulato di quantizzazione ed il principio di corrispondenza. Il primo ci dà un criterio per stabilire quali sono gli stati stazionari di un sistema, il secondo ci permette di esprimere le grandezze osservate in termini quasi classici e, in alcuni casi, di fare delle previsioni. Forse l'aspetto più appariscente dell'ultima affermazione si ha proprio in relazione alle righe spettrali. Dall'analisi degli spettri discende che non tutte le transizioni fra due livelli energetici sono visibili. Ad esempio per spettri attribuibili a transizioni di un solo elettrone, come nei metalli alcalini, solo le transizioni corrispondenti a cambiamenti $\Delta k = \pm 1$ sono permesse, k è il numero quantico legato al momento angolare introdotto nel paragrafo 1.16: questo discende dallo studio semiclassico dell'ampiezza di transizione, un'oscillazione dipolare, fra gli stati in questione. Non ci addentriamo in questa analisi perchè l'assegnazione dei numeri quantici nella vecchia teoria dei quanti e nella meccanica quantistica è leggermente diversa, non vorremmo quindi suggerire idee sbagliate sulle regole di selezione, argomento che verrà trattato nel seguito del libro.

Questi principi base, cioè stati stazionari e principio di corrispondenza, vengono utilizzati tramite il principio adiabatico di Ehrenfest per l'indagine sistematica dei sistemi microscopici: se un sistema è ottenibile da un altro con una trasformazione adiabatica possiamo avere un'idea di come quantizzare il nuovo sistema a partire dal vecchio. In questo modo, ad esempio, Bohr propone i primi modelli atomici, in cui ogni elettrone è "aggiunto" ad un sistema di tipo idrogenoide. È da sottolineare che in questo modo si incominciano ad associare le proprietà chimiche degli elementi al numero di elettroni periferici del sistema, iniziando a spiegare la tavola periodica di Mendeleev. Il problema principale di questi modelli era spiegare come mai non tutti gli elettroni occupavano l'orbita di minore energia del sistema. La soluzione è dovuta a Pauli[Pau25, Pau45] che enuncia il principio di esclusione, questo sostanzialmente afferma che due elettroni non possono possedere gli stessi numeri quantici. Ai numeri quantici conosciuti, ricavati ad esempio dall'esame dell'atomo di idrogeno, Pauli aggiunge un nuovo numero quantico che può avere due soli valori, la cui origine, si scoprirà in seguito, è legata allo spin dell'elettrone.

Per quanto riguarda la descrizione degli spettri atomici, cioè almeno la corretta identificazione dei numeri quantici dei livelli energetici, la situazione si fa estremamente complessa. La ragione è ben descritta da Pauli nella lezione tenuta in occasione del conferimento del premio Nobel: da un lato non era chiaro come applicare la teoria a sistemi complessi come quelli atomici, per ragioni che esamineremo fra breve, dall'altro lo stesso modello meccanico usato, cariche in interazione eletrostatica, era insufficiente: mancava un elemento essenziale, lo spin dell'elettrone ed il connesso momento magnetico. I problemi principali erano due, collegati fra loro: l'effetto Zeeman e la struttura fine delle righe spettrali. In presenza di campo magnetico esterno si ha, come già visto in alcuni esempi elementari, una rimozione della degenerazione dei livelli atomici e, sperimentalmente, una divisione delle righe spettrali in componenti diverse. Questo è un effetto spiegato già da Lorentz per un oscillatore classico ed il lettore troverà una discussione del fenomeno, classico e quantistico, nel capitolo dedicato alla teoria perturbativa. Il punto che qui interessa mettere in luce è che classicamente ogni riga spettrale dovrebbe dividersi in un tripletto e a questa stessa conclusione si arriva nella teoria di Bohr Sommerfeld "canonica", cioè come l'abbiamo vista finora. Sperimentalmente invece si trova una varietà di casi, la suddivisione in multipletti diversi da tre è molto comune e prende il nome di "effetto Zeeman anomalo". Per spiegare questo tipo di suddivisione si è costretti a introdurre numeri quantici seminteri, estranei alla teoria di Bohr Sommerfeld: solo con la scoperta dello spin elettronico si è potuta capire l'origine di tali numeri quantici. Una situazione per certi versi analoga si presenta per le righe spettrali in assenza di campo esterno. Si è subito osservato che in realtà le righe spettrali hanno una struttura fine, con una separazione in frequenza dell'ordine di $\Delta\nu/\nu \sim 10^{-5}$. In effetti uno dei maggiori successi del modello di Bohr Sommerfeld era stata proprio la spiegazione della struttura fine delle righe dell'idrogeno, ottenuta da Sommerfeld calcolando la correzione relativistica alla quantizzazione vista nel paragrafo 1.16²⁷. Questo tipo di spiegazione però non funziona per gli altri atomi: anche in questo caso, come nell'effetto Zeeman, le righe si presentano in diversi tipi di multipletti, la cui molteplicità è legata in modo complicato al numero di sottolivelli Zeeman generati da un campo magnetico. In analogia al caso magnetico questi multipletti vengono imputati ad un momento magnetico degli elettroni più interni all'atomo, "core" elettronico, che provoca una sorta di effetto Zeeman "interno" sull'elettrone ottico. Anche in questo caso si è costretti a introdurre dei numeri quantici seminteri.

Anche da questo breve e sommario elenco dovrebbe essere chiaro che l'evoluzione della comprensione dello spettro atomico è piuttosto complicata e per darne conto occorrerebbe un intero capitolo, il lettore interessato alla nascita e allo sviluppo delle idee e dei modelli nati in questo periodo può trovare molto materiale interessante nelle opere [Mehra, Jammer].

Le difficoltà elencate finora sono in massima parte dovute alla non conoscenza dello spin elettronico, ci sono però altre difficoltà più intimamente connesse alla formulazione stessa del modello di Bohr. L'atomo di elio è l'atomo più semplice dopo quello di idrogeno. Dal punto di vista meccanico si tratta di un problema a tre corpi che ha tutti i problemi dell'analogo problema a tre corpi gravitazionale. Un noto teorema di Burns e Poincaré, vedi es. [Whitt] afferma la non esistenza di altri integrali primi, oltre all'energia ed al momento angolare, quindi il sistema sicuramente non è integrabile in senso canonico. Per fissare le condizioni di quantizzazione si ricorre allora alla teoria perturbativa, mutuata dalla teoria delle perturbazioni secolari in meccanica celeste. Sulla teoria perturbativa però incombe ancora un macigno: sempre Poincaré ha mostrato che la serie perturbativa è sicuramente divergente, quindi è abbastanza problematico fondare la teoria su queste basi. Sottolineiamo che il tipo di difficoltà di cui stiamo parlando è qualitativamente diverso dall'analogia difficoltà in meccanica celeste

- 1) In meccanica celeste la serie perturbativa non è convergente, ma, come giustamente

²⁷In seguito si capirà che l'accordo con i dati della teoria di Bohr Sommerfeld è abbastanza fortuito, mancando appunto il contributo dello spin elettronico.

sottolineato da Poincaré stesso, questo non significa sia inutile, come del resto dimostrano le eccellenti previsioni fatte usando questa tecnica: la serie, in pratica, è una serie asintotica, che benchè non convergente dà una buona approssimazione della soluzione²⁸. Il problema teorico in meccanica classica sorge quando si vogliono fare delle previsioni di tipo asintotico, ad esempio sulla stabilità a grandi tempi di un sistema, ad esempio il sistema solare.

- 2) Nella teoria di Bohr la questione è più delicata. Innanzitutto, prendendo ad esempio l'elio, l'interazione elettrone-elettrone non è affatto "piccola" in confronto all'interazione elettrone nucleo. In secondo luogo i periodi tipici di rivoluzione sono dell'ordine di $10^{-13} - 10^{-15}$ sec., quindi se si vuole parlare di livelli atomici "stabili" su tempi macroscopici si è automaticamente in un regime asintotico. Infine non è affatto ovvio che i moti multiperiodici necessari per poter definire la stessa quantizzazione esistano; il teorema di Poincaré afferma appunto che non c'è nessun dominio (aperto nello spazio delle fasi) in cui le orbite siano del tipo voluto. È notevole che questa problematica abbia avuto uno sviluppo moderno molto importante, almeno sul versante della dinamica classica: il teorema KAM (Kolmogorov, Arnold, Moser) dice che per piccole perturbazioni esistono ancora dei tori invarianti (che sono le strutture necessarie per scrivere le condizioni di quantizzazione), attorno ad un sistema integrabile, mentre per grandi perturbazioni, normalmente, si entra in un regime caotico, in cui ovviamente qualunque tentativo di scrivere una condizione di quantizzazione non ha molto senso. Quantisticamente il problema è rilevante perché la sua comprensione è alla base del delicato passaggio da regime quantistico a regime classico, che a tutt'oggi non è affatto chiaro.

Sottolineiamo quindi che il problema non è tanto quello di usare una serie asintotica per approssimare un risultato, quanto il fatto che non si sa se il risultato possa o no esistere.

In mancanza di alternative, ovviamente, la cosa migliore da fare è comunque usare la teoria perturbativa per studiare l'atomo (di elio) e confrontare i risultati con l'esperimento. Questo atomo presenta sperimentalmente due serie di spettri, tanto che all'inizio si pensava ci fossero due diversi tipi di elio, il *paraelio* e l'*ortoeleo*, che hanno, fra l'altro, strutture fini e livelli Zeeman diversi. Malgrado tutti gli sforzi fatti questo tipo di struttura restava sostanzialmente inspiegata nella vecchia teoria dei quanti, anche se si intuiva che dovesse corrispondere a due tipi diversi di orbite²⁹. Vari lavori di Kramers a Copenhagen e degli allievi di Sommerfeld a Monaco, fra cui citiamo Pauli e Heisenberg, etc. non avevano prodotto risultati ragionevoli. Il risultato finale che in qualche modo segna la fine della vecchia teoria dei quanti è un lavoro di Born e Heisenberg i quali non calcolano solamente, tramite la tecnica perturbativa, gli stati di bassa energia dell'atomo, calcolano invece anche le energie corrispondenti ad un elettrone vicino al nucleo ed un elettrone in un'orbita molto periferica, cioè stati molto eccitati del sistema: in questa zona, di "grandi numeri quantici" la teoria **deve** funzionare. Invece non funziona, i risultati sono in completo disaccordo con i dati sperimentali. Per rendere l'idea dello stato delle cose riportiamo la traduzione della conclusione del libro di Born[Born25], che è praticamente la "summa" delle conoscenze in materia attorno al 1924-1925:

Possiamo quindi concludere che l'applicazione sistematica dei principi della teoria dei quanti stabiliti nel Cap.2, cioè il calcolo del moto secondo le leggi della meccanica classica e la scelta degli stati stazionari a partire dai moti classici attraverso la determinazione delle variabili d'azione come multipli interi della costante di Planck conduce all'accordo con l'esperienza solo nei casi in

²⁸Il lettore interessato a questa questione troverà una discussione del problema nel capitolo dedicato alla serie perturbativa in meccanica quantistica.

²⁹Il paraelio corrisponde a due elettroni con spin totale nullo, l'ortoeleo invece ha spin totale uno: questo in meccanica quantistica influenza la simmetria del sistema.

cui si tratta del moto di un singolo elettrone; essa fallisce subito appena si passi alla considerazione del moto di ambedue gli elettroni nell'atomo di elio.

Questo non deve sorprendere perchè i principi usati non sono in realtà consistenti; da una parte le equazioni differenziali classiche per la descrizione dell'interazione di un atomo con la radiazione sono rimpiazzate da differenze finite, nella forma della condizione di Bohr sulle frequenze, dall'altra relazioni di tipo differenziale continuano ad essere usate nella trattazione dell'interazione di molti elettroni. Una completa e sistematica trasformazione della meccanica classica in una meccanica discontinua dell'atomo è lo scopo verso cui deve tendere una teoria quantistica.

Alle difficoltà dell'atomo di elio occorrerebbe aggiungere quelle con la molecola di idrogeno ionizzato, con la molecola di idrogeno, quelle relative all'effetto di un campo magnetico e di un campo elettrico simultanei sull'atomo di idrogeno etc. Crediamo comunque di aver dato un'idea, almeno vaga, delle problematiche. Per motivi di spazio e di opportunità didattica non ci soffermeremo ulteriormente sulla questione, ma, nel prossimo paragrafo, analizzeremo l'ultimo e decisivo passo verso la meccanica quantistica: la teoria della dispersione della luce.

1.19 Interazione luce materia.

Nei paragrafi precedenti abbiamo sommariamente discusso come le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld ed il principio di corrispondenza costituiscano uno schema interpretativo che, benchè incompleto, lascia comunque intravedere alcune delle caratteristiche che deve necessariamente possedere una dinamica microscopica consistente. Il passo decisivo per la costruzione della nuova meccanica, ed al tempo stesso "il canto del cigno" della vecchia teoria dei quanti, si ha nello studio del problema che aveva dato origine alle considerazioni di Planck e di Einstein: l'interazione luce-materia.

La limitazione più evidente della teoria, dal punto di vista sperimentale, è l'incapacità di predire in modo consistente e completo gli spettri atomici e la polarizzazione della radiazione nei "salti quantici". Le uniche affermazioni certe al riguardo sono le considerazioni di Einstein sui processi di emissione e assorbimento, ed in particolare l'introduzione dei coefficienti \mathcal{A} e \mathcal{B} che abbiamo visto³⁰ nel paragrafo 1.5. In particolare il coefficiente di emissione spontanea $\mathcal{A}_{u \rightarrow d}$ descrive la probabilità di decadimento al secondo per il decadimento $u \rightarrow d$ in un sistema atomico. Da questo coefficiente possono essere dedotti i coefficienti \mathcal{B} che descrivono l'emissione indotta e l'assorbimento, vedi paragrafo 1.5. Occorre quindi capire come questi coefficienti siano legati alla dinamica ed alla quantizzazione.

L'analogo classico dell'emissione spontanea è fornito dalla trattazione classica dell'irraggiamento di un oscillatore. Sappiamo che la potenza media irraggiata, in approssimazione di dipolo, da una carica accelerata è

$$I = \frac{2e^2}{3c^3} \mathbf{a}^2 \quad (1.279)$$

dove \mathbf{a} indica l'accelerazione. La (1.279) è importante anche perchè fa capire come la spiegazione quantistica dell'intensità I implica una comprensione dell'accelerazione \mathbf{a} , e quindi della dinamica del sistema.

Consideriamo un oscillatore armonico unidimensionale, con frequenza propria ν_0 ed ampiezza di oscillazione $|C|$. In questo caso si ha

$$\begin{aligned} x &= |C| \cos(2\pi\nu_0 t + \gamma) = \operatorname{Re}(Ce^{i2\pi\nu_0 t}) & \gamma &= \arg(C) \\ a &= -(2\pi\nu_0)^2 |C| \cos(2\pi\nu_0 t + \gamma) \end{aligned} \quad (1.280)$$

³⁰Usiamo qui la notazione \mathcal{A}, \mathcal{B} perchè useremo la lettera A per indicare un'altra quantità.

e quindi, usando per la media su un periodo il risultato $\overline{\cos^2(x)} = 1/2$:

$$I = \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\nu_0)^4 |C|^2 \quad (1.281)$$

In generale un sistema periodico, con frequenza ν_0 , ha un moto non armonico

$$x = \sum_{\tau} |C_{\tau}| \cos(2\pi\tau\nu_0 t + \gamma_{\tau}) = \operatorname{Re} \left(\sum_{\tau} C_{\tau} e^{2\pi\tau\nu_0 t} \right) \quad \tau = 1, 2, \dots \quad (1.282)$$

e l'oscillazione descritta dalla (1.282) dà luogo a radiazione emessa con frequenze date dalle armoniche del moto, $\nu = \nu_0\tau$:

$$I_{\nu} \equiv I_{\tau} = \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\nu)^4 |C_{\tau}|^2 = \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\tau\nu_0)^4 |C_{\tau}|^2 \quad (1.283)$$

Quantisticamente l'intensità della luce emessa in una transizione $n' \rightarrow n''$ è data dai coefficienti di Einstein

$$I_{n' \rightarrow n''} = \text{energia del fotone} \times \text{prob. di emissione} = h\nu_{n''}^{n'} \mathcal{A}_{n' \rightarrow n''} \quad (1.284)$$

dove

$$h\nu_{n''}^{n'} = E_{n'} - E_{n''} \quad (1.285)$$

è la frequenza associata alla transizione. Naturalmente si tratta ora di calcolare i coefficienti $\mathcal{A}_{n' \rightarrow n''}$.

Descriviamo le transizioni quantistiche in modo analogo a quelle classiche, usando delle “ampiezze” $A_{n''}^{n'}$ per caratterizzare la transizione tra uno stato n' ed uno stato n'' . Possiamo immaginare di associare un “oscillatore virtuale” ad ogni transizione, e questa è la motivazione originaria dell'introduzione di queste grandezze, ma è più ragionevole considerare queste ampiezze semplicemente come un modo per descrivere la transizione e scrivere

$$I_{n' \rightarrow n''} = \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\nu_{n''}^{n'})^4 |A_{n''}^{n'}|^2 \quad (1.286)$$

La (1.286) non dice molto per il momento, ma permette di capire a cosa bisogna applicare il principio di corrispondenza per stimare le intensità di radiazione. Il principio di corrispondenza afferma che per transizioni fra due stati n', n'' con $n', n'' \gg 1$ e $n' - n'' = \tau$ si deve riottenere la descrizione classica della transizione, corrispondente all'emissione dell'armonica τ . Per le frequenze si ha allora

$$\nu_{n''}^{n'} \sim \tau\nu_0 \quad (1.287)$$

quindi dobbiamo aspettarci

$$A_{n''}^{n'} \sim C_{\tau} \equiv C_{n' - n''} \quad (1.288)$$

La (1.288) in linea di principio ci permette di stimare le ampiezze dalla conoscenza del moto *classico* del sistema, dalla (1.282). Questo tipo di informazione è stata essenziale fin dalle prime applicazioni della vecchia teoria dei quanti, in effetti dei vincoli sulle componenti classiche del moto, C_{τ} , possono venire tradotte, almeno ipoteticamente, ad analoghi vincoli sulle ampiezze quantistiche. L'esempio più semplice è proprio l'oscillatore armonico. In un moto armonico è presente solo un'armonica, quella con $\tau = 1$, quindi la (1.288), estesa come vincolo a tutte le transizioni, afferma che sono possibili solo le transizioni in cui il numero quantico n cambia di uno. Questo tipo di regole di selezione, nel caso di più gradi di libertà, dà luogo, ad esempio, alla regola $\Delta k = \pm 1$ di cui si è parlato al paragrafo precedente. Ci sono due problemi da affrontare:

- a) Capire se la identificazione delle ampiezze $A_{n''}^{n'}$ come variabili è significativa o è solo una parametrizzazione dell'intensità di emissione. Il limite semiclassico (1.288) sembra indicare che le $A_{n''}^{n'}$, abbiano un significato, essendo legate alle coordinate del sistema via la relazione (1.280).
- b) Supponendo che le $A_{n''}^{n'}$ abbiano un significato, come è possibile calcolarle al di là del limite semiclassico (1.288)? È chiaro che la soluzione di questo problema significherà calcolare le coordinate del sistema in modo “quantistico” e quindi formulare una nuova meccanica.

1.19.1 Diffusione della luce e legge di dispersione.

Per illustrare il punto a) del paragrafo precedente studiamo più in dettaglio l'interazione luce-materia.

In approssimazione di dipolo, sufficiente per i nostri scopi, l'interazione luce-materia ha luogo perché il campo elettrico della radiazione induce un'oscillazione sulle cariche elementari, gli elettroni. Questa oscillazione, a sua volta, produce un'onda elettromagnetica. La radiazione viene assorbita da questi “oscillatori elementari” e viene riemessa dando luogo ad una diffusione della luce incidente. Le proprietà di diffusione di una data sostanza cambiano al variare della lunghezza d'onda della luce incidente: è il fenomeno noto come *dispersione*. Consideriamo per fissare le idee un gas. Il campo elettrico dell'onda elettromagnetica induce una polarizzazione macroscopica $\mathbf{P}(t)$ che, in un gas, è data da:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{d} = N\alpha\mathbf{E} \quad (1.289)$$

Dove N è il numero di atomi per cm^3 , α la polarizzabilità atomica, cioè $\mathbf{d} = \alpha\mathbf{E}$ è il dipolo indotto dal campo esterno \mathbf{E} . Tutta l'informazione sull'interazione luce-atomo è contenuta in α , in particolare la struttura delle righe spettrali.

Sperimentalmente è noto che una buona descrizione della variazione di α con la frequenza è data da

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (1.290)$$

ν_i sono le frequenze di risonanza del sistema, cioè le frequenze dello spettro. La relazione (1.290) è verificata nelle regioni non coincidenti con le frequenze di risonanza. La spiegazione classica della (1.290), all'interno della teoria degli elettroni di Lorentz, è abbastanza naturale. Consideriamo per semplicità il caso unidimensionale, sia x lo spostamento dell'elettrone, E il campo elettrico incidente, diretto anch'esso lungo l'asse x . Consideriamo la componente del campo a frequenza ν

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \equiv \text{Re } e^{-i\omega t} \quad \omega = 2\pi\nu \quad (1.291)$$

Per piccole oscillazioni

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E = \frac{e}{m} E_0 \text{Re } e^{-i\omega t} \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad (1.292)$$

ν_0 indica la frequenza propria dell'oscillatore, una delle frequenze ν_i nella (1.290). γ è il coefficiente di smorzamento dell'oscillazione: supponiamo per semplicità che sia dovuto solo alla reazione di frenamento per emissione di radiazione, vedi eq.(1.279). In questo caso è noto che

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{c^3} \quad (1.293)$$

La relazione (1.293) è già stata sfruttata nell'analisi dell'assorbimento di un oscillatore nella teoria del corpo nero, per una dimostrazione si veda il paragrafo 1.C, eq.(1.406). La

soluzione “a regime” della (1.291) è immediata³¹

$$x = \frac{e}{m} E_0 \operatorname{Re} \left[\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} e^{-i\omega t} \right] \quad (1.294)$$

Il dipolo del sistema è ex . Lontano dalle risonanze il termine in γ è trascurabile e si ha

$$d = ex = \alpha E \quad \alpha = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (1.295)$$

Quindi la (1.290) è interpretata dicendo che ci sono f_i elettroni effettivi per grado di oscillazione, modernamente i fattori f_i prendono il nome di “forza di oscillatore”.

i coefficienti f_i sono direttamente collegati all’intensità delle linee spettrali. Consideriamo infatti l’energia assorbita al secondo da un oscillatore, uguale al lavoro effettuato sull’oscillatore dal campo esterno. Dalla (1.294):

$$v = \dot{x} = \frac{e}{m} E_0 \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} [-\omega(\omega_0^2 - \omega^2) \sin(\omega t) + \omega^2\gamma \cos(\omega t)]$$

quindi, usando $\overline{\cos^2(x)} = \frac{1}{2}$, $\overline{\cos(x)\sin(x)} = 0$:

$$\mathcal{L}_\nu^{(1)} = \overline{eEv} = \frac{e^2}{2m} E_0^2 \frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (1.296)$$

L’onda elettromagnetica non è in generale perfettamente monocromatica ma è una somma di campi a diverse frequenze

$$E = \int \frac{d\omega}{2\pi} E_\nu e^{-i\omega t}$$

il campo E_0 che compare nelle formule precedenti è la componente a frequenza ν . Assumendo che la radiazione abbia una distribuzione spettrale larga rispetto alla “larghezza di riga” γ , l’assorbimento è dato dall’integrale della (1.296) in cui E_0 si può supporre costante. L’integrale è dominato dalla zona in cui $\omega \sim \omega_0$, quindi, scrivendo $(\omega_0^2 - \omega^2) \simeq (\omega_0 - \omega)2\omega_0$:

$$\mathcal{L}_\nu^{(1)} = \overline{eEv} = \frac{e^2}{2m} E_0^2 \frac{\omega_0^2\gamma}{4\omega_0^2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \frac{1}{8} \frac{e^2}{m} E_0^2 \quad (1.297)$$

Per una radiazione isotropa, come supporremo,

$$I = \frac{1}{4\pi} \overline{\mathbf{E}^2} = \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2} = \frac{3}{4\pi} \overline{E_0^2 \cos^2(\omega t)} = \frac{3}{8\pi} E_0^2 \quad (1.298)$$

Quindi, per la componente a frequenza ν e per f_i oscillatori effettivi:

$$\mathcal{L}_\nu^{(1)} = \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{m} I_\nu \quad \Rightarrow \quad \mathcal{L}_\nu = \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{m} f_i I_\nu \quad (1.299)$$

La grandezza \mathcal{L}_ν è l’energia assorbita al secondo dal sistema atomico, quindi direttamente misurabile.

Il punto da chiarire è come la teoria dei quanti descrive il fenomeno della dispersione. Consideriamo un atomo in un dato stato.

Per sistemi quantistici l’energia assorbita al secondo dalla radiazione in un processo $n'' \rightarrow n'$ è descritta dal coefficiente di Einstein $B_{n'' \rightarrow n'}$. Supponendo per semplicità che tutti i pesi statistici in gioco siano 1:

$$\mathcal{L}_\nu = \text{prob. di assorbimento} \times \text{energia di un fotone} = (B_{n'' \rightarrow n'} I_\nu) \times (h\nu_{n''}^{n'})$$

³¹A regime significa dopo che è passato un transiente in cui la soluzione dell’equazione omogenea proporzionale a $\sim e^{-\gamma t/2}$ diventa trascurabile.

e utilizzando le relazioni di Einstein:

$$\mathcal{L}_\nu = (h\nu_{n''}^{n'}) \mathcal{B}_{n' \rightarrow n''} I_\nu = \frac{c^3}{8\pi h(\nu_{n''}^{n'})^3} \mathcal{A}_{n' \rightarrow n''} (h\nu_{n''}^{n'}) = \frac{c^3}{8\pi (\nu_{n''}^{n'})^2} \mathcal{A}_{n' \rightarrow n''} \quad (1.300)$$

La cosa più semplice è identificare la formula di assorbimento classica con l'energia assorbita quantisticamente nelle transizioni indotte da fotoni[Ladenburg]. Se identifichiamo l'espressione classica (1.299) con quella quantistica (1.300) abbiamo

$$\mathcal{A}_{n' \rightarrow n''} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2}{mc^3} (\nu_{n''}^{n'})^2 f_i \quad (1.301)$$

Notiamo che la combinazione che moltiplica f_i nella (1.301) è esattamente l'analogo della “larghezza” γ introdotta classicamente. Ora noi sappiamo esprimere i coefficienti di Einstein tramite le “ampiezze” $A_{n''}^{n'}$ e quindi possiamo collegare queste ultime direttamente alla formula di dispersione e quindi ai dati sperimentali. Dalla (1.284) e dalla (1.286) segue

$$\mathcal{A}_{n' \rightarrow n''} = \frac{16\pi^4}{3} \frac{e^2}{hc^3} (\nu_{n''}^{n'})^3 |A_{n''}^{n'}|^2$$

e quindi

$$f_i = \frac{2m\pi^2}{h} \nu_{n''}^{n'} |A_{n''}^{n'}|^2 \quad (1.302)$$

e per la relazione di dispersione, relativa alla costanti di polarizzazione nello stato n' :

$$\alpha_{n'} = \frac{e^2}{2h} \sum_{n''} \frac{|A_{n''}^{n'}|^2 \nu_{n''}^{n'}}{(\nu_{n''}^{n'})^2 - \nu^2} \quad (1.303)$$

Il punto interessante è che la (1.303) **non può essere vera**. Il motivo è che non soddisfa al principio di corrispondenza, infatti se $n', n'' \gg 1$ e $h \rightarrow 0$ la (1.303) non può avere un limite classico, perché $A_{n''}^{n'}$ dovrebbe tendere ad un'ampiezza classica ed il fattore $1/h$ rende divergente l'espressione. C'è anche un altro motivo, che dà la chiave per la modifica della (1.303) in un'espressione corretta. Le quantità $A_{n''}^{n'}$, benché ancora non sappiamo come calcolarle, descrivono un'ampiezza di oscillazione per un oscillatore in assenza di campo, infatti α è calcolata all'ordine più basso in E_0 , ma classicamente il dipolo indotto **non dipende** dall'ampiezza di oscillazione imperturbata, come si vede molto chiaramente dalla (1.294).

La soluzione del paradosso si trova nella formulazione di Kramers della relazione di dispersione e si basa sul fatto che quantisticamente in presenza della radiazione incidente esistono **due tipi** di processi che possono dar luogo alla polarizzazione

- a) L'atomo assorbe un fotone a passo dallo stato n' allo stato n'' , con $E_{n''} > E_{n'}$ quindi riemette un fotone passando dallo stato n'' allo stato n' .
- b) L'atomo *emette un fotone per emissione indotta* passando ad uno stato n'' con $E_{n''} < E_{n'}$, dopodiché assorbe un fotone e ritorna allo stato di partenza.

Il processo di emissione indotta, come abbiamo già fatto notare nella discussione sui coefficienti di Einstein è proprio la cosa che caratterizza l'interazione quantistica con la radiazione dall'interazione classica.

Notiamo che sia nel processo a) che in quello b) non è detto che l'atomo nello stato finale si trovi di nuovo nello stato di partenza, potrebbe risultare in un altro stato, questo significa, per la conservazione dell'energia, che il fotone diffuso ha energia, cioè frequenza, diversa da quella iniziale; è il fenomeno della diffusione Raman, scoperto proprio proprio nello stesso periodo. Nella formula classica (1.290) non c'è traccia di questo effetto, mentre quantisticamente è un effetto previsto. Nel seguito comunque, per semplicità, ci limiteremo al caso in cui non si abbia cambiamento di frequenza.

Il processo di emissione indotta è molto peculiare: l'atomo emettendo un fotone *aumenta* l'energia della radiazione, mentre il processo di assorbimento la fa diminuire: solo quest'ultimo è quello previsto classicamente. Si ha allora una sorta di “assorbimento negativo” e la proposta di Kramers è appunto quella di modificare la (1.303) nella forma

$$\alpha_{n'} = \frac{e^2}{2h} \left\{ \sum_{n'', E_{n'} > E_{n''}} \frac{\left| A_{n''}^{n'} \right|^2 \nu_{n''}^{n'}}{(\nu_{n''}^{n'})^2 - \nu^2} - \sum_{n'', E_{n'} < E_{n''}} \frac{\left| A_{n''}^{n'} \right|^2 \nu_{n''}^{n'}}{(\nu_{n''}^{n'})^2 - \nu^2} \right\} \quad (1.304)$$

In termini di coefficienti f_i :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \left\{ \sum_{i, ass.} \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} - \sum_{i, em.} \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \right\} \quad (1.305)$$

Le abbreviazioni *ass.*, *em.* stanno per assorbimento ed emissione.

1.19.2 Relazione di Thomas e Kuhn.

I coefficienti f_i soddisfano un'importante regola di somma, stabilità da Kuhn e Thomas[Thomas, Kuhn]. Consideriamo un'onda elettromagnetica a frequenza ν molto più grande di tutte le frequenze proprie del sistema. In questo regime gli elettroni possono essere considerati come elettroni liberi. Per un elettrone libero l'energia irraggiata, e quindi persa dalla radiazione incidente, si scrive facilmente. L'equazione del moto è $ma = eE$ quindi, usando la (1.279):

$$I = \frac{2e^2}{3c^3} a^2 = \frac{2e^4}{3m^2 c^3} \overline{E^2} = \frac{e^4}{3m^2 c^3} E_0^2 \quad (1.306)$$

Al solito il campo elettrico è stato scritto nella forma $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$.

D'altronde sempre la (1.279) si può riscrivere nella forma

$$I = \frac{2}{3c^3} d^2 \quad (1.307)$$

dove d è il dipolo elettrico del sistema. Per $\nu \gg \nu_i$ si ha, dalla

$$\alpha \rightarrow -\frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu^2} \left\{ \sum_{i, ass.} f_i - \sum_{i, em.} f_i \right\} \equiv -\frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu^2} \sum_i' f_i$$

quindi

$$d = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \ddot{d} = \frac{e^2}{m} \left(\sum_i' f_i \right) E$$

e per la perdita di energia

$$I = \frac{2}{3c^3} \frac{e^4}{m^2} \left(\sum_i' f_i \right)^2 \frac{E_0^2}{2} = \frac{1}{3c^3} \frac{e^4}{m^2} \left(\sum_i' f_i \right)^2 E_0^2$$

Supponendo per semplicità che ci sia un solo elettrone irraggiante per atomo dal confronto con la (1.306) si deve allora avere la relazione:

$$\left\{ \sum_{i, ass.} f_i - \sum_{i, em.} f_i \right\} = 1 \quad (1.308)$$

ovvero, in termini delle ampiezze $A_{n''}^{n'}$:

$$\boxed{\frac{2m\pi^2}{h} \left\{ \sum_{n'', E_{n'} > E_{n''}} \left| A_{n''}^{n'} \right|^2 \nu_{n''}^{n'} - \sum_{n'', E_{n'} < E_{n''}} \left| A_{n''}^{n'} \right|^2 \nu_{n'}^{n''} \right\} = 1} \quad (1.309)$$

1.19.3 Principio di corrispondenza.

Per completare l'analisi dell'interazione luce-materia nell'ambito della vecchia teoria dei quanti possiamo fare vedere esplicitamente che la formula di dispersione di Kramers e la relazione di somma di Thomas e Kuhn si possono inferire dal principio di corrispondenza, in una versione più sofisticata, formulata essenzialmente da Born[Born24].

Il principio di corrispondenza asserisce che la frequenza relativa ad una transizione che avviene fra stati con grandi numeri quantici deve essere approssimata da un'armonica della frequenza classica del moto. Consideriamo per fissare le idee un moto periodico in cui si è operata la quantizzazione con la regola $J = nh$. L'energia in generale è una funzione di J ed il principio di Bohr per le frequenze di transizione si scrive

$$\nu_{n,n-\tau} = \frac{E(nh) - E((n-\tau)h)}{h} \simeq \tau \frac{dE(n)}{dn} = \frac{1}{h} \tau \frac{dE_{cl}(J)}{dJ} \quad (1.310)$$

Ricordiamo che $\frac{dE_{cl}(J)}{dJ}$ è proprio la frequenza classica del moto riferita ad una variabile di azione J , quindi la (1.310) esprime correttamente il principio di corrispondenza.

L'ipotesi di Born è quella di estendere il tipo di relazione (1.310) a qualunque quantità che si riferisca ad uno stato stazionario, e quindi dipendente solo da n :

$$\boxed{\tau \frac{d\Phi(n)}{dn} \leftrightarrow \Phi(n) - \Phi(n-\tau) \quad \text{ovvero} \quad \frac{1}{h} (\Phi(n) - \Phi(n-\tau)) \leftrightarrow \tau \frac{d\Phi(J)}{dJ}} \quad (1.311)$$

Si tratta cioè di *discretizzare* le derivate.

Una immediata generalizzazione, che ci servirà in seguito, è la "quantizzazione" di quantità che si riferiscono in modo più complicato allo stato. Consideriamo la frequenza di transizione classica corrispondente alla armonica τ -esima

$$\nu_{cl}(n, \tau) = \tau \frac{dE_{cl}(J)}{dJ}$$

si ha, sempre sfruttando la (1.310):

$$\tau \frac{\nu_{cl}(n, \tau)}{dn} = \tau \frac{d}{dn} \left[\frac{1}{h} \tau \frac{dE}{dn} \right]$$

cioè la *derivata seconda* della grandezza E , vale a dire, sempre per discretizzazione

$$\tau \frac{d\nu_{cl}(n, \tau)}{dn} \leftrightarrow \frac{1}{h} [(E(n+\tau) - E(n)) - (E(n) - E(n-\tau))] = \nu_{n+\tau, n} - \nu_{n, n-\tau}$$

che generalizzeremo nella forma

$$\tau \frac{d\Phi_{cl}(n, \tau)}{dn} = \Phi(n+\tau, n) - \Phi(n, n-\tau) \quad (1.312)$$

Consideriamo ora un sistema atomico, che schematizziamo come un sistema semplicemente periodico, interagente con un'onda elettromagnetica esterna. L'Hamiltoniana del sistema è scrivibile, in approssimazione di dipolo, nella forma

$$H = H_0 - d \cdot E \quad E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (1.313)$$

In assenza di interazione si hanno coordinate canoniche w^0, J^0 ed il dipolo, genericamente, ha un'espressione del tipo

$$d_0 = e \frac{1}{2} \sum_{\tau} C_{\tau} e^{i 2 \pi w^0 \tau} \quad d \text{ reale} \Rightarrow C_{-\tau} = C_{\tau}^* \quad (1.314)$$

La normalizzazione usata per scrivere la (1.314) è la stessa usata classicamente nelle equazioni (1.280) e (1.282). Tenendo conto della perturbazione dovuta al campo esterno il dipolo subisce un cambiamento, scrivibile, al primo ordine perturbativo in E_0 nella forma

$$d = d_0 + d_1 \quad d_1 \propto E_0$$

d_1 è il dipolo indotto nel sistema può essere facilmente calcolato per mezzo della teoria perturbativa classica:

$$d_1(\nu) = \frac{e^2 E_0}{2} \cos(2\pi\nu t) \sum_{\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau \nu_0}{(\nu_0 \tau)^2 - \nu^2} \quad (1.315)$$

il lettore può trovare una dimostrazione del risultato (1.315) nell'appendice 1.G. La (1.315) dice che la polarizzazione classica è

$$\alpha = \frac{e^2}{2} \sum_{\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau \nu_0}{(\nu_0 \tau)^2 - \nu^2} \quad (1.316)$$

L'argomento della derivata nell'espressione (1.316) si riferisce ad una transizione $n \rightarrow n + \tau$ e $\nu_0 \tau$ è l'armonica τ -esima della frequenza fondamentale, quindi quantisticamente va interpretato come

$$\frac{|C_{\tau}|^2 \tau \nu_0}{(\nu_0 \tau)^2 - \nu^2} \leftrightarrow \frac{|A(n + \tau, n)|^2 \nu_{n+\tau,n}}{\nu_{n+\tau,n}^2 - \nu^2} \quad (1.317)$$

Dove A è il corrispettivo quantistico dell'ampiezza classica C . Applicando ora la regola di corrispondenza (1.311) si ottiene

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{2h} \sum_{\tau>0} \left\{ \frac{|A(n + \tau, n)|^2 \nu_{n+\tau,n}}{\nu_{n+\tau,n}^2 - \nu^2} - \frac{|A(n, n - \tau)|^2 \nu_{n,n-\tau}}{\nu_{n,n-\tau}^2 - \nu^2} \right\}} \quad (1.318)$$

che coincide, a parte le notazioni leggermente diverse, con la relazione di Kramers (1.304).

1.20 La transizione alla meccanica quantistica.

Dai paragrafi precedenti dovrebbe ormai risultare chiaro che il problema centrale è il calcolo delle ampiezze di transizione $A(n + \alpha, n)$ analoghe alle ampiezze classiche C_{α} . È questo il problema affrontato e risolto da Heisenberg nel fondamentale lavoro [Heis25].

Consideriamo per semplicità un sistema periodico, unidimensionale, ad esempio un oscillatore anarmonico. Classicamente le grandezze C_{α} sono definite dalla soluzione delle equazioni del moto:

$$\ddot{x} = f(x) \quad (1.319)$$

dove $f(x)$ è, ad esempio, un polinomio in x . La soluzione classica ha la forma

$$x = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} C_{\alpha} e^{i 2 \pi \alpha \nu t} \quad (1.320)$$

La notazione è identica a quella usata nella (1.314), ora indichiamo con ν le frequenze esatte del sistema. Usiamo α, β, \dots come interi al posto di τ per evitare confusioni tipografiche con il tempo t . Classicamente $\alpha \nu$ è la frequenza che corrisponde al salto quantico

$n \rightarrow n + \alpha$, quindi scriviamola $\nu_{cl}(n, \alpha)$. A questa frequenza corrisponde una frequenza *quantistica*, tramite la regola di Bohr, $\nu(n, \alpha)$. L'idea usata nei paragrafi precedenti è di fare corrispondere a C_α una “ampiezza quantistica” $A(n, n - \alpha)$ e quindi scrivere, quantisticamente

$$q(t) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} A(n, n - \alpha) e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} \equiv \sum_{\alpha} q(n, n - \alpha) e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} \quad (1.321)$$

Questo è molto ragionevole dal punto di vista fisico: le quantità osservate, via ad esempio la relazione di dispersione, sono le quantità $A(n, n - \alpha)$ ed è quindi giusto concentrare la nostra attenzione su queste quantità. Un sistema come l'oscillatore anarmonico è periodico, quindi nel linguaggio classico è integrabile ed ha solo stati stazionari. Limitiamoci a questo tipo di sistemi per semplicità. In questo caso qualunque dipendenza temporale, per **qualunque osservabile** deve corrispondere a transizioni fra stati stazionari, cioè la più generale dipendenza temporale è proprio della forma (1.321):

$$Q(t) = \sum_{\alpha} B(n, n - \alpha) e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} \quad (1.322)$$

possiamo quindi dire che qualunque osservabile deve essere rappresentabile da coefficienti del tipo $B(n, n - \alpha)$.

Torniamo ora al problema di determinare i coefficienti $A(n, n - \alpha)$ per la variabile q . In linea di principio basta sostituire l'espressione (1.321) nella (1.319), riscritta per q , ed avere delle equazioni per A . Ma c'è un grosso problema. Se, ad esempio, $f(x) = x^2$ cosa si sostituisce al posto di q^2 ? Qual'è cioè la regola per costruire i “coefficienti” B per q^2 se si conoscono quelli, A , per q ? Consideriamo proprio il caso $f(x) = x^2$. Si avrà

$$q^2 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} B(n, n - \alpha) e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} \equiv \sum_{\alpha} [q^2](n, n - \alpha) e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} \quad (1.323)$$

NOTA: attenzione a non confondere $[q^2](n, n - \alpha)$ che indica il rappresentante della quantità q^2 con l'espressione $(q(n, n - \alpha))^2$ che è il quadrato del numero $q(n, n - \alpha)$.

Qui si coglie un primo punto importante: se si deve soddisfare un'equazione come la (1.319) si avranno relazioni del tipo

$$A(n, n - \alpha) \sim B(n, n - \alpha)$$

il che significa che non solo il modulo, ma anche la **fase** dei coefficienti $A(n, n - \alpha)$ è importante, perchè naturalmente si deve avere uguaglianza anche in fase. Questo ci aiuta a capire la situazione. La fase dei coefficienti si comporta come la dipendenza temporale. Ora per le frequenze classiche si ha

$$\nu_{cl}(n, \alpha) + \nu_{cl}(n, \beta) = \nu_{cl}(n, \alpha + \beta) \quad (1.324)$$

trattandosi di armoniche. Quantisticamente invece la legge di Bohr sulle frequenze, o se vogliamo il principio di combinazione di Ritz, ci dice che deve valere

$$\nu(n, n - \beta) = \nu(n, n - \alpha) + \nu(n - \alpha, n - \beta) \quad \forall \alpha \quad (1.325)$$

Classicamente è chiaro come costruire x^2 , basta fare il prodotto di due serie di Fourier, che sono serie di potenze,

$$x^2 = \frac{1}{4} \sum_{\beta} \sum_{\alpha} C_{\alpha} C_{\beta - \alpha} e^{i2\pi\nu\beta t} = \frac{1}{4} \sum_{\beta} \sum_{\alpha} C_{\alpha} C_{\beta - \alpha} e^{i2\pi\nu_{cl}(n,n-\beta)t}$$

Cioè classicamente la β -sima componente di Fourier è

$$(x^2)_\beta = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} C_\alpha C_{\beta-\alpha} e^{i2\pi\nu_{cl}(n,n-\beta)t} \quad (1.326)$$

che è ovviamente compatibile con la legge di composizione (1.324) per le frequenze:

$$e^{i2\pi t\nu_{cl}(n,\alpha)} e^{i2\pi t\nu_{cl}(n,\beta-\alpha)} = e^{i2\pi t(\nu_{cl}(n,\alpha)+\nu_{cl}(n,\beta-\alpha))} = e^{i2\pi t\nu_{cl}(n,\beta)}$$

La legge di composizione quantistica (1.325) invece, scritta per le fasi, diventa

$$e^{i2\pi\nu(n,n-\beta)t} = e^{i2\pi t(\nu(n,n-\alpha)+\nu(n-\alpha,n-\beta))} = e^{i2\pi t\nu(n,n-\alpha)} e^{i2\pi t\nu(n-\alpha,n-\beta)} \quad (1.327)$$

Visto che le fasi dei coefficienti $A(n, n - \alpha)$ devono combinarsi come le fasi temporali esplicite deve allora valere, quantisticamente

$$[q^2](n, n - \beta) = \sum_{\alpha} q(n, n - \alpha)q(n - \alpha, n - \beta) \quad (1.328)$$

Ponendo $n = i, n - \alpha = k, n - \beta = j$ il lettore riconoscerà nella (1.328) la legge di moltiplicazione di due matrici:

$$(q^2)_{ij} = \sum_k q_{ik}q_{kj} \quad (1.329)$$

Notiamo anche che la relazione di Bohr fra frequenze di transizione e livelli atomici dà: $\nu(n, n - \alpha) = -\nu(n - \alpha, n)$, quindi per le fasi si ha

$$e^{i2\pi\nu(n,n-\alpha)t} = e^{-i2\pi\nu(n-\alpha,n)t} = [e^{i2\pi\nu(n-\alpha,n)t}]^*$$

Imponendo di nuovo che le quantità $A(n, n - \alpha)$ si trasformino come le fasi temporali

$$A(n, n - \alpha) = [A(n - \alpha, n)]^* \quad (1.330)$$

che sostituisce la relazione classica $C_\alpha = C_{-\alpha}^*$.

È chiaro che rappresentare una coordinata classica con un oggetto che non soddisfa ad un'algebra commutativa, una matrice, è una cosa piuttosto lontana dalla intuizione classica ma questo punto verrà discussso più ampiamente nel resto del libro. Diamo ora per buona la prescrizione (1.329) e la sua ovvia generalizzazione a potenze superiori, in linea di principio possiamo ora sostituire nella (1.319) e ottenere un'equazione per le grandezze $q(n, n - \alpha)$. Ma resta un problema: nella vecchia teoria fra le infinite soluzioni classiche dell'equazione differenziale (1.319) ne venivano selezionate alcune tramite la scelta delle costanti del moto, o meglio degli invarianti adiabatici J . Cosa prende il posto di questa procedura?

Nel caso in esame la condizione di Bohr-Sommerfeld si può riscrivere nella forma

$$J = nh = \oint pdq = \int_0^{1/\nu} dt m \dot{x}^2 \quad (1.331)$$

Dalla (1.320) si ha

$$\dot{x} = i\pi \sum_{\alpha} (\alpha\nu) C_{\alpha} e^{i2\pi\alpha\nu}$$

e quindi, effettuando l'integrale che compare nella (1.331)

$$nh = m\pi^2 \sum_{\alpha} (\alpha\nu)^2 C_{\alpha} C_{-\alpha} \frac{1}{\nu} = m\pi^2 \sum_{\alpha} \alpha(\alpha\nu) |C_{\alpha}|^2 = 2m\pi^2 \sum_{\alpha > 0} \alpha(\alpha\nu) |C_{\alpha}|^2 \quad (1.332)$$

Per tradurre questa relazione in un’affermazione “quantistica”, usiamo la procedura di Born vista nel paragrafo precedente, operando una derivata rispetto ad n :

$$h = 2m\pi^2 \sum_{\alpha>0} \alpha \frac{d}{dn} [|C_\alpha|^2(\alpha\nu)] \quad (1.333)$$

Questa espressione ha esattamente la forma che abbiamo già visto nell’analisi della formula di Kramers, quindi possiamo scrivere immediatamente la trascrizione tramite la procedura di Born:

$$h = 2m\pi^2 \sum_{\alpha>0} [|A(n+\alpha, n)|^2 \nu(n+\alpha, n) - |A(n-\alpha, n)|^2 \nu(n, n-\alpha)] \quad (1.334)$$

ma questa è esattamente la relazione di Thomas e Kuhn (1.309), che *deve* essere soddisfatta come regola di somma. Quindi da un lato abbiamo verificato che la (1.309) discende direttamente dal principio di corrispondenza esteso nella maniera di Born, dall’altra abbiamo trovato un vincolo che sostituisce la relazione semiclassica (1.331). Notiamo che, usando la relazione $\nu(n, n-\alpha) = -\nu(n-\alpha, n)$, la (1.334) può essere scritta più semplicemente nella forma di una serie non vincolata:

$$h = 2m\pi^2 \sum_{\alpha} |A(n+\alpha, n)|^2 \nu(n+\alpha, n) \quad (1.335)$$

A questo punto il problema è ben definito. Nel lavoro[Heis25] Heisenberg sfrutta questa relazione e le equazioni del moto per risolvere il problema dell’oscillatore armonico³² e dà una trattazione perturbativa di quello anarmonico. In breve tempo Born e Jordan[BoJo25] riconoscono nel formalismo di Heisenberg la struttura di algebra delle matrici e fanno vedere che la relazione (1.334) corrisponde alla regola di commutazione

$$[q, p] = i \frac{h}{2\pi} \quad (1.336)$$

Dalla relazione (1.321) segue

$$p = m\dot{q} = i\pi \sum_{\alpha} A(n, n-\alpha) \nu(n, n-\alpha) e^{i2\pi\nu(n, n-\alpha)t} \equiv \sum_{\alpha} [p](n, n-\alpha) e^{i2\pi\nu(n, n-\alpha)t} \quad (1.337)$$

La regola di moltiplicazione (1.328) impone

$$\begin{aligned} \{qp\}(n, n-\beta) &= \sum_{\alpha} q(n, n-\alpha)p(n-\alpha, n-\beta) = \frac{im\pi}{2} \sum_{\alpha} A(n, n-\alpha)A(n-\alpha, n-\beta)\nu(n-\alpha, n-\beta) \\ \{pq\}(n, n-\beta) &= \sum_{\alpha} p(n, n-\alpha)q(n-\alpha, n-\beta) = \frac{im\pi}{2} \sum_{\alpha} A(n, n-\alpha)\nu(n, n-\alpha)A(n-\alpha, n-\beta) \end{aligned}$$

Il termine “diagonale”, $\beta = 0$, delle relazioni precedenti dà:

$$\begin{aligned} \{qp - pq\}(n, n) &= \frac{im\pi}{2} \sum_{\alpha} (|A(n, n-\alpha)|^2 \nu(n-\alpha, n) - |A(n-\alpha, n)|^2 \nu(n, n-\alpha)) \\ &= im\pi \sum_{\alpha} |A(n+\alpha, n)|^2 \nu(n+\alpha, n) \end{aligned} \quad (1.338)$$

Nell’ultimo passaggio abbiamo cambiato l’indice di somma $\alpha \rightarrow -\alpha$. Usando la (1.335) si ha

$$\{qp - pq\}(n, n) = im\pi \cdot \frac{h}{2m\pi^2} = i \frac{h}{2\pi} \quad (1.339)$$

³²Il lettore è invitato a leggere almeno per sommi capi il lavoro in questione. Alcune parti, quelli relative allo sviluppo perturbativo, saranno riviste nel capitolo sulla teoria perturbativa.

che è esattamente il termine diagonale della (1.336). Nell'articolo[BoJo25] si fa vedere che i termini non diagonali sono nulli.

Subito dopo in un famoso articolo Born, Heisenberg e Jordan[BoHeJo25] forniscono diverse applicazioni del formalismo e sviluppano la teoria perturbativa. A brevissima distanza compare una formulazione completamente diversa della teoria, quella di Schrödinger, che verrà trattata più diffusamente nel testo principale del libro. In pochi mesi, fra il 1925 e il 1926, si ha la transizione dalla vecchia alla nuova meccanica.

Breve nota bibliografica.

Alla fine del capitolo si trova un breve elenco delle opere e degli articoli citati nel testo e nelle appendici. Abbiamo cercato, quando possibile, di fornire l'indicazione di versioni in lingua italiana o inglese degli articoli originali.

Fra i testi citati vogliamo qui segnalare i libri di M. Born[Born32] e quello di S. Tomonaga[Tomonaga], dove il lettore può trovare un'esposizione molto chiara, tra le altre cose, degli argomenti trattati in questo capitolo.

Per il lettore che voglia approfondire la parte storica consigliamo i testi di J. Mehra e H. Rechenberg[Mehra], di M. Jammer[Jammer] e di A. Pais[Pais1, Pais2]. In questi testi, fra l'altro, il lettore può trovare un'ampia bibliografia.

Gli articoli di Einstein citati nel testo si possono reperire tradotti in inglese nei “Collected Papers”[Einstein]. Alcuni articoli tradotti in italiano si possono trovare, ad esempio, in[Einstein2].

Appendici e Complementi

1.A Termodinamica del corpo nero.

Consideriamo alcuni semplici aspetti termodinamici della radiazione di corpo nero. Il lettore che voglia approfondire l'argomento può consultare il testo di Planck[Pla-H.R.].

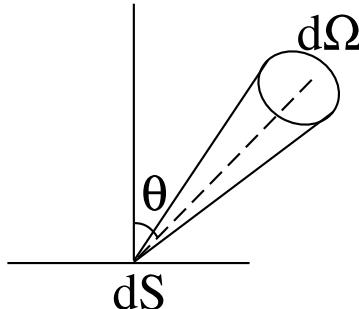
Consideriamo un corpo a temperatura T in equilibrio termico con la radiazione. Una situazione di questo tipo può essere idealizzata come una cavità con pareti riflettenti³³.

Dall'elettromagnetismo sappiamo che possiamo definire una densità di energia, u , ed una densità di impulso, $g = u/c$. In termini del vettore di Poynting S , si ha $g = S/c^2$.

È allora immediato calcolare la quantità di energia che arriva al secondo su una superficie dS , da un angolo solido $d\Omega$ in direzione θ , in un tempo dt (vedi figura), e la quantità di impulso, sempre nella direzione θ :

$$\delta E = u \frac{d\Omega}{4\pi} [cdtdS \cos \theta] \quad (1.340a)$$

$$\delta P = \frac{u}{c} \frac{d\Omega}{4\pi} [cdtdS \cos \theta] \quad (1.340b)$$



Nella cavità la radiazione è isotropa, cioè u non dipende da θ . Dalla (1.340b) si può calcolare la pressione di radiazione: in una riflessione su una parete l'impulso trasferito in direzione ortogonale alla parete è $2\delta P \cos \theta$ quindi per la pressione si ha:

$$p = \int \frac{2\delta P \cos \theta}{dtdS} = \int 2u \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^2 \theta = \frac{u}{3} \quad (1.341)$$

l'integrale è stato fatto sull'angolo azimutale, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, e sulla parte interna alla cavità, $0 \leq \theta \leq \pi/2$. D'ora in poi indicheremo questo tipo di integrale con la notazione

$$\int_< d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta$$

Teorema di Kirchhoff. La densità di energia u dipende dalla temperatura. La sua composizione spettrale è definita come l'energia per unità di volume con frequenza compresa nell'intervallo $\nu, \nu + \delta\nu$, e indicata con $u_\nu(\nu, T)\delta\nu$. In termini della funzione $u_\nu(\nu, T)$ si ha:

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu \equiv \int_0^\infty u_\nu d\nu \quad (1.342)$$

³³Per pareti perfettamente riflettenti la radiazione riflessa ha la stessa frequenza della radiazione incidente e quindi non si potrebbe raggiungere l'equilibrio termodinamico a partire da una situazione generica. Possiamo pensare di aggiungere un "granello di polvere" che assorbendo e riammettendo radiazione catalizzi il processo di equilibrio: è lo stesso procedimento che si utilizza quando si tratta un gas perfetto in una scatola con pareti lisce. Il granello di polvere chiaramente non ha influenza sulle funzioni termodinamiche.

Il primo risultato importante, dovuto a Kirkhoff, è che la funzione $u_\nu(\nu, T)$ **non dipende dal tipo di cavità**. Supponiamo infatti di avere due cavità, A, B se la funzione non è uguale, allora una delle due, ad esempio A , ha, in un certo intervallo di frequenza, una densità di energia maggiore: $u_A(\nu, T) > u_B(\nu, T)$. Consideriamo ora una fibra ottica di sezione S che lasci passare solo l'intervallo di frequenza in questione e connetta le due cavità. I flussi di energia da A verso B e viceversa, in un tempo dt , sono, dalla (1.340a):

$$\Phi_{A \rightarrow B} = \int_{<} u_A(\nu, T) \frac{d\Omega}{4\pi} [cdtS \cos \theta] \quad \Phi_{B \rightarrow A} = \int_{<} u_B(\nu, T) \frac{d\Omega}{4\pi} [cdtS \cos \theta]$$

Nelle ipotesi fatte $\Phi_{A \rightarrow B} > \Phi_{B \rightarrow A}$.

Si ha quindi un flusso di energia da A a B : la seconda cavità allora aumenta la sua temperatura in modo da equilibrare il flusso. La differenza di temperatura ottenuta si può utilizzare in una macchina termica funzionante fino a portare B alla temperatura originaria. In questo modo si sarebbe ottenuto lavoro a partire da una sola sorgente, A , senza altri cambiamenti, e ciò contraddice il secondo principio della termodinamica, quindi deve essere $u_A(\nu, T) = u_B(\nu, T)$.

Definizione di corpo nero. Consideriamo ora un qualunque corpo a temperatura T , e supponiamo che emetta radiazione in modo dipendente soltanto dalla temperatura³⁴. Chiamiamo $J(\nu, \theta)$ l'energia emessa al secondo per intervallo di frequenza e di superficie nell'angolo solido $d\Omega$:

$$\frac{\delta W_{em}}{d\Omega d\nu} = J(\nu, \theta) dS \quad (1.343)$$

Il coefficiente J si chiama coefficiente di emissione³⁵. Questo stesso corpo, sottoposto a irragiamento, può assorbire una certa percentuale della radiazione incidente. Se $I_\nu(\theta)$ è la densità spettrale della radiazione incidente per unità di angolo solido, ragionando come nella (1.340a) si ha che l'energia al secondo incidente dall'angolo solido $d\Omega$ sull'unità di superficie è

$$\frac{\delta W_{inc}}{d\nu dS} = c I_\nu \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (1.344)$$

di questa una frazione $A(\nu, \theta)$ sarà assorbita. Il coefficiente A si chiama coefficiente di assorbimento.

I coefficienti J, A dipendono dal corpo chiaramente. Supponiamo per semplicità che il corpo non sia fluorescente, e che tutta la radiazione incidente venga assorbita o riflessa. In questa situazione all'equilibrio termico per ogni angolo solido e per ogni intervallo di frequenza si deve avere un bilanciamento fra energia assorbita e energia riemessa. All'equilibrio termico la radiazione ambiente è u_ν , isotropa, quindi si deve avere

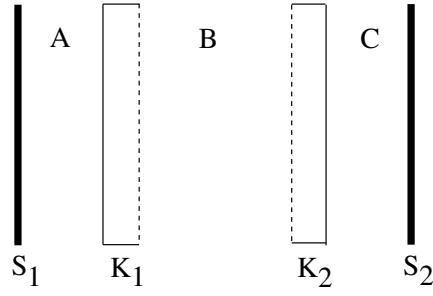
$$J(\nu, \theta) = A(\nu, \theta) \cdot \frac{c}{4\pi} u_\nu \cos \theta \quad \frac{J(\nu, \theta)}{A(\nu, \theta)} = \frac{c}{4\pi} u_\nu \cos \theta \quad (1.345)$$

cioè il rapporto fra il coefficiente di emissione e quello di assorbimento è *universale*, non dipende dal corpo ma solo dalla densità spettrale della radiazione all'equilibrio termico, $u_\nu(T)$. Questo è il contenuto di un secondo *teorema di Kirchhoff* (1859). Si definisce **corpo nero** un corpo che assorbe tutte le frequenze, in cui cioè $A = 1$. u_ν è quindi direttamente connessa al coefficiente di emissione di un corpo nero.

³⁴Il caso più semplice è quello in cui il corpo non cambia durante l'emissione, ma possono anche avvenire reazioni chimiche, purché la temperatura sia l'unico parametro di regolazione.

³⁵Spesso si usa la notazione $J = K \cos \theta$.

È istruttivo presentare una deduzione elementare della (1.345), che sostanzialmente la prima dimostrazione di Kirchhoff. Consideriamo una situazione come quella illustrata in figura. S_1, S_2 sono due specchi perfettamente riflettenti. K_1, K_2 sono due corpi trasparenti a tutte le frequenze eccetto quelle comprese nell'intervallo $(\nu, \nu + d\nu)$. Possono emettere o assorbire luce in questo intervallo di frequenza attraverso le superfici tratteggiate in figura.



I poteri emissivi ed assorbenti sono (e, a) e (E, A) rispettivamente. Siano $I_L^{(A)}, I_R^{(A)}$ le intensità luminose, nell'intervallo considerato in frequenza, che si propagano verso sinistra e verso destra nella regione A . Grandezze analoghe siano definite nelle regioni B, C .

All'equilibrio deve essere $I_L^{(A)} = I_R^{(A)}$ e l'intensità verso sinistra in A è quella non assorbita proveniente dalla regione B , cioè $I_L^{(A)} = I_L^{(B)}(1 - a)$. Lo stesso ragionamento vale nella regione C , si hanno dunque le relazioni

$$\begin{cases} I_L^{(A)} = I_R^{(A)} \\ I_L^{(A)} = I_L^{(B)}(1 - a) \end{cases} \quad \begin{cases} I_L^{(C)} = I_R^{(C)} \\ I_R^{(C)} = I_R^{(B)}(1 - A) \end{cases}$$

Nella zona B il corpo K_1 emette radiazione verso destra e quello K_2 verso sinistra, inoltre è presente la radiazione proveniente dalle zone A, C :

$$\begin{cases} I_R^{(B)} = e + I_R^{(A)} = e + I_L^{(B)}(1 - a) \\ I_R^{(B)} = E + I_L^{(C)} = E + I_R^{(B)}(1 - A) \end{cases}$$

All'equilibrio i corpi devono emettere la stessa quantità di energia che assorbono, quindi

$$e = aI_L^{(B)} \quad E = AI_R^{(B)}$$

Sostituendo nelle relazioni precedenti si ottiene

$$\frac{e}{a} = \frac{E}{A}$$

che esprime appunto l'universalità del rapporto e/a .

L'energia totale emessa dall'unità di superficie di un corpo nero al secondo, è

$$W = \int_0^\infty d\nu \int_{<} d\Omega J(\nu, \theta) = \int_{<} d\Omega \frac{c}{4\pi} u \cos \theta = \frac{c}{4} u \quad (1.346)$$

Sperimentalmente Stefan, nel 1879, ha trovato che (*legge di Stefan*)

$$W = \sigma T^4 \quad (1.347)$$

Il valore attuale di σ è

$$\sigma = 5.670400(40) \times 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{sec cm}^2 \text{K}^4} = 5.670400(40) \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Questa legge è stata dedotta teoricamente da Boltzmann (1884) ed è quindi nota come *legge di Stefan-Boltzmann*, la costante σ si chiama costante di Stefan-Boltzmann, e, come vedremo, è deducibile da altre costanti fondamentali.

Il secondo principio della termodinamica, cioè l'esistenza dell'entropia, applicato alla radiazione, si scrive

$$TdS = dU + pdV$$

$U = uV$ è l'energia interna. Utilizzando l'equazione di stato (1.341) e ricordando che u è una funzione solo di T :

$$dS = \frac{1}{T}(Vdu + udV) + \frac{1}{T} \frac{u}{3} dV = \frac{V}{T} du + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV = \frac{V}{T} u'(T) dT + \frac{4}{3} u dV$$

Imponendo che dS sia un differenziale esatto:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} u' \right) = \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{u}{T} \right) \Rightarrow \frac{1}{3} \frac{u'}{T} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2} = 0$$

da cui, imponendo $u(0) = 0$:

$$u = aT^4 \quad (1.348)$$

Dalla (1.346) segue

$$\sigma = \frac{c}{4} a \quad \Rightarrow \quad a = \frac{4}{c} \sigma \quad (1.349)$$

Sostituendo nella definizione di S :

$$dS = \frac{4}{3} aT^3 + 4aT^2 V dT \Rightarrow S = \frac{4}{3} aT^3 V \quad (1.350)$$

La (1.350) esprime il fatto, probabilmente noto al lettore, che in un'espansione adiabatica la temperatura decresce come $V^{-1/3}$, cioè con le dimensioni lineari del sistema, fatto questo, ad esempio, all'origine del "raffreddamento" della radiazione fossile dell'universo.

Il secondo principio della termodinamica implica anche un importante risultato sulla distribuzione spettrale $u_\nu(\nu, T)$, la legge di Wien (1893).

1.A.1 Legge di Wien.

Legge di Wien: La forma generale della funzione $u_\nu(\nu, T)$ è data da

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f \left(\frac{\nu}{T} \right) \quad (1.351)$$

In questo capitolo daremo tre diverse dimostrazioni di questa legge, ognuna metterà in luce aspetti diversi del problema. La prima dimostrazione è quella classica di Wien, vedi ref.[Pla-H.R.].

Consideriamo una cavità a temperatura T , con pareti perfettamente riflettenti, e supponiamo di comprimerle lentamente, con velocità V_P una delle pareti, di area A . Per velocità V_P infinitesime questa compressione è adiabatica, perché non c'è scambio di calore, e reversibile³⁶.

Consideriamo un singolo raggio di luce che incide sulla parete mobile con un angolo θ . Nel processo di riflessione avvengono due fenomeni: la frequenza della luce cambia per effetto Doppler e l'energia del raggio cambia. Possiamo pensare alla luce riflessa come proveniente da una sorgente virtuale posta al di là della parete, se la sorgente reale è a distanza x dalla parete la distanza fra la sorgente virtuale e quella reale è $2x$, quindi al muoversi della parete la velocità è $2dx/dt = 2V_P$ e l'effetto Doppler al primo ordine fornisce per la frequenza della luce riflessa

$$\nu' = \nu \left(1 + 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) \quad (1.352)$$

Una dimostrazione alternativa si può ottenere passando al sistema di riferimento solidale alla parete. In questo sistema la luce riflessa e quella incidente hanno la stessa frequenza. Effettuando la trasformazione di coordinate dal laboratorio al sistema mobile e viceversa, prima e dopo la riflessione si riottiene il risultato (1.352).

³⁶Non tutte le trasformazioni lente sono necessariamente reversibili, in questo caso è abbastanza ovvio che la trasformazione può essere pensata avvenire attraverso stati di equilibrio, la forza esterna che spinge la parete è in equilibrio con la pressione di radiazione all'interno della cavità. Una dimostrazione formale di questo fatto si può trovare nel testo di Planck, noi verificheremo la cosa a posteriori.

Consideriamo ora l'energia di un singolo raggio. La quantità di energia che incide da un angolo θ con frequenza ν sull'area A in un tempo dt è

$$I(\nu, \theta) d\nu dt = u_\nu \frac{d\Omega}{4\pi} [A c dt \cos \theta] d\nu \quad (1.353)$$

Quindi $Id\nu$ è l'energia al secondo che incide sulla parete e corrispondentemente $Id\nu/c$ è l'impulso. Per la conservazione dell'energia, l'energia riflessa sarà data da quella incidente più il lavoro della forza esterna. La forza corrispondente ad una trasformazione quasi-statica è la stessa della forza di equilibrio (si pensi ad una compressione lenta di un gas, la forza è pA dove p è la pressione di equilibrio). Come abbiamo visto nel calcolo della pressione di radiazione l'impulso incidente $Id\nu/c$, in condizioni di equilibrio, dà luogo ad una variazione di impulso al secondo, cioè ad una forza

$$F = 2 \frac{Id\nu}{c} \cos \theta$$

ed un corrispondente lavoro $L = FV_P dt$. Quindi l'energia riflessa in un tempo dt in seguito all'incidenza del raggio (1.353) è

$$I(\nu, \theta) d\nu dt + 2 \frac{Id\nu}{c} \cos \theta V_P dt = I(\nu, \theta) d\nu \left(1 + 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) dt \quad (1.354)$$

In una trasformazione adiabatica si ha perciò un travaso di energia fra le diverse componenti spettrali della radiazione. Quello che vogliamo scrivere è appunto il bilancio energetico del processo, calcolare cioè il cambiamento dell'energia della componente spettrale ν , $\delta(u_\nu V) d\nu$.

Tutta l'energia che incide sulla parete viene rimossa, a causa dell'effetto Doppler, dalla componente in esame, si ha cioè una perdita:

$$\Phi_- = \int_{<} I(\nu, \theta) dt \quad (1.355)$$

dove al solito l'integrale è fatto per raggi incidenti, quindi $\theta \leq \pi/2$.

Si ha poi un guadagno dovuto al travaso da modi di energia diversa, sempre per effetto Doppler. Consideriamo una incidenza ad angolo θ (che non ha niente a che fare con l'angolo di incidenza considerato prima, qui θ è un angolo generico su cui integreremo). Le frequenze che dopo riflessione diventano ν sono date, al primo ordine in V_P/c dalla relazione inversa alla (1.352)

$$\nu_1 = \nu \left(1 - 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) \quad (1.356)$$

Il guadagno in energia in questo processo si legge direttamente dalla (1.354)

$$\Phi_+ = \int_{<} I(\nu_1, \theta) d\nu_1 \left(1 + 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) dt \simeq \int_{<} I(\nu_1, \theta) d\nu dt \quad (1.357)$$

Abbiamo sfruttato il fatto che al primo ordine in V_p

$$d\nu_1 \left(1 + 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) = d\nu \left(1 - 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) \left(1 + 2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \right) \simeq d\nu$$

Sviluppando in serie di Taylor

$$I(\nu_1, \theta) \simeq I(\nu, \theta) + \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \left(-2 \frac{V_P}{c} \cos \theta \nu \right) \frac{d\Omega}{4\pi} [A c dt \cos \theta]$$

Usando

$$\int_{<} \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^2 \theta = \frac{1}{6}$$

si ha allora

$$\Phi_+ = \Phi_- - \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \frac{1}{3} [AV_P dt] d\nu = \Phi_- + \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \nu \frac{1}{3} dV d\nu \quad (1.358)$$

$dV = -[AV_P dt]$ è la variazione di volume, il segno meno è dovuto al fatto che stiamo considerando una compressione.

Quindi la variazione di densità spettrale di energia è

$$\delta(u_\nu V) = \frac{1}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \nu \delta V \Rightarrow \frac{\partial u_\nu V}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \nu \Rightarrow V \frac{\partial u_\nu}{\partial V} = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - u \quad (1.359)$$

La (1.359) è lineare in δV , quindi in δt , cioè cambiando il segno del tempo l'effetto cambia segno, si ha quindi in effetti un processo reversibile. La (1.359) è una equazione differenziale per u intesa come funzione di ν e V . È immediato verificare che la posizione

$$u_\nu(\nu, V) = \nu^3 f_1(\nu^3 V)$$

fornisce la soluzione. In una trasformazione adiabatica reversibile, vedi (1.350), $VT^3 = \text{cost.}$, quindi al posto di V possiamo sostituire T^{-3} ed ottenere infine

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T) \quad (1.360)$$

cioè la legge di Wien (1.351).

Particelle a massa nulla. Come probabilmente il lettore già sà, uno dei principali risultati che otterremo nello studio della meccanica quantistica è la descrizione della radiazione elettromagnetica attraverso particelle a massa nulla, i fotoni, con energia data da $E = h\nu$ ed impulso $p = E/c = h\nu/c$. In vista di questo risultato facciamo vedere come la legge di Wien si possa ottenere in modo elementare con un procedimento noto dallo studio delle trasformazioni adiabatiche di un gas perfetto.

NOTA. Il lettore intenda la trattazione seguente come una trattazione puramente euristica dell'argomento. I fotoni *non sono trattabili* come particelle statisticamente indipendenti nel senso della statistica di Boltzman. Il motivo per cui i risultati seguenti danno il risultato corretto è che in realtà tutte le relazioni sono basate sulle proprietà della densità di energia, il numero di fotoni è una quantità puramente ausiliaria definita fra qualche riga.

Consideriamo un gas di particelle a massa nulla. Sia $n(E)dE$ il numero di particelle per unità di volume con energia compresa fra E e $E + dE$. Supponiamo la distribuzione isotropa, come è ovvio. In questo linguaggio la densità di energia e la densità spettrale sono date da

$$u = \int dE n(E) E = \int dE u(E) \quad u(E) = E n(E) \quad (1.361)$$

Il lettore esperto avrà notato che assumere l'esistenza di una funzione $n(E)dE$ per il numero di particelle è un'ipotesi piuttosto azzardata, nel senso che in generale il numero di particelle per unità di volume dipende anche dal numero totale di particelle, ad esempio. Nei calcoli seguenti l'unica grandezza che entrerà in gioco è $u(E)$, la densità di energia, quindi si può considerare $n(E)$ come una variabile ausiliaria, in effetti $n(E) = U(E)/E$ per definizione. Cominceremo in seguito cosa succede per un gas composto da particelle diverse dai fotoni.

Con un procedimento ben noto dallo studio di un gas perfetto, il numero di urti di particelle provenienti da un angolo θ su un'area dA è

$$\mathcal{N}(E, \theta) dEdt = n(E) dE \frac{d\Omega}{4\pi} [dAc dt \cos \theta]$$

Per urto elastico contro una parete si ha un trasferimento di impulso $2\frac{E}{c} \cos \theta$ e quindi si ha una pressione

$$p = \int dE \int_{<} n(E) dE \frac{d\Omega}{4\pi} c \cos \theta \cdot 2\frac{E}{c} \cos \theta = \frac{u}{3} \quad (1.362)$$

Quindi questo gas soddisfa alla stessa equazione di stato della radiazione.

Passiamo ora alla legge di Wien. L'urto elastico contro una parete riflettente mobile porta ad un cambiamento di energia

$$E' = E \left(1 + \frac{2V_P}{c} \cos \theta \right) \quad (1.363)$$

Basta ragionare come per la radiazione: nel sistema di quiete della parete l'energia nell'urto resta invariata, effettuando la trasformazione di Lorentz segue la (1.363).

L'energia dei fotoni "persi" è, come nel calcolo precedente:

$$\Phi_- = \int_{<} \mathcal{N}(E, \theta) dt dE \cdot E \quad (1.364)$$

I fotoni che, dopo riflessione, hanno energia E provengono da energie:

$$E_1 = E \left(1 - \frac{2V_P}{c} \cos \theta \right)$$

Quindi il guadagno di energia è, usando la (1.364):

$$\Phi_+ = \int_{<} \mathcal{N}(E_1, \theta) dt dE_1 \cdot E_1 \cdot \left(1 + \frac{2V_P}{c} \cos \theta \right) \quad (1.365)$$

Di nuovo $dE_1(1 + \frac{2V_P}{c} \cos \theta) = dE$ e quindi

$$\Phi_+ = \int_{<} \mathcal{N}(E_1, \theta) dt dE \cdot E_1 \quad (1.366)$$

Usando ora la definizione $u(E) = n(E)E$ si ricava di nuovo la (1.359):

$$\delta(uV) = \frac{1}{3} E \frac{\partial u}{\partial E} E \delta V \quad \Rightarrow \quad u(E, T) = E^3 f(E/T) \quad (1.367)$$

Quindi la legge di Wien è consistente con un gas di particelle a massa nulla di energia proporzionale alla frequenza.

Torniamo ora al punto segnalato all'inizio del paragrafo. Per particelle materiali la densità spettrale dipende anche dalla densità di materia, in generale, quindi conclusioni analoghe alla (1.367) non sono ottenibili. Un caso in cui ciò si può fare è quando il numero di particelle è semplicemente un fattore moltiplicativo per tutte le quantità, in altre parole è come ragionare con una sola particella moltiplicando alla fine per N , numero di particelle, i risultati per quantità estensive. Questo è vero nell'ipotesi di indipendenza statistica, cioè nel caso della statistica di Maxwell-Boltzmann. Come il lettore saprà per gas quantistici degeneri di Bose o Fermi non valgono relazioni del tipo $U(N, T) = NU(1, T)$ per l'energia, si hanno quindi delle correlazioni fra le varie particelle. Questo discorso apparirà più chiaro quando si studierà la meccanica quantistica di particelle identiche.

Consideriamo comunque per esercizio il caso di particelle con massa, non relativistiche per semplicità. Il numero di urti è, in ogni caso

$$\mathcal{N}(E, \theta) dEdt = n(E) dE \frac{d\Omega}{4\pi} [dAvdt \cos \theta] \quad E = \frac{mv^2}{2} \quad (1.368)$$

Il trasferimento di impulso in un urto è $2mv \cos \theta$ e si ricava facilmente per la pressione

$$p = \int n dE \frac{d\Omega}{4\pi} 2mv^2 \cos^2 \theta = \frac{2}{3} u = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (1.369)$$

che è l'usuale relazione fra energia e pressione per un gas perfetto. Nel caso di Boltzmann si può andare un po' oltre. Sappiamo che la distribuzione deve risultare:

$$d^3v e^{-E/kT} \Rightarrow E^{1/2} dE e^{-E/kT} \Rightarrow u(E) dE \sim E^{3/2} e^{-E/kT} dE$$

Consideriamo di nuovo una compressione adiabatica reversibile. In un urto elastico contro la parete mobile si ha una variazione di energia

$$E' = E + 2mvV_P \cos \theta \quad (1.370)$$

e questo meccanismo fornisce il meccanismo di bilanciamento fra le varie componenti spettrali $u(E)$, come nel caso radiativo. La "perdita" di energia negli urti è, usando la (1.368)

$$\Phi_- = \int_{<} E \cdot n(E) dE \frac{d\Omega}{4\pi} [dAvdt \cos \theta] \quad (1.371)$$

Per il calcolo del guadagno notiamo che dalla (1.370) segue che le particelle che dopo l'urto hanno energia E' devono avere, prima dell'urto, una energia

$$E_1 = E - 2mvV_P \cos \theta = E \left(1 - \frac{2mv}{E} V_P \cos \theta \right) \quad (1.372)$$

Segue

$$v_1 = \sqrt{\frac{2E_1}{m}} \simeq v \left(1 - \frac{mv}{E} V_P \cos \theta \right) \quad (1.373a)$$

$$dE_1 = dE \left(1 - \frac{mv}{E} V_P \cos \theta \right) \quad (1.373b)$$

$$E'_1 = E \simeq E_1 \left(1 + \frac{2mv}{E} V_P \cos \theta \right) \quad (1.373c)$$

Il guadagno di energia è

$$\Phi_+ = \int_{<} E'_1 \cdot n(E_1) dE_1 \frac{d\Omega}{4\pi} [dAv_1 dt \cos \theta] \quad (1.374)$$

ed usando le (1.373)

$$\Phi_+ = \int_{<} (E_1 \cdot n(E_1)) dE \frac{d\Omega}{4\pi} [dAvdt \cos \theta] \quad (1.375)$$

Lo sviluppo di Taylor di $u(E)$ in questo caso dà

$$u(E_1) = E_1 \cdot n(E_1) \simeq u(E) + \frac{\partial u}{\partial E} (-2mvV_P \cos \theta)$$

e quindi per il bilancio energetico si ha

$$\delta(uV) = \frac{1}{3} mv^2 \frac{\partial u}{\partial E} dV = \frac{2}{3} E \frac{\partial u}{\partial E} dV$$

e l'equazione differenziale

$$V \frac{\partial u}{\partial V} = \frac{2}{3} E \frac{\partial u}{\partial E} - u \quad (1.376)$$

Supponendo che u dipenda solo da E, V la soluzione della (1.376) è

$$u(E) = E^{3/2} f_1(VE^{3/2})$$

In una trasformazione adiabatica $TV^{2/3} = \text{cost.}$, come il lettore ricorderà dalla teoria elementare dei gas perfetti, quindi al posto di V si può sostituire $T^{-3/2}$ ed ottenere

$$u(E) = E^{3/2} f(E/T) \quad (1.377)$$

che è il risultato aspettato.

1.A.2 Entropia e spettro.

Consideriamo una cavità riflettente ideale. Per riflessione la luce non cambia frequenza, quindi, in assenza del “granello di polvere” introdotto all’inizio del capitolo, non si hanno processi di termalizzazione. Continuiamo a supporre una radiazione omogenea ed isotropa, in modo che l’unico parametro macroscopico che descrive il sistema è la densità spettrale \tilde{u}_ν . Dalla meccanica statistica sappiamo che in ogni caso è possibile definire una entropia, anche per stati di non equilibrio, tramite la formula di Boltzmann, $S = k \log W$, dove ora W rappresenta il numero di microstati corrispondenti alla realizzazione dello stato macroscopico, non di equilibrio. Per ogni intervallo di frequenza avremo allora una corrispondente entropia. L’omogeneità del sistema implica sempre che questa entropia è una quantità estensiva, quindi in termini della variabile intensiva \tilde{u}_ν si potrà scrivere:

$$S = V \int_0^\infty s_\nu(\tilde{u}_\nu, \nu) d\nu \quad (1.378)$$

La distribuzione di equilibrio termico, per questo sistema, quindi con data energia totale U , corrisponderà alla situazione di massima entropia:

$$\text{massimo}(S) \quad U \text{ fisso}$$

Il punto di massimo deve essere perciò invariante rispetto a cambiamenti di \tilde{u} , a fissa energia totale. Introducendo il vincolo con un moltiplicatore di Lagrange:

$$\int_0^\infty \left[\frac{\partial s_\nu}{\partial \tilde{u}_\nu} \delta \tilde{u}_\nu - \lambda \delta \tilde{u}_\nu \right] d\nu = 0 \quad (1.379)$$

La distribuzione di equilibrio, $\tilde{u}_\nu = u_\nu$ deve soddisfare la (1.379) per ogni valore di δu_ν , deve quindi essere

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \lambda \quad (1.380)$$

cioè all’equilibrio la derivata della densità di entropia rispetto alla densità di energia deve essere indipendente dalla frequenza. Per determinare questa costante, consideriamo una piccola variazione di temperatura, reversibile, del sistema. In questo processo la distribuzione di equilibrio subirà una variazione, Δu_ν . La corrispondente variazione di entropia è

$$\Delta S = V \int_0^\infty [s_\nu(u_\nu + \Delta u_\nu, \nu) - s_\nu(u_\nu, \nu)] d\nu \simeq V \int_0^\infty \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \Delta u_\nu d\nu$$

Usando il fatto che la derivata è costante nella frequenza

$$\Delta S = V \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \int_0^\infty \Delta u_\nu d\nu = \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \Delta U \quad (1.381)$$

Per questa trasformazione isocora il secondo principio della termodinamica si scrive $T dS = dU$, quindi la (1.380) implica

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T}$$

(1.382)

Notiamo che è possibile formalmente definire una “temperatura” per qualunque distribuzione spettrale, questa dipenderà in generale dalla frequenza:

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T_\nu}$$

Si ha equilibrio termico, cioè una radiazione di corpo nero, quando tutte le temperature T_ν sono uguali. È l’analogo del fatto che sistemi diversi, qui le varie bande in frequenza, all’equilibrio termico hanno la stessa temperatura.

1.B Fluttuazioni classiche del campo di radiazione.

La fluttuazione dell'energia in un intervallo di frequenza $\delta\nu$ è data dalla equazione (1.69a):

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{\langle E \rangle^2}{v\delta\nu Z(\nu)} + h\nu\langle E \rangle \equiv \left(h\nu u_\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu^2 \right) v\delta\nu \quad (1.383)$$

Nel paragrafo 1.6 abbiamo dato una motivazione intuitiva del primo termine ed abbiamo accennato al fatto che potrebbe essere ottenuto calcolando la fluttuazione nell'ambito della teoria classica del campo elettromagnetico. Vogliamo qui delineare brevemente una prova di questa affermazione. La prima dimostrazione completa è dovuta a Lorentz[Lor16]. La prima trattazione quantistica di un modello semplificato (unidimensionale) del problema dal punto di vista ondulatorio è contenuta in[BoHeJo25] e nel libro[Heis], la versione classica corrispondente si trova, ad esempio, nel testo [Tomonaga].

La densità di energia elettromagnetica si scrive

$$\frac{1}{8\pi}(E^2 + B^2) \quad \text{per la radiazione: } \frac{1}{4\pi}E^2$$

Consideriamo una cavità riempita di radiazione termica a temperatura T . Il calcolo che faremo si riferisce ad un piccolo volume contenuto nella cavità, abbastanza grande per parlare di energia macroscopica ma lontano dal bordo. La termodinamica e le fluttuazioni di questo volume non dipendono dalle condizioni al bordo della cavità, quindi per semplicità assumiamo condizioni al contorno periodiche per il campo elettromagnetico³⁷. Consideriamo per comodità una cavità di forma cubica, con lato L . Il campo elettrico è allora scrivibile in serie di armoniche nella forma

$$\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$$

dove

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad n_x, n_y, n_z : \text{intesti positivi e negativi} \quad (1.384)$$

Poichè \mathbf{E} soddisfa l'equazione delle onde, i vettori $C_{\mathbf{k}}$ devono soddisfare a

$$\ddot{C}_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}}^2 C_{\mathbf{k}} = 0 \quad \omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$$

sono cioè funzioni armoniche. Si può allora considerare lo sviluppo in termini di onde progressive

$$\mathbf{E} = \sqrt{4\pi} \sum_{\mathbf{n}} (a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + a_{-\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}) \quad (1.385)$$

Il fattore $\sqrt{4\pi}$ è introdotto per comodità. I fattori $a_{\mathbf{k}}$ dipendono dal tempo con $e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}$. Chiaramente $C_{\mathbf{k}} \propto a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^*$.

I vettori \mathbf{k} sono i numeri d'onda, più volte usati nel testo. La somma è intesa sui modi n_x, n_y, n_z . Per una cavità grande si può sostituire la somma con un integrale e usare

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = L^3 \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = L^3 d\Omega \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad \omega = c|\mathbf{k}| = 2\pi\nu \quad (1.386)$$

Noi vogliamo scrivere la densità di energia spettrale, attorno ad una frequenza ν , dell'energia contenuta in un piccolo volume v : dobbiamo cioè considerare un elemento infinitesimo dello spazio dei vettori d'onda, e integrare sull'angolo solido. In pratica stiamo considerando una sottile corona sferica di raggio $|\mathbf{k}|$. D'ora in poi le somme sui vettori

³⁷Il lettore può provare facilmente che usando le più consuete condizioni di annullamento al bordo del campo non cambiano i risultati.

d'onda saranno estese **solo** a questo dominio. Useremo la stessa notazione per l'integrale nel piccolo volume v . La quantità che ci interessa è allora

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{E}^2 = \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + a_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}) (a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} + a_{\mathbf{q}}^* e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}}) \quad (1.387)$$

La radiazione ha due polarizzazioni, che possiamo considerare statisticamente indipendenti. Quindi per semplicità nel seguito considereremo una sola polarizzazione, alla fine del calcolo sarà evidente come inserire l'altra polarizzazione. Avendo un solo grado di libertà considereremo tutte le quantità come se fossero scalari. Indicheremo alla fine una traccia che il lettore può seguire per fare il calcolo direttamente in forma vettoriale e tenendo conto nei passaggi intermedi della polarizzazione.

Notiamo un punto essenziale per il seguito. Nella (1.387) tutte le frequenze sono vicine, visto l'intervallo di integrazione. Nei prodotti ci sono dei termini rapidamente variabili, $a \cdot a$, $a^* \cdot a^*$, e dei termini variabili lentamente, $a \cdot a^*$. Per parlare di una quantità termodinamica dobbiamo fare la media sui termini variabili rapidamente, altrimenti non possiamo in nessun senso considerare una quantità di equilibrio o di quasi equilibrio macroscopica. I termini rapidamente oscillanti hanno media nulla, quindi la quantità macroscopica di cui considereremo le fluttuazioni si riscrive, usando la simmetria in \mathbf{k} , \mathbf{q} :

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} 2a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{x}} \quad (1.388)$$

Ora si può procedere in due modi:

- Si fa la media sui tempi lunghi, quindi la media temporale dell'espressione (1.388). A noi interessa la media statistica, così facendo assumiamo che la media temporale e quella statistica coincidano.
- Si assume che le fasi dei numeri $a_{\mathbf{k}}$ siano casuali. Questo è una forma molto semplificata del criterio di Boltzmann di equiprobabilità dei microstati. È un'assunzione naturale visto che abbiamo di principio integrato sui tempi veloci, ed infine senza questa ipotesi sarebbe difficile comprendere la equivalenza fra media statistica e media temporale. Questa ipotesi, in concreto, è ciò che si intende classicamente per radiazione casuale, e la radiazione termica è casuale.

Noi adotteremo il secondo criterio, la media statistica quindi consisterà in una media sulle fasi, cioè in un integrale della fase fra $0, 2\pi$.

Per una qualunque fase α

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\alpha} d\alpha = 0$$

quindi $\mathbf{k} \neq \mathbf{q}$ la media del prodotto $a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^*$ è nulla, mentre se $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ le due fasi si cancellano, si ha perciò:

$$\overline{a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^*} = |a_{\mathbf{k}}|^2 \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \quad (1.389)$$

In questo modo nella somma (1.388) sopravvivono solo i termini con $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ e si ha

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}} 2|a_{\mathbf{k}}|^2 \quad (1.390)$$

L'isotropia della radiazione implica che $|a_{\mathbf{k}}|$ dipende solo dal modulo di \mathbf{k} , cioè dalla frequenza. Essendo l'intervallo di integrazione a frequenza fissata, entro $\delta\nu$, possiamo considerare questo fattore costante e portarlo fuori dalla somma, ottenendo:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = 2|a_{\nu}|^2 \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}} 1 = 2|a_{\nu}|^2 v L^3 4\pi \frac{\nu^2}{c^3} \delta\nu \quad (1.391)$$

La quantità Ω_F , definita da:

$$\Omega_F = v4\pi \frac{\nu^2}{c^3} \delta\nu \quad \sum_{\mathbf{x}} \sum_{\mathbf{k}} 1 = L^3 \Omega_F \quad (1.392)$$

è in pratica la fetta di spazio delle fasi che stiamo considerando (ricordiamo che stiamo considerando una sola polarizzazione).

Passiamo ora al calcolo della fluttuazione $\langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2$.

Abbiamo, dalla (1.388):

$$\mathcal{E}^2 = 4 \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}'} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x})} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{q}')} \quad (1.393)$$

Nella media sulle fasi ci sono solo due casi in cui il risultato è non nullo:

$$(\mathbf{k} = \mathbf{q}, \mathbf{k}' = \mathbf{q}') \quad \text{oppure} \quad (\mathbf{k} = \mathbf{q}', \mathbf{k}' = \mathbf{q})$$

Due delle quattro somme sui modi in questo modo si eliminano e si ha:

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = 4 \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |a_{\mathbf{k}}|^2 |a_{\mathbf{q}}|^2 \left(1 + e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \right) \quad (1.394)$$

Il primo termine è proprio $\langle \mathcal{E} \rangle^2$. Al solito possiamo portare fuori dalla somma i moduli delle ampiezze e scrivere

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \langle \mathcal{E} \rangle^2 + 4|a_{\nu}|^4 \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \quad (1.395)$$

il vettore $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ è, genericamente, “grande”, nel senso che i vettori possono stare in qualsiasi posizione relativa sulla sfera $|\mathbf{k}| = 2\pi\nu/c$ nello spazio dei modi. L’esponenziale quindi è rapidamente oscillante. Se il volumetto v è macroscopico rispetto alle lunghezze d’onda, cosa che supporremo³⁸, l’integrale in \mathbf{y} , ad esempio, si valuta facilmente. Passando dalle somme agli integrali

$$I = \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \rightarrow L^6 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x}-\mathbf{y})}$$

Nell’ultimo integrale possiamo estendere il dominio di integrazione a tutto il volume e usare la rappresentazione della distribuzione δ :

$$\int d\mathbf{y} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\mathbf{x}-\mathbf{y})} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q})$$

Si ha allora

$$I = L^6 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{x} = L^3 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{x}} = L^6 \Omega_F$$

Quindi, sostituendo nella (1.395)

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2 = 4|a_{\nu}|^4 L^6 \Omega_F = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle^2}{\Omega_F} \quad (1.396)$$

Per due polarizzazioni l’unica cosa che cambia è lo spazio delle fasi a disposizione, cioè i gradi di libertà, che diventano il doppio, $\Omega_F \rightarrow 2\Omega_F$, ma

$$2\Omega_F = 2 \cdot v4\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu = vZ_{\nu} d\nu$$

³⁸In caso contrario si avrebbero logicamente degli effetti diffrattivi e non avrebbe alcun senso parlare della densità di radiazione nel volume.

e si ottiene il primo termine della (1.383).

Concludiamo l'argomento con una nota: se non avessimo distinto i modi veloci da quelli lenti, se cioè non fossimo passati dalla (1.387) alla (1.388) si sarebbe ottenuto un risultato sbagliato per un fattore 2.

Se si vuole tenere in conto esplicitamente delle polarizzazioni, la decomposizione di Fourier del campo elettrico (1.385) si scrive:

$$\mathbf{E} = \sqrt{4\pi} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ a(\mathbf{k}, \lambda) \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a^*(\mathbf{k}, \lambda) \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \right\} \quad (1.397)$$

L'indice $\lambda = 1, 2$ indica le due polarizzazioni indipendenti. $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$ i versori di polarizzazione, che possono per semplicità essere considerati reali e ortogonali fra loro, $\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2 = 0$. I vettori $\boldsymbol{\varepsilon}$ sono ortogonali alla direzione di propagazione, $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} = 0$, quindi costituiscono una base ortogonale nel piano ortogonale al vettore \mathbf{k} . Da questo segue l'utile relazione di completezza:

$$\sum_\lambda \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda^i \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda^j = \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{|\mathbf{k}|^2} \right) = \text{Proiettore } \perp \mathbf{k} \quad (1.398)$$

Le fasi delle ampiezze $a(\mathbf{k}, \lambda)$ sono indipendenti per ogni polarizzazione, di modo che la (1.389) va sostituita da

$$\overline{a(\mathbf{k}, \lambda_1) a^*(\mathbf{q}, \lambda_2)} = |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \quad (1.399)$$

Il resto del calcolo procede nello stesso modo.

1.C Assorbimento di un oscillatore.

Il campo elettromagnetico all'interno di una cavità in equilibrio termico soddisfa le equazioni di Maxwell nel vuoto. Quindi in un dato punto, diciamo $x = 0$, ogni componente del campo elettrico, ad esempio la componente x , è scrivibile nella forma

$$E_x = \operatorname{Re} \left[\sum_i f_i e^{-i\omega_i t} \right] \equiv \operatorname{Re} \left[\sum_i |f_i| e^{-i\omega_i t + i\delta_i} \right] = \sum_i |f_i| \cos(\omega_i t + \delta_i) \quad (1.400)$$

la somma è effettuata sulle frequenze compatibili con le condizioni al bordo. La (1.400) non ha molto contenuto, perché *qualunque* soluzione delle equazioni di Maxwell ha questa forma, la forma concreta della soluzione dipende dalle ampiezze $|f_i|$ e dalle fasi δ_i , che sono determinate dalle condizioni iniziali e dall'interazione con le pareti. Per una radiazione termica le fasi δ_i vanno intese come variabili *casuali* e in ogni osservazione occorre effettuare una media su queste fasi. Se immaginiamo, ad esempio, che il processo di interazione avvenga tramite un accoppiamento di dipolo elettrico la fase δ_i dipende dalla fase di oscillazione del dipolo, che appunto è casuale all'equilibrio termico. Nel processo di media statistica sulle fasi, tutti i termini di interferenza che possono avere origine dalla (1.400) si mediano a zero:

$$\overline{\left[\sum_i |f_i| \cos(\omega_i t + \delta_i) \right]^2} = \frac{1}{2} \sum_i |f_i|^2 \quad (1.401)$$

dove abbiamo sfruttato $\overline{\cos^2(x)} = 1/2$. Ad esempio per la densità di energia, sfruttando l'isotropia della radiazione:

$$u = \frac{1}{8\pi} \overline{\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2} = \frac{1}{4\pi} \overline{\mathbf{E}^2} = \frac{3}{4\pi} \overline{\mathbf{E}_x^2} = \frac{3}{4\pi} \sum_i \frac{1}{2} |f_i|^2 \quad (1.402)$$

La densità di energia sulla singola frequenza è allora

$$u_\nu = \frac{3}{8\pi} |f_\nu|^2 \quad (1.403)$$

Consideriamo ora un oscillatore armonico di frequenza ν_0 , che oscilla lungo l'asse x per fissare le idee. Questo è sottoposto al campo di radiazione (1.400), esegue quindi un'oscillazione forzata ed emette radiazione. È noto dall'elettromagnetismo che una carica accelerata emette un'energia al secondo pari a

$$\boxed{-\frac{dE}{dt} = I = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} a^2} \quad (1.404)$$

dove $a = \ddot{x}$ = accelerazione e E è l'energia dell'oscillatore. Per un oscillatore, supponendo piccola la perdita di energia per oscillazione, l'effetto (1.404) può essere incluso nell'equazione del moto tramite una forza di attrito effettiva, la forza di frenamento di Lorentz:

$$f = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x} \simeq -\frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{c^3} \dot{x} \quad (1.405)$$

Infatti mediando su un periodo di oscillazione la potenza dissipata per irraggiamento:

$$\overline{\frac{dE}{dt}} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x} \cdot v dt = -\frac{1}{T} \int_0^T \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x} \cdot \frac{dv}{dt} dt = -\frac{1}{T} \int_0^T \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} a^2 dt = -\bar{I}$$

L'equazione del moto per un oscillatore di frequenza ν_0 si scrive allora

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma \dot{x} = \frac{e}{m} E \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad \gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{mc^3} \quad (1.406)$$

La soluzione omogenea della (1.406) decade esponenzialmente nel tempo, quindi dopo un transiente possiamo assumere come soluzione quella "a regime", proporzionale al campo esterno. Scrivendo la soluzione in termini di esponenziali complessi:

$$x = \frac{e}{m} \operatorname{Re} \sum_i \frac{f_i}{(\omega_i^2 - \omega_0^2) - i\gamma\omega} e^{-i\omega_i t} \quad (1.407)$$

Sfruttando la relazione (1.401)

$$\overline{x^2} = \frac{e^2}{m^2} \frac{1}{2} \sum_i \frac{|f_i|^2}{(\omega_0^2 - \omega_i^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Per $\gamma \rightarrow 0$ le uniche frequenze rilevanti sono $\omega \sim \omega_0$ quindi fra tutte le componenti f_i viene selezionata quella a frequenza ω_0 che può essere fattorizzata. Effettuando le approssimazioni

$$(\omega_0^2 - \omega^2)^2 \simeq 4\omega_0^2(\omega_0 - \omega)^2 \quad \gamma\omega \sim \gamma\omega_0$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \frac{e^2}{8\omega_0^2 m^2} |f_{\nu_0}|^2 \sum_i \frac{1}{(\omega_0 - \omega_i)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \\ &= \frac{e^2}{8\omega_0^2 m^2} |f_{\nu_0}|^2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \frac{e^2}{8\omega_0^2 m^2} |f_{\nu_0}|^2 \frac{1}{\gamma} \end{aligned}$$

Per l'energia media dell'oscillatore di frequenza ν_0 , che è il doppio dell'energia potenziale media, si ha perciò

$$E_{\nu_0} = 2 \cdot \frac{1}{2} m \omega_0^2 \overline{x^2} = \frac{e^2}{8m\gamma} |f_{\nu_0}|^2 = \frac{3c^3}{2(2\pi\nu_0)^2} \frac{1}{8} |f_{\nu_0}|^2 = \frac{c^3}{8\pi\nu_0^2} u_{\nu_0} \quad (1.408)$$

Quindi per una frequenza qualsiasi la relazione fra la componente della densità di energia della radiazione di corpo nero e l'energia di un oscillatore è

$$u_{\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E_{\nu} \quad (1.409)$$

1.D Entropia di Sackur-Tetrode.

L'analisi della distribuzione microcanonica per l'oscillatore armonico, par.1.4.1, ha una interessante interpretazione geometrica. Consideriamo l'ellisse

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = E \quad (1.410)$$

L'area di un'ellisse di semiassi a, b è $A = \pi ab$, quindi l'area delimitata dalla curva (1.410) è

$$A = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{k}} = \pi 2E \sqrt{\frac{m}{k}} = \pi \frac{2E}{2\pi\nu} = \frac{E}{\nu} \quad (1.411)$$

Il fatto che l'energia sia quantizzata, $E = nh\nu$, può essere interpretato dicendo che lo spazio delle fasi accessibile all'oscillatore è composto da "mattoncini" di grandezza h , cioè

$$\boxed{\Delta p \Delta q = h \equiv 2\pi\hbar} \quad (1.412)$$

A livello statistico sembrerebbe quindi che la novità fondamentale introdotta sia quella di dare una dimensione minima alle celle dello spazio delle fasi. Nel mettere in relazione gli ensembles statistici con il conteggio degli stati alla Boltzmann spesso si fa uso di una dimensione elementare delle celle nello spazio delle fasi, sembrerebbe che questa granularità abbia un significato fisico e non si possa mandare a zero la grandezza di queste "cellette". In seguito vedremo come questa granularità dello spazio delle fasi trovi applicazione in molte situazioni fisiche, qui vogliamo ancora insistere su un aspetto statistico. Nella distribuzione microcanonica la definizione completa di entropia per un gas perfetto, v. eq. (1.45), tenendo conto della granularità è

$$S = k \log(W) \quad W = \frac{1}{N!} \int_{H=E} \prod_1^N \left(\frac{d^3 p d^3 x}{\Delta^3} \right) \quad (1.413)$$

Δ è l'area della celletta elementare nello spazio delle fasi, che d'ora in poi porremo uguale ad h . Il fattore $1/N!$ è una costante per l'entropia, ma è essenziale per evitare il noto paradosso di Gibbs: se si uniscono 2 gas uguali l'entropia del sistema non deve cambiare, se non ci fosse questo prefattore cambierebbe. In meccanica classica non c'è una vera giustificazione per questo fattore: intuitivamente è dovuto al fatto che permutando le particelle nelle celle dello spazio delle fasi lo stato macroscopico non cambia, ma classicamente le particelle sono distinguibili l'una dall'altra, quindi formalmente una loro permutazione dovrebbe corrispondere ad un diverso stato microscopico. Per ora teniamoci il fattore $1/N!$ senza approfondirne l'origine. Il fattore $\Delta^{-3N} = h^{-3N}$ presente nella (1.413) cambia anch'esso la costante dell'entropia. Questo fattore costante, come è noto, entra nelle equazioni di bilancio delle reazioni chimiche, o in generale nelle reazioni in cui il numero di particelle cambia. Consideriamo allora un gas monoatomico. Nella (1.413) la superficie ad energia costante è

$$\sum_1^N \frac{p^2}{2m} = U$$

cioè una sfera di raggio $r = \sqrt{2mU}$ in uno spazio a $3N$ dimensioni. In generale il volume di una sfera in \mathbb{R}^n è

$$S_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{1}{2}n + 1)} r^n \quad \Gamma(x) = (x - 1)!$$

Si ha allora, indicando con V il volume del gas di elettroni,

$$W = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi 2mU)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)}$$

Applicando la formula di Stirling si ha la formula di Sakur-Tetrode[Sack13] per l'entropia di un gas monoatomico:

$$S = kN \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2U}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^3 / 2e^{5/2}}{h^3} \right] \quad (1.414)$$

Questa espressione è in accordo con l'esperienza. Notiamo che V/N e U/N sono quantità intensive, ed in particolare possono essere espresse tramite p, T usando le equazioni

$$U = NE = N \frac{3}{2} kT \quad pV = NkT$$

quindi l'entropia (1.414) è additiva:

$$S(N_1, p, T) + S(N_2, p, T) = S(N_1 + N_2, p, T)$$

e questo è dovuto alla presenza in W del fattore $1/N!$, come accennato in precedenza.

Un caso particolare di gas monoatomico è un gas di elettroni (trascuriamo l'interazione elettrostatica). È noto che una schematizzazione con un gas perfetto dà conto qualitativamente delle proprietà di conduzione in un metallo, ma c'è un problema: come si può ricavare dalla solita equazione $dS/dU = 1/T$ a V costante, la (1.414) implica la nota formula $E = U/N = \frac{3}{2}kT$, cioè l'equipartizione dell'energia, e questo a sua volta implica un contributo al calore specifico $C_V = 3/2Nk$, in realtà non si osserva un calore specifico costante a basse temperature, ma un calore specifico che va a zero per $T \rightarrow 0$. D'altronde ad alta temperatura la (1.414) è corretta, e, nel caso degli elettroni, descrive bene l'entropia nelle reazioni di equilibrio di ionizzazione, in cui si ha un equilibrio fra ioni e gas di elettroni, come in una reazione chimica.

1.E Regole di quantizzazione.

Richiamiamo brevemente alcune nozioni di meccanica analitica. Le equazioni di Hamilton

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (1.415)$$

possono essere ricavate da un principio variazionale

$$\delta \int dt (p_i \dot{q}_i - H(q, p, t)) = 0 \quad (1.416)$$

Nella (1.416) e nelle prossime formule gli indici ripetuti si intendono sommati. Quindi tutte le trasformazioni di variabili $(q, p) \rightarrow (Q, P)$ per cui l'integrando cambia per una derivata totale lasciano la fisica invariata, sono le *trasformazioni canoniche*. Le trasformazioni canoniche possono essere espresse tramite funzioni generatrici, il tipo più comodo per i nostri scopi è dato da

$$p_i \dot{q}_i - H(q, p, t) = P_i \dot{Q}_i - H'(Q, P, t) + \frac{d}{dt} F(q, P, t) \equiv -Q_i \dot{P}_i - H' + \frac{d}{dt} (F + Q_i P_i)$$

Nell'ultimo termine possiamo pensare Q riespresso in termini di q e P e porre $S(q, P, t) = F(q, P, t) - Q_i P_i$, quindi

$$p_i \dot{q}_i - H(q, p, t) = -Q_i \dot{P}_i - H'(Q, P, t) + \frac{dS}{dt} = Q_i \dot{P}_i - H'(Q, P, t) + \frac{\partial S}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial S}{\partial t}$$

confrontando i differenziali delle due espressioni si ricavano le leggi di trasformazione:

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} \quad Q_i = \frac{\partial S}{\partial P_i} \quad (1.417a)$$

$$H(q, p, t) = H'(Q, P, t) - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1.417b)$$

Nella (1.417a), una volta conosciuta S , possiamo invertire la seconda equazione e scrivere P in termini di Q e q , in questo modo aggiungendo e sottraendo la derivata totale di PQ :

$$p_i \dot{q}_i - H = P_i \dot{Q}_i + \frac{d}{dt} (S - QP)$$

posto $S^* = S - QP$ ed uguagliando di nuovo i differenziali si ricava

$$p_i = \frac{\partial S^*}{\partial q_i} \quad P_i = -\frac{\partial S^*}{\partial Q_i} \quad H = H' - \frac{\partial S^*}{\partial t} \quad (1.418)$$

S^* è funzione di q e Q : $S^* = S^*(q, Q)$. Il lettore probabilmente ha riconosciuto nell'ultima trasformazione di variabili una *trasformata di Legendre*.

NOTA Le equazioni (1.417b) e (1.418) per l'Hamiltoniana significano: esprimiamo p, q in funzione di P, Q , in questo modo otteniamo una nuova funzione $H(q(Q, P), p(Q, P)) = f(Q, P)$. Se la trasformazione è indipendente dal tempo l'Hamiltoniana nel nuovo sistema di coordinate è proprio questa, altrimenti è data, a seconda del tipo di trasformazione usata, da:

$$H'(Q, P) = H(q(Q, P), p(Q, P)) + \frac{\partial S}{\partial t} \quad H'(Q, P) = H + \frac{\partial S^*}{\partial t} \quad (1.419)$$

1.E.1 Sistemi periodici unidimensionali.

Come spiegato nel paragrafo 1.13 nei sistemi periodici unidimensionali la variabile q o è un angolo, nel qual caso le variabili dinamiche devono essere periodiche di periodo 2π oppure descrive un'oscillazione fra un valore minimo ed uno massimo, q_1, q_2 . In entrambi i casi la topologia in gioco è quelli di un cerchio, o toro unidimensionale.

La motivazione fisica per studiare questi sistemi è duplice:

- 1) Si immagina che il sistema classico corrispondente a un sistema quantistico con energia fissata abbia una frequenza di oscillazione fissata, in modo che si possa parlare di una frequenza caratteristica del sistema ed eventualmente connetterla alle frequenze di transizione quantistiche. Questa connessione è obbligata nel caso di alti numeri quantici se si assume il principio di corrispondenza: in questo caso la frequenza di transizione deve coincidere con la frequenza classica del sistema. Deve quindi esistere una frequenza di oscillazione classica, cioè il moto deve essere periodico.
- 2) Se si assume il principio delle adiabatiche di Ehrenfest il sistema quantistico deve essere collegato tramite una trasformazione adiabatica ad un oscillatore armonico, che è naturalmente periodico.

Questi sistemi possono essere studiati adattando una tecnica generale per la soluzione delle equazioni di Hamilton. Se si trova una trasformazione canonica in modo tale che la nuova Hamiltoniana dipenda *solo dagli impulsi*, le nuove coordinate sono cicliche e le equazioni del moto si risolvono banalmente. Chiamiamo w, J le nuove coordinate ed i nuovi impulsi, che prendono in questo caso il nome di variabili *azione-angolo*. Dalla (1.417) abbiamo che la funzione cercata, $S(q, J)$, per Hamiltoniane non dipendenti dal tempo, deve operare la trasformazione

$$p = \frac{\partial S}{\partial q} \quad w = \frac{\partial S}{\partial J} \quad H'(J) = H(p, q) \quad (1.420)$$

Le equazioni del moto sono banali per le nuove variabili

$$\dot{J} = -\frac{\partial H'}{\partial w} = 0 \quad \dot{w} = -\frac{\partial H'}{\partial J} \equiv \nu(J) \quad (1.421)$$

La prima equazione dice che J è costante, quindi la seconda impone che w sia una funzione lineare del tempo, in pratica un angolo. Possiamo ancora sfruttare delle trasformazioni canoniche che lascino invariata la struttura trovata per scegliere la normalizzazione delle variabili w , scegliamo le variabili in modo tale che l'incremento dopo un periodo³⁹ valga 1. Se T è il periodo del moto:

$$w(t+T) - w(t) = w_2 - w_1 \equiv \Delta w = 1 \quad (1.422)$$

Alle variabili così selezionate si dà il nome di *variabili azione (J) - angolo (w)*.

La normalizzazione (1.422) permette di esprimere la variabile J in termini delle variabili q, p . Scriviamo la variazione di w in un periodo, T :

$$\Delta w = \int_{t_1}^{t_1+T} dt \dot{w} = \int_{t_1}^{t_1+T} dt \frac{d}{dt} \frac{\partial S}{\partial J}$$

Poichè J è una costante del moto, l'unica dipendenza da t in S è attraverso q , quindi

$$1 = \Delta w = \frac{\partial}{\partial J} \int_{t_1}^{t_1+T} \frac{\partial S}{\partial q} \dot{q} dt = \frac{\partial}{\partial J} \int_{t_1}^{t_1+T} p \dot{q} dt = \frac{\partial}{\partial J} \oint pdq \quad (1.423)$$

Quindi, riassorbendo una eventuale costante additiva con una trasformazione canonica, possiamo scrivere

$$J = \oint pdq \quad (1.424)$$

Nella (1.424) p è una funzione di q . Nel caso unidimensionale possiamo determinare p dalla relazione

$$\frac{p^2}{2m} + U(q) = E \quad (1.425)$$

In questo modo la (1.424) fornisce J in funzione di E , invertendo la relazione si ha E in funzione di J , il che coincide con l'Hamiltoniana $H'(J)$. Un altro modo per ottenere la stessa cosa è notare che l'ultima equazione delle (1.420) è un'equazione differenziale per S

$$H(q, \frac{\partial S}{\partial q}) = H'(J) \quad (1.426)$$

Per definizione $H'(J)$ è costante, e possiamo chiamarla E :

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 + U(q) = E \quad (1.427)$$

Questa equazione prende il nome di *equazione di Hamilton Jacobi*. La (1.426) ha una soluzione $f(q, E)$:

$$f(q, E) = \int_{q_0}^q \frac{dq}{\sqrt{2m(E - U(q))}} \quad (1.428)$$

La scelta di q_0 determina solo una costante additiva che non gioca alcun ruolo. La derivata rispetto a q della soluzione precedente è ovviamente una radice dell'equazione *algebrica* (1.425). Nel seguito non useremo mai la forma esplicita di S , quello che interessa è che la soluzione dell'equazione di Hamilton Jacobi, (1.427) dipende da una costante, in questo caso l'energia.

Ci interessano invece alcune proprietà generali di S , qualunque sia la sua forma. Rifa-cendo lo stesso ragionamento fatto per il calcolo di Δw , abbiamo, per la variazione su un periodo di S

$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_1+T} \frac{dS}{dt} dt = \int_{t_1}^{t_1+T} \frac{\partial S}{\partial q} \dot{q} dt = \oint pdq = J \quad (1.429)$$

³⁹Si sarebbe potuto scegliere 2π come incremento, la scelta di $\Delta w = 1$ è puramente convenzionale ed è dovuta a motivi storici.

S è una funzione di q e q è periodica, quindi al variare di q , S si comporta come un angolo, cioè come w . Ricordando che lo spazio delle configurazioni può essere assimilato ad un cerchio, S è una funzione non monodroma su questo cerchio, incrementa di J ad ogni “giro”.

Invece la funzione

$$S^* = S - wJ \quad (1.430)$$

cioè la sua trasformata di Legendre è *periodica*, perché w aumenta di 1 in un periodo e quindi $\Delta S^* = \Delta S - J = 0$.

Dimostriamo ora che la variabile di azione J è un invariante adiabatico. Supponiamo di avere un sistema con un parametro variabile, $\lambda(t)$. Scriviamo la soluzione del sistema dinamico usando le stesse variabili usate nel caso di λ costante. Questa procedura è semplicemente la generalizzazione del noto metodo di variazione delle costanti usato nella risoluzione delle equazioni differenziali. Effettuiamo quindi la *stessa* trasformazione di variabili, con la stessa funzione S . Per convenienza usiamo qui la variante S^* , definita dalla (1.430). Questa trasformazione è definita in modo tale che sostituendo le funzioni q, p , in termini di J, w la funzione hamiltoniana $H(q, p)$ è funzione solo di J . Nel caso in esame, però, la funzione di trasformazione dipende esplicitamente dal tempo, tramite il parametro λ , quindi l'Hamiltoniana per le variabili trasformate è quella definita nella (1.419):

$$H' = H + \frac{\partial S^*}{\partial t} \quad ; \quad H = H(J) \quad (1.431)$$

Le leggi di trasformazione e le equazioni del moto sono

$$p = \frac{\partial S^*}{\partial q} \quad J = -\frac{\partial S^*}{\partial w} \quad (1.432a)$$

$$j = -\frac{\partial H'}{\partial w} = -\frac{\partial H}{\partial w} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial S^*}{\partial w} = -\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial S^*}{\partial w} \quad (1.432b)$$

La (1.432b) naturalmente segue direttamente dalla definizione di J , è stata scritta per mostrare la consistenza e chiarire che tutta la variazione di J proviene dal parametro λ .

Quindi per la variazione di J su un intervallo t_1, t_2 si ha:

$$J_2 - J_1 = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\partial S^*}{\partial \lambda} \right) \dot{\lambda} dt \quad (1.433)$$

Noi siamo interessati al limite $\dot{\lambda} \rightarrow 0$, $\dot{\lambda}(t_2 - t_1) \rightarrow$ finito. La funzione λ è lentamente variabile, possiamo a tutti gli effetti considerare una espansione di Taylor del tipo

$$\lambda(t) = \lambda + t\dot{\lambda} + \dots \quad (1.434)$$

Alla fine del calcolo sarà semplice verificare che gli ordini superiori in t non modificano le conclusioni, se $\ddot{\lambda}$ è continua e limitata. Possiamo allora scrivere

$$\frac{J_2 - J_1}{\dot{\lambda}} = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\partial S^*}{\partial \lambda} \right) dt \quad (1.435)$$

ciò che dobbiamo dimostrare è che nel limite considerato il secondo membro della (1.435) resta finito, malgrado l'intervallo temporale diverga.

Se il moto è periodico in w , a fisso λ , ogni quantità periodica ha un'espansione in serie di Fourier della forma

$$f = \sum_n A_n(\lambda) e^{i 2\pi n w} \quad (1.436)$$

Notiamo che in generale nella (1.436) compare un termine costante, corrispondente a $n = 0$. Abbiamo già dimostrato che S^* è periodica, quindi anche la sua derivata rispetto a λ lo è. Il punto importante è che nella (1.435) compare la derivata rispetto a w , quindi l'eventuale

termine costante nello sviluppo di Fourier non contribuisce, in altre parole lo sviluppo di Fourier per l'integrandi della (1.435) si scrive nella forma generica:

$$-\frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\partial S^*}{\partial \lambda} \right) = \sum_n' A_n(\lambda) e^{i2\pi nw} \quad (1.437)$$

l'apice sta ad indicare che non c'è il termine $n = 0$ nella somma. Questo è importante perché significa che tutti i termini sono rapidamente oscillanti, come nell'esempio dell'oscillatore armonico nel paragrafo 1.13. A questo punto, sviluppando in serie di Taylor λ si può scrivere:

$$\frac{J_2 - J_1}{\dot{\lambda}} = \int_{t_1}^{t_2} A_n(0) e^{i2\pi nw} dt + \int_{t_1}^{t_2} \dot{\lambda} A'_n(0) e^{i2\pi nw} dt \quad (1.438)$$

Ora si può suddividere l'intervallo $t_2 - t_1$ in N multipli del periodo T più un resto δT , minore di T . Il contributo sul resto è ovviamente finito. Sugli intervalli di periodo T , il primo integrale nella (1.438) si annulla perchè

$$w = \nu t + \delta \equiv \frac{t}{T} + \delta$$

e l'integrale di una funzione trigonometrica su un periodo è nullo. Su ogni singolo periodo il secondo integrale dà al massimo un contributo dell'ordine $\dot{a}T$ o $\dot{a}T^2$. Essendoci N periodi

$$\frac{J_2 - J_1}{\dot{\lambda}} = \mathcal{O}(N\dot{a}T) = \mathcal{O}(\dot{a}(t_2 - t_1)) \rightarrow \text{costante}$$

che è proprio quanto volevamo dimostrare. Notiamo che se il sistema ha una frequenza propria nulla, $\nu \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ e la dimostrazione cessa di valere.

Questa dimostrazione di invarianza adiabatica è quella "classica", vedi es. [Born25]. Una dimostrazione molto dettagliata ed istruttiva si trova nel libro di Tomonaga[Tomonaga]. Il lettore avrà notato che l'essenza della dimostrazione è passare da un integrale temporale ad una media sulle fasi w , è questo quello che si ottiene integrando sui singoli periodi. Questo tipo di procedimento, molto comune ed implicitamente alla base del ragionamento fatto nel paragrafo 1.13, è formalizzato, ad esempio, nel testo di Arnold[Arnold].

La procedura di quantizzazione consiste ora nell'assegnare valori interi alle variabili di azione, $J = nh$. In questo modo, dalla relazione $E = E(J)$, si ricava una quantizzazione dell'energia.

1.E.2 Esempi esplicativi.

Trattiamo esplicitamente ancora una volta l'oscillatore armonico per evidenziare i vari punti del procedimento. Scriviamo l'Hamiltoniana nella forma

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (1.439)$$

Fissato, arbitrariamente, il valore dell'energia, E , possiamo scrivere

$$p = \pm \sqrt{2mE - m^2\omega^2q^2} \quad (1.440)$$

il radicando ha due radici, che delimitano la zona del moto:

$$q_1 = -\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad q_2 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad |q_1| = |q_2| = q_L \quad (1.441)$$

Come vediamo la funzione $p(q)$ non è una funzione univoca sul segmento $[q_1, q_2]$, la si può rendere univoca sullo spazio delle configurazioni “duplicato” $[q_1, q_2] \cup [q_2, q_1]$, che ha la topologia di un toro. Per la variabile J si ha

$$J = 2 \int_{q_1}^{q_2} \sqrt{2mE - m^2\omega^2q^2} dq = 4 \frac{E}{\omega} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-x^2} dx = \frac{2\pi E}{\omega} \equiv \frac{E}{\nu_0} \quad (1.442)$$

$\nu_0 = \omega/2\pi$ è ciò che si chiama frequenza dell’oscillatore. La nuova Hamiltoniana è $H'(J) = \nu_0 J$, quindi

$$\dot{w} = \nu_0$$

cioè ν_0 è proprio la frequenza ν della variabile “angolo” w . La (1.442) basta per effettuare la quantizzazione del sistema, se vogliamo andare oltre possiamo calcolare S . La soluzione (1.428) dell’equazione di Hamilton Jacobi si scrive, ponendo arbitrariamente a 0 il limite inferiore dell’integrale per fissare la costante additiva arbitraria:

$$\begin{aligned} S &= \int_0^q \sqrt{2mE - m^2\omega^2q^2} dq = \frac{2E}{\omega} \int_0^{q\omega\sqrt{m/2E}} \sqrt{1-x^2} dx \\ &= \frac{2E}{\omega} \int_0^{q/q_L} \sqrt{1-x^2} dx = \frac{E}{\omega} \left[\frac{q}{q_L} \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_L^2}} + \arcsin\left(\frac{q}{q_L}\right) \right] \end{aligned} \quad (1.443)$$

Come si vede la funzione S non è monodroma. Un periodo corrisponde alla variazione $0 \rightarrow q_L \rightarrow 0 \rightarrow -q - L \rightarrow 0$, in questo percorso la funzione \arcsin varia di $4 \cdot \pi/2 = 2\pi$, e quindi $\Delta S = 2\pi E/\omega = J$, come aspettato. Una volta scritto $E = J \cdot \nu$ possiamo effettuare la derivata rispetto a J per ricavare w :

$$w = \frac{\partial S}{\partial J} = \frac{\arcsin(q/q_L)}{2\pi} \quad q = q_L \cos(2\pi w) \quad (1.444)$$

ed effettivamente, su un periodo, $\Delta w = 1$. Infine

$$S^* = S - wJ = \frac{J}{2\pi} \left[\frac{q}{q_L} \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_L^2}} + \arcsin\left(\frac{q}{q_L}\right) \right] - \frac{J}{2\pi} \arcsin\left(\frac{q}{q_L}\right) = \frac{J}{4\pi} \sin(4\pi w)$$

ed si ha una funzione periodica in w , come aspettato. Per referenza scriviamo anche l’espressione di p : dalla [eqrefgreg24](#) si ha, scegliendo le due determinazioni della radice,

$$p = \sqrt{2mE} \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_L^2}} = m\omega q_L \sin(2\pi w) \quad (1.445)$$

Il lettore può provare come esercizio a studiare la quantizzazione dei modelli $U = gx^4$, oppure l’oscillatore anarmonico $U = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + gx^4$, nel limite di piccola anarmonicità.

1.F Calcolo di alcuni integrali.

Nel paragrafo 1.15 abbiamo incontrato l’integrale

$$J_r = 2 \int_{r_{min}}^{r_{max}} \sqrt{2mE - \frac{p_\varphi^2}{r^2} - m^2\omega^2r^2} dr \quad (1.446)$$

Per $p_\varphi = 0$ si ha lo stesso integrale di un oscillatore unidimensionale, con $r_{min} = 0$ e $r_{max} = (2E/m\omega^2)^{1/2}$. La variazione da 0 a r_{max} è l’analogo di 1/4 di oscillazione quindi, tenendo conto del fattore 2 nella (1.446), J_r è la metà dell’invariante per l’oscillatore:

$$J_r = \frac{1}{2} \frac{E}{\nu} = \pi \frac{E}{\omega} \quad p_\varphi = 0 \quad (1.447)$$

Per $p_\varphi \neq 0$ il radicando si annulla per

$$r^2 = \frac{2mE \pm \sqrt{(2mE)^2 - 4p_\varphi^2 m^2 \omega^2}}{2m^2 \omega^2} = \frac{E}{m\omega^2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{p_\varphi^2 \omega^2}{E^2}} \right]$$

e quindi sono determinati $r_{min} = R_1, r_{max} = R_2$.

Si ha allora, fattorizzando il polinomio

$$\begin{aligned} J_r &= 2m\omega \int_{R_1}^{R_2} dr \frac{1}{r} \sqrt{(r^2 - R_1^2)(R_2^2 - r^2)} = m\omega \int_{R_1^2}^{R_2^2} \frac{dx}{x} \sqrt{(x - R_1^2)(R_2^2 - x)} = \\ &= m\omega R_1^2 \int_1^{(R_2/R_1)^2} \frac{dz}{z} \sqrt{(z - 1) \left(\left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 - z \right)} \end{aligned}$$

Si ha

$$I_a = \int_1^a \frac{dx}{x} \sqrt{(x - 1)(a - x)} = \frac{\pi}{2} (\sqrt{a} - 1)^2 \quad (1.448)$$

L'integrale può essere fatto usando le sostituzioni:

$$x = \frac{a+1}{2} + \frac{a-1}{2} \sin \alpha \quad -\frac{\pi}{2} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{e dopo:} \quad u = \tan \frac{\alpha}{2}$$

Dalla (1.448) risulta quindi:

$$J_r = \frac{\pi}{2} m\omega R_1^2 \left(\frac{R_2}{R_1} - 1 \right)^2 = \frac{\pi}{2} m\omega = \frac{\pi E}{\omega} \left(1 - \frac{|p_\varphi| \omega}{E} \right) = \frac{\pi E}{\omega} - \pi |p_\varphi| \quad (1.449)$$

Nel limite $p_\varphi \rightarrow 0$ ri riottiene il risultato (1.447).

L'integrale (1.447) e tutti gli altri che si trovano nel testo, possono essere effettuati in modo molto istruttivo utilizzando l'integrazione nel piano complesso. Tutti gli integrali considerati possono essere ridotti ad una forma del tipo:

$$I = \oint R(z) \sqrt{(z - e_1)(e_2 - z)} dz \equiv \oint R(z) \sqrt{Q(z)} \quad e_1 < e_2 \quad R \text{ razionale} \quad (1.450)$$

La radice è reale nell'intervallo $[e_1, e_2]$ e qui ha due determinazioni, in pratica l'integrando è una funzione definita su una superficie di Rieman a due fogli, ed ha singolarità nei punti singolari di R , e all'infinito. Per $\mathbb{R} \ni z > e_2$ il radicando è negativo e la fase di $z - e_2$ è π :

$$\sqrt{Q} = \sqrt{|Q|e^{i\pi}} = i\sqrt{|Q|}$$

Passando all'intervallo $[e_1, e_2]$ attraverso il semipiano complesso superiore, il fattore $z - e_2$ acquista una fase $e^{i\pi}$, quindi $Q \rightarrow |Q|e^{2i\pi}$ e

$$\sqrt{Q} \rightarrow -\sqrt{|Q|}$$

Viceversa nel semipiano inferiore si ha, acquistando Q una fase $e^{-i\pi}$,

$$\sqrt{Q} \rightarrow +\sqrt{|Q|}$$

Infine sull'asse reale, per $z < e_1$ il fattore Q acquista una fase di $e^{i2\pi}$, in quanto cambia di segno anche il termine $z - e_1$ e quindi

$$\sqrt{Q} \rightarrow -i\sqrt{|Q|}$$

Le varie situazioni sono illustrate in figura 1.F. L'integrale (1.450) equivale dunque all'integrale sul contorno del taglio indicato in figura.

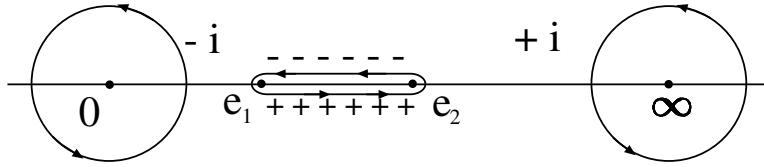


Figura 1.10: Determinazioni della radice (1.450) nel piano complesso.

Il teorema di Cauchy impone:

$$I + 2\pi i \sum_a \text{Res}_a(R \cdot \sqrt{Q}) + 2\pi i \text{Res}_\infty(R \cdot \sqrt{Q}) = 0 \quad (1.451)$$

da cui si deduce il valore di I . per calcolare il residuo all' ∞ basta effettuare la sostituzione di variabili $z \rightarrow 1/z$.

Come esempio consideriamo l'integrale della forma (1.448):

$$I = \oint \frac{dz}{z} \sqrt{(z-1)(a-z)} = 2I_a \quad a > 1 \quad (1.452)$$

In questo caso $e_1 = 1, e_2 = a$. La funzione ha, al finito, un polo in $z = 0$. Il residuo al polo è semplicemente il coefficiente del termine $1/z$ nello sviluppo di Laurent, quindi

$$\text{Res}_0 = -i\sqrt{|a|} \quad (1.453)$$

Il fattore $-i$ è quello determinato nella discussione precedente. Per il residuo all'infinito poniamo $z = 1/x, dz = -1/x^2 dx$ e scriviamo l'integrandi nella forma

$$-\int \frac{dx}{x} \sqrt{\left(\frac{1}{x}-1\right)\left(a-\frac{1}{x}\right)} = -\int \frac{dx}{x^2} \sqrt{(1-x)(-1+ax)}$$

Per $x \rightarrow 0$

$$-\frac{1}{x^2} \sqrt{(1-x)(-1+ax)} \sim -\frac{i}{x^2} \left(1 - \frac{a+1}{2}x + \dots\right)$$

Il segno della radice, $+i$, è stato preso in accordo con quanto mostrato in figura 1.F. Il residuo a $z \rightarrow \infty$, cioè a $x = 0$ è allora:

$$\text{Res}_\infty = i \frac{a+1}{2} \quad (1.454)$$

Sommendo i residui e usando la (1.451):

$$I = -2\pi i (-i\sqrt{|a|} + i \frac{a+1}{2}) = \pi(a+1-2\sqrt{a}) = \pi(\sqrt{a}-1)^2 \equiv 2I_a \quad (1.455)$$

Come secondo esempio consideriamo l'integrale (1.260c) per l'atomo di idrogeno:

$$J_r = \oint dr \sqrt{2\mu \left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{L^2}{r^2}} = \oint \frac{dr}{r} \sqrt{-2\mu|E|r^2 + 2\mu Ze^2 r - L^2} \quad (1.456)$$

I due punti di inversione sono reali per $E = -|E| < 0$. Le singolarità sono in $r = 0$ e $r = \infty$. Dalla (1.451)

$$J_r = -2\pi i (\text{Res}_0 + \text{Res}_\infty) \quad (1.457)$$

Per $r \rightarrow 0$, con la prescrizione delle fasi vista precedentemente:

$$\frac{1}{r} \sqrt{-2\mu|E|r^2 + 2\mu Ze^2 r - L^2} \rightarrow -\frac{i}{r}|L| \Rightarrow \text{Res}_0 = -i|L|$$

Per $r \rightarrow \infty$, posto $r = 1/y$, $dr/r = -dy/y$:

$$\begin{aligned} -\frac{dy}{y} \sqrt{-\frac{2\mu|E|}{y^2} + \frac{2\mu Ze^2}{y} - L^2} &= -\frac{dy}{y^2} \sqrt{-2\mu|E| + 2\mu Ze^2y - L^2y^2} = \\ &= -i\frac{dy}{y^2} \left[\sqrt{2\mu|E|} - \frac{1}{2} \frac{2\mu Ze^2}{\sqrt{2\mu|E|}} y + \dots \right] \Rightarrow \text{Res}_\infty = i\frac{\sqrt{\mu}Ze^2}{\sqrt{2|E|}} \end{aligned}$$

Quindi

$$J_r = -2\pi|L| + \pi \frac{\sqrt{2\mu}Ze^2}{\sqrt{|E|}} = -|J_\theta + J_\varphi| + \pi \frac{\sqrt{2\mu}Ze^2}{\sqrt{|E|}} \quad (1.458)$$

che coincide con il risultato (1.267). Lo stesso procedimento può essere usato per gli altri integrali presenti nel testo.

1.G Calcolo perturbativo del dipolo elettrico.

In questo paragrafo tratteremo in modo molto succinto una elementare tecnica perurbativa che ci permetterà di ricavare l'espressione per il dipolo elettrico indotto in un sistema classico. Per semplicità di notazione tratteremo un sistema periodico, i calcoli per un sistema multiperiodico sono praticamente identici.

Supponiamo di avere trovato le variabili azione angolo per il sistema isolato, w^0, J^0 . $H_0(J^0)$ è la corrispondente Hamiltoniana. Il sistema è ora sottoposto ad una perturbazione, che scriviamo $\lambda H_1(w^0, J^0, t)$:

$$H = H_0(J^0) + \lambda H_1(w^0, J^0, t) \quad (1.459)$$

λ è un parametro di sviluppo che porremo uguale ad 1 alla fine dei calcoli, è solo un modo per descrivere il fatto che H_1 è trattata come una "piccola" perturbazione.

Per risolvere il sistema (1.459) possiamo cercare una trasformazione canonica $(w^0, J^0) \rightarrow (w, J)$ in modo tale che nelle nuove variabili l'Hamiltoniana dipenda solo da J . Sia $S(w^0, J, t)$ la funzione di trasformazione:

$$w = \frac{\partial S}{\partial J} \quad J^0 = \frac{\partial S}{\partial w^0} \quad H + \frac{\partial S}{\partial t} = W(J) \quad (1.460)$$

Le (1.460) sono identiche alle (1.417). $W(J)$ indica la nuova Hamiltoniana. Cerchiamo la soluzione in forma di serie in λ

$$S = w^0 J + \lambda S_1 + \dots \quad W = W_0 + \lambda W_1 + \dots \quad (1.461)$$

La trasformazione $S_0 = w^0 J$ corrisponde alla trasformazione identica, come si verifica immediatamente dalle (1.460). All'ordine 0 in λ si ha dunque $W_0 = H_0$. Al primo ordine

$$J^0 = J + \lambda \frac{\partial S_1}{\partial w}; \quad w = w^0 + \lambda \frac{\partial S_1}{\partial J} \Rightarrow w^0 \simeq w - \lambda \frac{\partial S_1}{\partial J} \quad (1.462)$$

Quindi, ricordando che H_0 dipende solo da J^0 :

$$H_0(J + \lambda \frac{\partial S_1}{\partial w}) + \lambda H_1(w, J) + \lambda \frac{\partial S_1}{\partial t} = W_0 + W_1$$

ed al primo ordine in λ

$$\frac{\partial S_1}{\partial w} \frac{\partial H_0}{\partial J} + \frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1(w, J) = W_1(J)$$

Per le equazioni di Hamilton $\nu_1 = \dot{w} = \frac{\partial H_0}{\partial J}$ è la frequenza del sistema, quindi

$$\nu_1 \frac{\partial S_1}{\partial w} + \frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1(w, J) = W_1(J) \quad (1.463)$$

In generale le derivate di S_1 sono funzioni periodiche, mentre W_1 è una costante, quindi, prendendo la media della (1.463) sulle fasi e sul tempo:

$$W_1(J) = \overline{H_1}$$

Nel caso che ci interessa si avrà $\overline{H_1} = 0$, comunque in ogni caso si ha l'equazione

$$\nu_1 \frac{\partial S_1}{\partial w} + \frac{\partial S_1}{\partial t} = -(H_1 - \overline{H_1}) \quad (1.464)$$

che può essere risolta ricavando perciò S_1 . Ci limiteremo al primo ordine perturbativo, quindi la (1.464) è sufficiente per i nostri scopi.

Per il calcolo del dipolo indotto in presenza di una radiazione elettromagnetica, limitandoci come al solito alcaso unidimensionale, possiamo scrivere l'interazione nella forma

$$H_1 = -dE \quad E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (1.465)$$

d è il dipolo elettrico del sistema, cioè, in pratica, *ex* nel caso unidimensionale. Usando la stessa notazione del paragrafo 1.19 possiamo scrivere

$$d = e \frac{1}{2} \sum_{\tau} C_{\tau} e^{i2\pi w^0 \tau} \quad (1.466)$$

La somma è estesa a tutte le armoniche, positive e negative. poichè d è reale si ha

$$C_{-\tau} = C_{\tau}^* \quad (1.467)$$

Per un oscillatore armonico, in cui compare solo la prima armonica,

$$d = e|C| \cos(2\pi\nu_1 t + \arg(C))$$

Evidentemente se operiamo la media sulle fasi e sulla dipendenza esplicita dal tempo (che compare nel campo esterno)

$$\overline{dE} = 0$$

Al primo ordine perturbativo possiamo sostituire w^0, J^0 con w, J nell'espressione di d , l'equazione per S_1 è allora:

$$\nu_1 \frac{\partial S_1}{\partial w} + \frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{eE_0}{4} \sum_{\tau} C_{\tau} \left\{ e^{i2\pi(w\tau+\nu t)} + e^{i2\pi(w\tau-\nu t)} \right\}$$

che ha come soluzione

$$S_1 = \frac{1}{2\pi i} \frac{eE_0}{4} \sum_{\tau} C_{\tau} \left\{ \frac{e^{i2\pi(w\tau+\nu t)}}{\nu_1\tau + \nu} + \frac{e^{i2\pi(w\tau-\nu t)}}{\nu_1\tau - \nu} \right\} \quad (1.468)$$

Per calcolare il dipolo elettrico dobbiamo ora esprimere w^0, J^0 in termini di w, J e sostituire nella espressione (1.466) di d , otterremo

$$d = d_0 + \lambda d_1 + \dots$$

d_1 , proporzionale al campo elettrico esterno, è il dipolo indotto. Usando le relazioni (1.462) si ha

$$d(w^0, J^0) \simeq d(w, J) + \lambda \left[\frac{\partial d}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial w} - \frac{\partial d}{\partial w} \frac{\partial S_1}{\partial J} \right]$$

quindi

$$d_1 = \left[\frac{\partial d}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial w} - \frac{\partial d}{\partial w} \frac{\partial S_1}{\partial J} \right] \quad (1.469)$$

Scriviamo per chiarezza le varie derivate:

$$\begin{aligned} \frac{\partial d}{\partial J} &= \frac{e}{2} \sum_{\tau} \frac{\partial C_{\tau}}{\partial J} e^{i2\pi w\tau} & \frac{\partial d}{\partial w} &= \frac{e}{2} 2\pi i \sum_{\tau} \tau C_{\tau} e^{i2\pi w\tau} \\ \frac{\partial S_1}{\partial w} &= \frac{eE_0}{4} \sum_{\tau} \tau C_{\tau} \left\{ \frac{e^{i2\pi(w\tau+\nu t)}}{\nu_1\tau + \nu} + \frac{e^{i2\pi(w\tau-\nu t)}}{\nu_1\tau - \nu} \right\} \\ \frac{\partial S_1}{\partial J} &= \frac{1}{2\pi i} \frac{eE_0}{4} \sum_{\tau} \left\{ e^{i2\pi(w\tau+\nu t)} \frac{\partial}{\partial J} \frac{C_{\tau}}{\nu_1\tau + \nu} + e^{i2\pi(w\tau-\nu t)} \frac{\partial}{\partial J} \frac{C_{\tau}}{\nu_1\tau - \nu} \right\} \end{aligned}$$

Nello scrivere le derivate abbiamo tenuto in conto del fatto che in generale ν_1 è una funzione di J , mentre w, J sono considerate variabili indipendenti. Nell'espressione (1.469) compaiono diverse dipendenze temporali, che corrispondono ad oscillazioni con diverse frequenze e, classicamente, danno luogo a diffusione della luce con cambiamento di frequenza (effetto Raman). A noi comunque interessa in particolare il termine corrispondente ad una oscillazione con la stessa frequenza del campo incidente, quindi nei prodotti che compaiono nella (1.469) dobbiamo solo tener conto dei termini in cui la dipendenza da w si cancella (ricordiamo che $w = \nu_1 t$). In questo modo nei prodotti solo i termini con τ opposti contribuiscono e si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial d}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial w} &\rightarrow \frac{e^2 E_0}{8} \sum_{\tau} \frac{\partial C_{-\tau}}{\partial J} \tau C_{\tau} \left\{ \frac{e^{i2\pi\nu t}}{\nu_1\tau + \nu} + \frac{e^{-i2\pi\nu t}}{\nu_1\tau - \nu} \right\} \\ \frac{\partial d}{\partial w} \frac{\partial S_1}{\partial J} &\rightarrow \frac{e^2 E_0}{8} \sum_{\tau} (-\tau) C_{-\tau} \left\{ e^{i2\pi\nu t} \frac{\partial}{\partial J} \frac{C_{\tau}}{\nu_1\tau + \nu} + e^{-i2\pi\nu t} \frac{\partial}{\partial J} \frac{C_{\tau}}{\nu_1\tau - \nu} \right\} \end{aligned}$$

Per la parte a frequenza ν del dipolo segue, ricordando che $C_{-\tau} = C_{\tau}^*$:

$$d_1(\nu) = \frac{e^2 E_0}{8} \sum_{\tau} \left\{ e^{i2\pi\nu t} \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau}{\nu_1\tau + \nu} + e^{-i2\pi\nu t} \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau}{\nu_1\tau - \nu} \right\}$$

cambiando indice nella seconda somma: $\tau \rightarrow -\tau$:

$$d_1(\nu) = \frac{e^2 E_0}{4} \cos(2\pi\nu t) \sum_{\tau} \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau}{\nu_1\tau + \nu}$$

ed infine, sommando esplicitamente i termini con τ di segno opposto:

$$d_1(\nu) = \frac{e^2 E_0}{2} \cos(2\pi\nu t) \sum_{\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{|C_{\tau}|^2 \tau \nu_1}{(\nu_1\tau)^2 - \nu^2} \quad (1.470)$$

Bibliografia

- [Arnold] V. I. Arnold: *Metodi Matematici della Meccanica Classica*, Editori Riuniti, 1979.
- [Boh13] N. Bohr: *Phil. Mag.* **26**, 1, (1913), ristampato in [TerHaar].
- [Boh18] N. Bohr: *Kgl. Danske Vid. Selsk, nat-math. Afd.*, **8** Raekke IV.1, (1918), ristampato in [vDW].
- [BKS24] N. Bohr, H.A. Kramers, J.C. Slater: *Phil. Mag.* **47**, 785, (1924), ristampato in [vDW].
- [BornKar] M. Born, T. von Karman: *Physikalische Zeitschrift* **13**, 297, (1912), **14**, 244, (1913).
- [Born24] M. Born: *Zeit. f. Physik* **26**, 379, (1924).
- [BoJo25] M. Born, P. Jordan: *Zeit. f. Physik* **34**, 858, (1925), ristampato in [vDW].
- [BoHeJo25] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan: *Zeit. f. Physik* **35**, 557, (1925), ristampato in [vDW].
- [Born25] M. Born: *Vorlesungen über Atommechanik*, Springer Verlag, Berlin, 1925; trad. inglese: *Mechanics of the Atom*, Bell, london, 1927.
- [Born32] M. Born: *Fisica Atomica*, Boringhieri, (1968).
- [Bos24] S.N. Bose: *Zeit. f. Physik* **26**, 178, (1924).
- [Comp23] A. H. Compton: *Phys. Rev.* **21**, 483, (1923).
- [Comp24] A. H. Compton, A. W. Simon: *Phys. Rev.* **25**, 107, (1925), **25**, 306, (1925).
- [CoSte] H.C. Corben, P. Stehle: *Classical Mechanics*, Dover Pub., 1994.
- [Deb12] P. Debye: *Ann. d. Physik* **39**, 789, (1912).
- [Deb23] P. Debye: *Physikalische Zeitschrift* **24**, 161, (1923).
- [Dir25] P.A.M. Dirac: *Proc. Roy. Soc.* **109**, 642, (1925).
- [Dir26] P.A.M. Dirac: *Proc. Roy. Soc.* **110**, 561, (1926), ristampato in [vDW].
- [Dir26b] P.A.M. Dirac: *Proc. Roy. Soc.* **112**, 661, (1926).
- [Dua15] W. Duane, F.L. Hunt: *Phys. Rev.* **6**, 166, (1915).
- [Ehr06] P. Ehrenfest: *Physikalische Zeitschrift* **7**, 528, (1906).
- [Ehr13] P. Ehrenfest: *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* **15**, 451, (1913).
- [Ehr17] P. Ehrenfest: *Phil. Mag.* **33**, 500, (1917).

- [Ehr21] P. Ehrenfest, A. Einstein: *Zeit. f. Physik* **11**, 31, (1922).
- [Einstein] A. Einstein, *Collected Papers*, Princeton University Press.
- [Einstein2] A. Einstein, *Opere scelte*, Bollati Boringhieri.
- [Ein05] A. Einstein: *Ann. d. Physik* **17**, 132, (1905).
- [Ein06] A. Einstein: *Ann. d. Physik* **20**, 199, (1906).
- [Ein07] A. Einstein: *Ann.d. Physik* **22**, 180, (1906).
- [Ein09] A. Einstein: *Physikalische Zeitschrift* **10**, 185, (1909).
- [Ein17] A. Einstein: *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121, (1917).
- [Ein17b] A. Einstein: *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* **19**, 82, (1917), ristampato in [Graffi]
- [Ein24a] A. Einstein: *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* (Berlino) **22**, 261, (1924); **23**, 3, (1925); **23**, 18, (1925).
- [FaMa] A. Fasano, S. Marmi: *Meccanica Analitica*, Bollati Boringhieri, 1994.
- [Fer23] E. Fermi: *Nuovo Cimento* **25**, 171 , (1923).
- [Fer26] E. Fermi: *Rend. Lincei* **3**, 145, (1926); *Zeit. f. Physik* **36**, 902, (1926).
- [FrHe14] J. Franck, G. Hertz: *Verh. Dtsch. Phys. Ges. Berlin* **16**, 512, (1914), ristampato in [TerHaar].
- [Gal86] G. Gallavotti: *Meccanica elementare*,
- [Graffi] S. Graffi: *Le radici della quantizzazione*, Quaderni di Fisica Teorica, Università di Pavia, 1993.
- [Heis25] W. Heisenberg: *Zeit. f. Physik* **33**, 879, (1925), ristampato in [vDW].
- [Heis] W. Heisenberg: *I principi fisici della teoria dei quanti, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie*, S.Hirzel Verlag, Lipsia, 1930; ed. italiana: Boringhieri 1976.
- [Herzberg] G. Herzberg: *Atomic spectra and atomic structure*, Ed. Dover, (1937).
- [Jammer] M. Jammer: *The Conceptual Development of Quantum Mechanics.*, Tomash Publishers, American Institute of Physics, (1989).
- [Kuhn] W. Kuhn: *Zeit. f. Physik* **33**, 408, (1925).
- [Ladenburg] R. Ladenburg: *Zeit. f. Physik* **4**, 451, (1921).
- [Landau1] L.D. Landau,E.M. Lifšits: *Meccanica*, Corso di Fisica Teorica, Vol.1, Ed. Riuniti.
- [Len02] P. Lenard: *Ann. Physik* **8**, 149, (1902).
- [Lor16] H.A. Lorentz: *Les Théorie Statistiques en Thermodynamique* (Leipzig, 1916).
- [Mehra] J. Mehra, H. Rechenberg: *The Historical Development of Quantum Theory*, Springer-Verlag, (1982).
- [Mil14] R.A. Millikan; *Phys. Rev.* **4**, 73, (1914); *Phys. Rev.* **6**, 55, (1915); *Phys. Rev.* **7**, 355, (1916).

- [Nich12] J.W. Nicholson: *M.N. Roy. Astron. Soc.* **73**, 62 (1912).
- [Pais1] A. Pais: “*Sottile è il Signore...*”, Bollati Boringhieri, (1991).
- [Pais2] A. Pais: *Il danese tranquillo*, Bollati Boringhieri, (1993).
- [Pau25] W. Pauli: *Zeit. f. Physik* **31**, 373, (1925); **31**, 765, (1925), ristampato in [TerHaar].
- [Pau45] W. Pauli, *Nobel Lecture*, Dec. 13 1946.
- [Pla00a] M. Planck: *Verh. Dtsch. Phys. Ges. Berlin* **2**, 202, (1900).
- [Pla00b] M. Planck: *Verh. Dtsch. Phys. Ges. Berlin* **2**, 237, (1900).
- [Pla04] M. Planck: *Festschrift gewidmet Ludwig Boltzmann zum 60. Geburstag, 1904*, volume speciale *Ann. d. Physik*.
- [Pla-H.R.] M. Planck: *The Theory of Heat Radiation*, Ed. Dover, (1991).
- [Rut11] E. Rutherford: *Phil. Mag.* **21**, 669, (1911).
- [Sack13] O. Sackur: *Ann. d. Physik* **40**, 67, (1913).
- [SteGe] W. Gerlach, O. Stern: *Zeit. f. Physik* **8**, 110, (1921); **9**, 349, (1922); **9**, 353, (1922).
- [TerHaar] D. Ter Haar: *The Old Quantum Theory*, Ed. Pergamon Press, (1967).
- [Tet12] H. Tetrode: *Ann. d. Physik* **38**, 434, (1912).
- [Thomas] W. Thomas: *Naturwiss.* **13**, 627, (1925).
- [Tomonaga] S. Tomonaga: *Quantum Mechanics*, vol. 1, Ed. North-Holland, (1968).
- [vDW] B.L. van Der Waerden: *Sources of Quantum Mechanics*, Ed. Dover, (1968).
- [Whitt] E.T. Whittaker; *A treatise on the Analytical Dynamics of paricles and rigid bodies*, Cambridge University Press, (1988).