



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Orígens del concepte d'indistingibilitat quàntica en l'estadística de Fermi-Dirac

Joana Ibáñez Solé



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

Tesi doctoral

Orígens del concepte d'indistingibilitat quàntica en l'estadística de Fermi-Dirac

Joana Ibáñez Solé



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Orígens del concepte d'indistingibilitat quàntica en l'estadística de Fermi-Dirac

Memòria presentada per optar al grau de doctor per la Universitat de Barcelona

Programa de doctorat en Física

Autora: Joana Ibáñez Solé

Director: Dr. Enric Pérez Canals

Tutor: Dr. Giancarlo Franzese

Barcelona, Maig 2024



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Dedicat a
Jan, Júlia i Judit

Agraïments

Primerament, desitjo expressar el meu més sincer agraïment a Jesús pel seu inestimable suport emocional i la seva assistència en la logística familiar, pilars fonamentals durant aquest viatge acadèmic.

També vull donar les gràcies a Lluís de Yzaguirre per haver-me resolt molts dubtes en relació a l'ortografia i la gramàtica a l'hora d'escriure aquesta memòria.

Estenc igualment els meus agraïments a Gonzalo Gimeno i a Mercedes Xipell per la seva col·laboració en la revisió de la memòria. A més, les seves aportacions han estat crucials per aprofundir en la comprensió de diversos dels desenvolupaments tractats en alguns dels articles històrics que hem analitzat. Les nombroses hores de conversa a la seva planta baixa, en companyia del director de la tesi, han enriquit aquesta investigació de manera significativa.

Finalment, un reconeixement especial a Enric Pérez, director d'aquesta tesi, per la seva dedicació excepcional, suport constant i motivació incansable. Sense dubte, la seva guia experta ha estat essencial en l'elaboració d'aquesta obra. El meu agraïment cap a ell és immens.

*Aquesta recerca ha rebut el suport del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, a través del projecte PID2019-105131GB-I00.

Resum i paraules clau

Entre el 1924 i el 1927 a través de la mecànica quàntica va començar a entreveure's la idea de que alguns sistemes estaven formats pel que avui dia anomenem "partícules indistingibles". Aquesta nova percepció de la identitat de les partícules, capgiraria la manera de concebre la naturalesa i la interacció en els sistemes formats per elements idèntics. Amb el naixement de la mecànica quàntica i els diferents descobriments de la física a l'inici del segle XX, l'estadística de Maxwell-Boltzmann ja no respon totes les preguntes que planteja la física. Al llarg dels diferents capítols veurem com neix l'estadística quàntica de Fermi-Dirac i, amb ella, la percepció de la idea d'indistingibilitat i també com evoluciona aquest concepte. Es vol entendre quin és el context científic amb el que s'arriba als anys 1924-1927, per tal d'explicar què va portar a Fermi a desenvolupar una nova estadística quàntica, anomenada actualment estadística de Fermi-Dirac, diferent a la que havien desenvolupat Bose i Einstein dos anys abans i amb un mètode totalment diferenciat (tot i que paral·lel en el temps) al que farà anar Dirac. Estudiarem també els treballs que publica Heisenberg durant aquells anys i analitzarem quin paper van jugar en el desenvolupament de les estadístiques quàntiques. Addicionalment, veurem que el mètode de Dirac, per la seva banda, vindrà marcat per la formulació, entre el 1925 i el 1926, de la nova mecànica quàntica o mecànica matricial per part de Born, Heisenberg i Jordan.

PARAULES CLAU: història de la física, mecànica estadística, mecànica quàntica, mecànica matricial, estadístiques quàntiques, partícula indistingible, Fermi, Heisenberg, Dirac

Abstract and keywords

Between 1924 and 1927, through quantum mechanics, the idea began to emerge that some systems were composed of what we now call "indistinguishable particles". This new conception of the particles' identity, would revolutionize the way we conceive nature and the interaction interaction in systems formed by identical elements. With the birth of Quantum Mechanics and the various discoveries in physics at the beginning of the 20th century, Maxwell-Boltzmann statistics no longer answer all the questions posed by physics. Throughout the different chapters, we will see the birth of quantum statistics of Fermi-Dirac and, with it, the perception of the idea of indistinguishability, as well as how this concept evolves in the hands of the famous minds of the time. We also aim to understand the scientific context leading up to the years 1924-1927, in order to explain what led Fermi to develop a new quantum statistics, now called Fermi-Dirac statistics, different from what Bose and Einstein had developed two years earlier, with a completely differentiated method (although parallel in time) from what Dirac would develop. We will also study the works published by Heisenberg during those years and analyze the role they played in the development of quantum statistics. Additionally, we will see that Dirac's method, on the other hand, will be influenced by the formulation of the new quantum mechanics or matrix mechanics developed between 1925 and 1926 by Born, Heisenberg and Jordan.

KEYWORDS: history of physics, statistical mechanics, quantum mechanics, matrix mechanics, quantum statistics, indistinguishable particle, Fermi, Heisenberg, Dirac

Pròleg

L'objectiu d'aquesta recerca consisteix en assentar les bases per a una descripció historiogràfica rigorosa de l'emergència de l'estadística quàntica de Fermi-Dirac i del naixement del concepte d'indistingibilitat quàntica. La manca d'una descripció acurada i crítica d'aquest episodi crucial de la mecànica estadística (i de la mecànica quàntica) fa que aquesta sigui una història pendent de ser escrita. L'enfocament de la tesi és de caire internalista, és a dir, des d'una perspectiva interna al propi desenvolupament científic, i dirigida a coneixedors dels fonaments de la mecànica estadística quàntica. Tot i que incidentalment s'han comentat aspectes externs, s'han mirat de deixar en tot moment en un segon terme.

La metodologia seguida per portar a terme la nostra investigació ha estat la revisió de les fonts originals en primer lloc, seguida de la revisió de la bibliografia relacionada. De cada un dels autors estudiats, n'hem revisat tant les publicacions científiques com les notes no publicades i quaderns conservats que hem trobat, així com la correspondència enviada i rebuda existent que s'ha pogut localitzar.

En tots els casos, la principal font per a l'obtenció de la documentació no publicada en revistes o llibres, ha estat el repositori “*Archives for the History of Quantum Physics*” (d'ara endavant AHQP)¹. En aquest repositori, es poden trobar digitalitzats tot tipus de documents originals de molts dels físics il·lustres del segle XX i també les entrevistes portades a terme als anys 60 per part de Thomas S. Kuhn, John L. Heilbron, Paul Forman i Leland Allen; arxivades a AHQP dins la col·lecció “*Transcripts of oral history recordings*”. També hem fet servir com a font per a l'obtenció de correspondència de l'època, la publicació de la correspondència de Pauli². Per a obtenir el context històric, la primera anàlisi de les publicacions i la recepció a l'època, així com per a l'obtenció de referències i impressions prèvies d'altres investigadors, hem consultat sobretot els llibres de Jagdish Mehra i Helmut Rechenberg³, de Anthony Duncan i Michel Janssen⁴, de Stephen G. Brush⁵ i de José Manuel Sánchez Ron⁶.

Pel que fa a la bibliografia específicament consultada per a cadascun dels autors estudiats, a continuació es llisten les principals fonts utilitzades en cada cas.

Per a l'estudi dels treballs d'Albert Einstein s'han consultat els documents, generalment traduïts a l'anglès, publicats a “*The collected papers of Albert Einstein*”⁷ de la Universitat de Princeton. Per a les referències biogràfiques de la vida d'Einstein, principalment ens hem basat en la biografia

¹[AHQP, 1967]

²[Hermann et al., 1979]

³[Mehra and Rechenberg, 1982b], [Mehra and Rechenberg, 1982c], [Mehra and Rechenberg, 1984], [Mehra and Rechenberg, 1987]

⁴[Duncan and Janssen, 2019], [Duncan and Janssen, 2023]

⁵[Brush, 1976], [Brush, 2003]

⁶[Sánchez Ron, 2001]

⁷[Kormos Buchwald et al., 2015]

publicada pel reconegut historiador Abraham Pais⁸. També hem fet servir com a referència principal, les publicacions dels físics i historiadors Luis Navarro i Enric Pérez⁹.

Pel que fa a l'anàlisi dels treballs d'Enrico Fermi, els articles originals s'han extret dels "*Collected papers: Note e memori*"¹⁰, on també hi consten comentaris i notes (tant científiques com biogràfiques) de molts físics contemporanis de Fermi i que ens han servit per donar context a les publicacions i per saber quina percepció tenien dels treballs de Fermi els seus col·legues. Per a les referències biogràfiques, ens hem basat bàsicament en les biografies de Fermi publicades per Emilio Segrè¹¹ i Laura Fermi¹². Respecte als estudis historiogràfics existents sobre els treballs de Fermi entre 1923 i 1927, s'han consultat principalment les publicacions de Fabio Sebastiani amb Francesco Cordella¹³ i Alberto De Gregorio¹⁴, les de Carlo Bernardini amb Luisa Bonolis¹⁵ i també les dels físics, contemporanis de Fermi, Edoardo Amaldi¹⁶ i Lanfranco Belloni¹⁷.

Les principals fonts en el cas de Werner Heisenberg han estat els articles originals, en aquest cas traduïts per nosaltres, la majoria publicats a la revista *Zeitschrift für Physik*. Per a les referències biogràfiques ens hem basat principalment en la biografia de Heisenberg escrita per David Cassidy¹⁸, on a més dels fets de la vida de Heisenberg proporciona una anàlisi científica (tot i que sense entrar-hi a fons) del seus treballs. També el llibre autobiogràfic escrit pel propi Heisenberg¹⁹. Sobre els treballs previs relacionats amb les publicacions de Heisenberg entre 1925 i 1927, les principals fonts revisades han estat els treballs de Duncan i Janssen²⁰.

Per últim, les biografies que hem consultat en el cas de Paul Adrian Maurice Dirac han estat les de l'historiador científic Helge Kragh²¹ i l'escripta per Abraham Pais amb altres historiadors²². Els articles de Dirac s'han llegit també directament de la publicació original, en anglès, publicats a la revista *The Proceedings of the Royal Society of London*. Pel que fa a l'anàlisi i investigacions sobre l'estadística de Dirac, prèvies a la nostra, a més dels treballs historiogràfics ja mencionats, en aquest cas en ha servit de referència la feina feta per B. L. van der Waerden²³, que també hem utilitzat molt en el cas de Heisenberg tot i no haver-lo mencionat en el paràgraf anterior.

Hem de fer una menció especial als treballs previs de Daniela Monaldi que ofereixen una anàlisi brillant del sorgiment de la idea d'indistingibilitat i del canvi de paradigma des de l'estadística clàssica cap a l'estadística quàntica²⁴. Com a novetat respecte a la feina fet per Monaldi, nosaltres hem aprofundit en l'anàlisi de les publicacions de Fermi on es formula l'estadística quàntica i dels seus treballs previs, que és una etapa de la història del desenvolupament de les estadístiques quàntiques que estava pendent d'analitzar a fons. Addicionalment, hem volgut estudiar quin era el context his-

⁸[Pais, 1982]

⁹[Navarro, 2020], [Navarro and Pérez, 2002], [Pérez and Sauer, 2010]

¹⁰[Fermi, 1965]

¹¹[Segré, 1970]

¹²[Fermi, 1995]

¹³[Sebastiani and Cordella, 1999], [Sebastiani and Cordella, 2000], [Sebastiani and Cordella, 2001]

¹⁴[De Gregorio and Sebastiani, 2010]

¹⁵[Bernardini and Bonolis, 2001]

¹⁶[Amaldi, 1987]

¹⁷[Belloni, 1999]

¹⁸[Cassidy, 1992]

¹⁹[Heisenberg, 1972]

²⁰[Duncan and Janssen, 2008]

²¹[Kragh, 1990]

²²[Pais et al., 1998]

²³[Van der Waerden, 1967]

²⁴[Monaldi, 2009], [Monaldi, 2013], [Monaldi, 2019]

tòric en el moment en el que es va desenvolupar l'estadística quàntica de Fermi-Dirac (marcat per la fallida de l'antiga teoria quàntica i la formulació de la mecànica matricial i la mecànica ondulatoria) i hem analitzat en detall les contribucions de Heisenberg i Dirac, connectant els desenvolupaments portats a terme per ells amb els anteriors de Fermi (i no només amb els de Bose-Einstein, com s'havia fet fins ara) i també posant aquests treballs en relació amb el concepte de partícula indistingible. Veurem que discrepem amb Monaldi en alguns aspectes, com per exemple amb la seva afirmació que Heisenberg vol mantenir la mateixa visió corpuscular que hi havia en l'estadística clàssica. Per acabar, hem volgut analitzar com es connecten tots els desenvolupaments estadístico-quàntics entre ells mitjançant el mètode establert per Pauli i analitzar quina va ser la recepció i l'impacte immediat dels treballs de Fermi, Heisenberg i Dirac just després de la seva publicació, centrant-nos en les primeres aplicacions i en les discussions en el marc de la Conferència de Como de 1927 i del V Congrés Solvay, celebrat un mes després a Brussel·les.

Per mantenir la coherència del text pel que fa a l'idioma, hem optat per escriure els títols de totes les publicacions en català, no obstant això, en tots els casos hi consta la referència a la publicació original on es pot llegir el títol en l'idioma inicial. De la mateixa manera, les cites que s'inclouen en el text s'han traduït també al català (només en alguns casos excepcionals en els que és important detectar els matisos del propi llenguatge s'ha decidit mantenir la cita en l'idioma original). Les traduccions són nostres en tots els casos, excepte si s'indica el contrari. Per altra banda, la notació matemàtica utilitzada per explicar les publicacions analitzades és, a menys que es digui el contrari, la notació original.

És important remarcar que el que a dia d'avui es coneix com mecànica quàntica engloba tant la mecànica matricial de Born-Heisenberg-Jordan com la mecànica ondulatoria d'Schrödinger. No obstant això, a vegades als articles originals de l'època es parla de "mecànica quàntica" en referència només a una d'aquestes dues branques. En aquesta memòria, per evitar confusions, reservarem la denominació de mecànica quàntica només per a la teoria desenvolupada per Dirac i parlarem de mecànica matricial quan ens referim als desenvolupaments de Born, Heisenberg o Jordan i de mecànica ondulatoria quan es tracti de la teoria d'Schrödinger.

Per últim, voldríem destacar que alguns dels resultats presentats en aquesta memòria ja han estat publicats en un article on es resum la investigació sobre el desenvolupament de l'estadística de Fermi (que correspon a la part II de la memòria)²⁵. Per altra banda, cal mencionar que Gonzalo Gimeno i Mercedes Xipell ens han ajudat a entendre els complexos desenvolupaments matemàtics i càlculs portats a terme en els articles de Heisenberg. Ells han estat estudiant també els treballs de Heisenberg i en els propers mesos es publicarà un article amb el resultat d'aquesta investigació (que inclou, entre altres coses, els resultats corresponents a la investigació detallada a la part III de la memòria)²⁶.

²⁵[Pérez and Ibáñez, 2022]

²⁶[Gimeno et al., 2024]

Índex

Resum i paraules clau

Pròleg	1
--------	---

I Introducció i antecedents històrics 7

1 Context històric previ a la teoria quàntica	10
1.1 La indistingibilitat en l'estadística clàssica	10
1.1.1 El principi de Boltzmann	11
1.1.2 L'entropia: l'equació de Sackur-Tetrode i la discussió al voltant de l' $N!$	12
1.2 De la teoria quàntica antiga a la mecànica quàntica	15
1.2.1 L'origen de la teoria quàntica: Planck i Einstein	15
1.2.2 La mecànica matricial	19
1.2.3 La teoria ondulatoria de Schrödinger	21
1.3 Dificultats de la OQT: el problema de l'heli	22
2 La primera estadística quàntica de Bose i Einstein	25
2.1 La idea genial de Bose	25
2.2 El paper clau d'Einstein	29
2.2.1 El camí cap a l'estadística de Bose-Einstein	30
2.2.2 Arguments no estadístics per una nova estadística	41
2.3 Recepció de l'estadística de Bose-Einstein	44

II El naixement de l'estadística quàntica en la teoria quàntica anti-ga: els treballs de Fermi 47

3 Introducció	48
3.1 La trajectòria de Fermi	48
3.1.1 L'estada a Göttingen (Gener 1923 - Agost 1923)	49
3.1.2 Tornada a Roma (Setembre 1923 - Agost 1924)	52
3.1.2.1 Els treballs sobre el gas ideal monoatòmic	53
3.1.2.2 Altres antecedents	60
3.1.3 L'estada a Leiden (Setembre 1924 - Desembre 1924)	63
3.1.4 Establiment a Florència (Gener 1925 - Desembre 1925)	64
3.2 El principi d'exclusió	65

4	L'estadística quàntica de Fermi	68
4.1	La quantització del gas ideal monoatòmic	68
4.1.1	Aspectes destacats del mètode de Fermi	79
4.1.2	La identitat de les partícules	81
4.2	Intencionalitat de Fermi i influències	81
4.2.1	Influència de les estades a l'estranger	82
4.2.2	El principi d'exclusió en l'estadística de Fermi	84
4.2.3	Diferències amb els treballs previs d'Einstein	87
4.2.4	Quins eren els objectius de Fermi?	89
III	El naixement de l'estadística quàntica en la mecànica quàntica: els treballs de Heisenberg i Dirac	91
5	Introducció	92
5.1	La trajectòria de Heisenberg	92
5.1.1	La reinterpretació quàntica de Heisenberg	93
5.1.2	Els treballs amb Born i Jordan	99
5.2	La trajectòria de Dirac	111
5.2.1	Les equacions fonamentals de Dirac	113
5.2.2	La investigació preliminar de l'àtom d'hidrogen	119
6	L'estadística quàntica en les publicacions de Heisenberg	123
6.1	El problema de molts cossos en la mecànica quàntica	124
6.1.1	Indistingibilitat i ressonància	139
6.2	Les publicacions complementàries	142
6.2.1	L'aplicació al problema de l'heli	142
6.2.2	Fluctuacions i mecànica quàntica	153
6.3	Quins eren els objectius de Heisenberg?	158
7	L'estadística quàntica de Dirac	162
7.1	Sobre la teoria de la mecànica quàntica	162
7.2	Quins eren els objectius de Dirac?	170
IV	Assentament de les estadístiques quàntiques	174
8	La recepció dels treballs de Fermi, Heisenberg i Dirac	175
8.1	Indistingibilitat a les estrelles	178
8.2	Sobre els metalls i la primera estadística quàntica generalitzada	180
8.3	La Conferència de Como i el V Congrés Solvay de 1927	183
	Conclusions	188
	Annexos	197
A	Carta d'Enrico a Maria Fermi (27/10/1924)	197

B	Espectre dels àtoms de dos electrons	200
C	La notació dels elements de matriu al <i>Mehrkörper I</i>	206
D	Desenvolupaments matemàtics de Heisenberg per a l'àtom d'heli	208
E	Variables acció-angle	213
F	La col·lectivitat grancanònica	215
	Bibliografia	217

Part I

Introducció i antecedents històrics

L'objectiu principal de la nostra investigació és veure com neix el concepte d'indistingibilitat en la mecànica quàntica i analitzar de quina manera va apareixent el germen d'aquesta propietat de les partícules a l'hora de formular les estadístiques quàntiques. A la vegada, volem determinar quins factors van propiciar el desenvolupament de les estadístiques quàntiques, així com la influència que les diferents teories existents i cohabitants en l'època van tenir sobre els diversos autors de les dues noves estadístiques, que avui dia coneixem com estadística de Bose-Einstein i de Fermi-Dirac. Veurem que els efectes de la indistingibilitat, que és un concepte desconegut en aquell moment, es presenten de diferents maneres per part de cadascun d'ells.

Hem dividit aquesta memòria de tesi doctoral en quatre parts. La part I, de caràcter introductori, conté un resum dels antecedents històrics previs al moment de la història que nosaltres ens hem centrat a analitzar (1924-1927) que hem considerat més importants per entendre en quin context es desenvolupen les formulacions de l'estadística quàntica per part de Fermi, Heisenberg i Dirac. El capítol 1 ofereix una breu descripció de les bases de la mecànica estadística clàssica i, passant pel descobriment dels quanta d'energia i el naixement de la física quàntica, explicarem quina era la situació de les teories físiques que imperaven en aquell moment: la teoria quàntica antiga i la mecànica quàntica que just estava naixent. Al capítol 2 ens situarem en el moment en què Albert Einstein formula la primera estadística quàntica, anomenada actualment estadística de Bose-Einstein, a partir dels treballs de Satyendra Nath Bose sobre la llei de Planck. El primer lloc on es farà evident que les partícules indistingibles han de seguir una estadística diferent a la clàssica és en el mètode de Bose per al tractament dels quanta de llum. Einstein aplicarà aquest tractament a les partícules d'un gas i allà serà on primer cop s'intentarà identificar aquesta propietat. Estudiant els treballs de Bose i Einstein de 1924 i 1925, veurem que aquesta primera identificació de la indistingibilitat, per part d'Einstein, s'expressarà com una pèrdua de la independència estadística de les partícules.

La part II vol mostrar quines són les contribucions d'Enrico Fermi en la formulació de l'estadística quàntica que porta el seu nom i quin paper juga la indistingibilitat en el desenvolupament del seu mètode. Aquesta part es divideix en dos capítols. El primer (capítol 3), de caràcter introductori, on volem explicar breument quins són els antecedents a la publicació seminal de Fermi de 1926 on es formula l'estadística quàntica. Degut a que no hi ha gaires referències bibliogràfiques que analitzin els treballs de Fermi entre 1923 i 1926, en aquest capítol introductori a la part II hem inclòs la nostra anàlisi dels treballs de Fermi que hem considerat més importants, tot i que al final no acabin tenint una relació directa amb la mecànica estadística quàntica. Al capítol 4 analitzarem a fons la publicació de Fermi de 1926 on va crear l'estadística quàntica que porta el seu nom. Aquest capítol de la història ha estat poc estudiat, segurament per quedar a mig camí entre la teoria quàntica antiga i la mecànica quàntica.

A la part III analitzem el naixement de l'estadística quàntica en el marc de la mecànica quàntica a través dels treballs de Werner Heisenberg i Paul Adrien Maurice Dirac. Aquesta tercera part també conté un primer capítol introductori (capítol 5) en el que hem explicat quina va ser la trajectòria prèvia tant de Heisenberg com de Dirac. Analitzarem els treballs de Heisenberg que van fundar la mecànica matricial i els de Dirac on desenvolupa el seu formalisme de la mecànica quàntica. Aquesta petita introducció, tot i que no conté idees originals ni està directament relacionada amb l'estadística, pensem que és important per entendre bé els conceptes i la formulació matemàtica en la que es basen les publicacions de Heisenberg i de Dirac de 1926, on desenvolupen les bases de la nova estadística. Al capítol 6 analitzarem les publicacions de Heisenberg relacionades amb l'estadística quàntica, ja que aquesta també és una part de la història que no ha estat estudiada prèviament en profunditat, i analitzarem també la interpretació que dona Heisenberg a la propietat d'indistingibilitat de les partícules, que ell identifica com a un tipus de ressonància. Finalment, al capítol 7 veurem l'article de Dirac de 1926 on arriba a desenvolupar de manera paral·lela la mateixa

estadística que Fermi, que avui dia porta el nom de tots dos. Podrem comprovar que el punt de partida de Fermi és completament diferent al de Heisenberg i Dirac i que el recorregut pràcticament no té punts en comú però que, tot i així, els tres autors van arribar al mateix resultat. També es podrà veure que és en aquesta publicació on s'identifica, per primer cop, la indistingibilitat de les partícules com la causa de l'aparició de les noves estadístiques.

Per últim, a la part IV es vol donar la imatge completa de l'aparició de les estadístiques quàntiques i del concepte d'indistingibilitat. En primer lloc, al capítol 8 s'analitza quina va ser la recepció inicial dels treballs de Fermi, Heisenberg i Dirac just després de la seva publicació. Ens hem centrat en analitzar quines van les primeres aplicacions i en les discussions que es van produir tant a la Conferència de Como del 1927 i en el V Congrés Solvay, cel·lebrat el mateix any. Per acabar, al capítol 9 repassarem quines són totes les conclusions a les que ens ha portat la nostra investigació i que ens han permès establir quina és la influència que té la propietat d'indistingibilitat en la formulació de les estadístiques quàntiques.

Capítol 1

Context històric previ a la teoria quàntica

Abans d'entrar a fons en els temes investigats en aquesta tesi, explicarem breument quin era el context en el moment del sorgiment de les estadístiques quàntiques i quins antecedents històrics són rellevants. Per a escriure aquest capítol d'introducció històrica, com hem mencionat en el pròleg, hem consultat sobretot l'obra de Mehra i Rechenberg¹, de Duncan i Janssen², de Stephen G. Brush³ i de José Manuel Sánchez Ron⁴.

1.1 La indistingibilitat en l'estadística clàssica

Ja hem explicat que un dels objectius principals d'aquesta tesi és investigar com neix i evoluciona el concepte d'indistingibilitat en la mecànica quàntica, a la vegada que analitzem quin paper jugar aquesta propietat a l'hora de formular les estadístiques quàntiques. Però per entendre bé com s'entén la indistingibilitat en quàntica, pensem que és important explicar abans quin era el tractament de les partícules idèntiques en el marc de l'estadística clàssica o de Maxwell-Boltzmann.

Com explica Daniela Monaldi⁵, el terme partícules indistingibles es va començar a utilitzar al voltant de 1930 per referir-se al mecanisme quàntic d'intercanvi en els sistemes quàntics que contenien més d'una partícula i, a partir de llavors, s'utilitza en física per a distingir les partícules que segueixen l'estadística de Bose-Einstein o Fermi-Dirac de la de Maxwell-Boltzmann. És per això que és comú que avui en dia es parli de l'estadística quàntica com l'estadística de les partícules indistingibles. Llavors un es pot preguntar: i quin era el tractament que es donava a les partícules indistingibles abans de la mecànica quàntica?

Tot i que ara ens pugui semblar sorprenent, no existia el concepte de partícula indistingible en el marc de la física clàssica. Inclús quan es tractaven partícules idèntiques (per exemple electrons o àtoms d'un mateix tipus en un gas), sempre se suposava que les partícules eren distingibles: en principi sempre era possible etiquetar cada partícula i seguir-ne la trajectòria individualment, encara que totes les partícules fossin idèntiques pel que fa a les seves propietats físiques. És a dir, en

¹[Mehra and Rechenberg, 1982b], [Mehra and Rechenberg, 1984], [Mehra and Rechenberg, 1987]

²[Duncan and Janssen, 2019], [Duncan and Janssen, 2023]

³[Brush, 1976], [Brush, 2003]

⁴[Sánchez Ron, 2001]

⁵[Monaldi, 2019]

l'estadística clàssica o de Maxwell-Boltzmann, les partícules es tracten sempre com distingibles, que significa que cada partícula es pot identificar de manera única de les altres.

Com explica Raj Kumar Pathria en el seu conegut llibre sobre mecànica estadística⁶, en el context clàssic la suposició de partícules distingibles permet simplificar el càlcul de les propietats termodinàmiques d'un sistema i es considera que cada partícula té el seu propi estat, independentment de les altres partícules. La distribució de Maxwell-Boltzmann descriu la distribució de velocitats de les partícules en un gas ideal. Aquesta distribució es deriva a partir de la suposició que es pot identificar cadascuna de les partícules i que, a més, aquestes no interactuen entre sí (excepte per col·lisions elàstiques breus i poc freqüents). Sota aquestes condicions, es pot demostrar que la probabilitat que una partícula tingui una velocitat en un rang particular depèn de la massa de la partícula i la temperatura del gas. Aquest tractament en l'estadística de Maxwell-Boltzmann es adequat per a descriure sistemes clàssics a escales macroscòpiques, on els efectes quàntics són despreciables. No obstant, aquest enfocament fallava al descriure el comportament de les partícules a escales atòmiques o subatòmiques i amb el naixement de la física quàntica, la indistingibilitat i les interaccions quàntiques entre partícules jugaran un paper crucial que portaran a la formulació de les noves estadístiques de la mecànica quàntica.

A continuació, farem un breu resum dels aspectes més rellevants que s'han de tenir en compte per posar en context la nostra investigació.

1.1.1 El principi de Boltzmann

Fins al 1924, l'estadística formulada principalment per Josiah W. Gibbs, Albert Einstein i Ludwig Boltzmann a finals del segle XIX era l'única manera d'analitzar l'equilibri tèrmic fent servir la teoria cinètica dels gasos per explicar el comportament termodinàmic d'un gas partir del moviment de les seves molècules. Com expliquen els historiadors M. J. Klein⁷ o S. G. Brush⁸, Boltzmann va presentar una solució del problema que permetia inclús generalitzar la solució en el cas de processos irreversibles. Va definir la probabilitat d'un estat del gas com el número d'estats microscòpics compatibles amb les variables termodinàmiques emprades per a definir l'estat del gas (per exemple: massa, volum i energia). La novetat introduïda per Boltzmann va ser, doncs, que no és necessari que l'estat en el que es troba el gas sigui un estat d'equilibri. L'estat d'equilibri serà el de major probabilitat. Boltzmann troba que l'entropia termodinàmica és una mesura de la probabilitat i, després de postular que el problema termodinàmic sempre evoluciona cap a estats d'igual o major probabilitat (hi ha una tendència natural cap a l'equilibri), podrà demostrar que sempre es complirà el segon principi de la termodinàmica: l'entropia mai podrà decreixer. Als capítols següents, veurem que la formulació de l'estadística quàntica està basada en gran part en el que es coneix com principi de Boltzmann⁹ que, a partir del raonament anterior, permet escriure l'entropia d'un estat com

$$S = k \log W \quad (1.1)$$

on k és una constant coneguda com a “constant de Boltzmann” i W és la probabilitat de trobar l'estat en qüestió.

⁶[Pathria, 1972], *Historical Introduction*, p. 1-6

⁷[Klein, 1973]

⁸[Brush, 1976]

⁹És Einstein qui, en la seva cèlebre publicació de 1905 sobre l'efecte fotoelèctric, li assigna aquest nom a l'expressió (1.1), tot i que ho fa en un to crític. Per a més detall del paper que juga el principi de Boltzmann en el treball d'Einstein de 1905 vegeu [Navarro and Pérez, 2002].

Per això, donada la importància d'aquest principi en les estadístiques quàntiques, explicarem breument quins són els raonaments de Boltzmann per poder arribar a l'expressió anterior.

Des del punt de vista mecànic, l'estat energètic del gas queda definit per l'energia que té cadascuna de les seves molècules. L'energia total del gas es pot distribuir de diferents formes entre les seves molècules. Cadascuna de les distribucions possibles és el que Boltzmann anomena “complexió”.

Cada molècula només podrà tenir una energia cinètica que sigui un múltiple natural d'una quantitat arbitrària ϵ . Donat un gas format per n molècules, amb energia total $E = \lambda\epsilon$, cada distribució possible quedarà caracteritzada per un conjunt de nombre naturals ω_k , que representen el número de molècules amb energia $k\epsilon$. Per tal de poder determinar una complexió, necessitem conèixer, doncs, quina energia té cadascuna de les molècules del gas. Però un estat és compatible amb moltes complexions diferents. Exactament, el número de possibles complexions que caracteritzarà l'estat del gas vindrà donat per:

$$W = \frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \dots \omega_p!} \quad (1.2)$$

que és el valor que Boltzmann adopta com una mesura de la probabilitat de trobar l'estat.

En l'estat d'equilibri, segons el postulat de Boltzmann, tindrem el valor màxim de W , tenint en compte les lligadures que el nombre total de partícules del gas i l'energia total venen donades per

$$\sum_0^p \omega_p = n \quad (1.3)$$

$$\sum_0^p p \omega_p \epsilon = \lambda E \quad (1.4)$$

Per raons pràctiques i per poder fer servir l'aproximació d'Stirling¹⁰ (al tenir sempre valors molt grans per a n i ω_k en el cas de les molècules d'un gas), Boltzmann va calcular el màxim de $\ln W$. I al passar al límit $\epsilon \rightarrow 0$ per tal de recuperar el límit continu clàssic de l'energia de les molècules, va obtenir dos resultats molt importants: per un costat, va trobar la distribució de Maxwell per a l'energia cinètica de les molècules i, per l'altre, va justificar que el valor de $\ln W$ en l'equilibri coincidia amb l'entropia del gas.

Boltzmann va estendre la identificació de l'entropia amb $\ln W$ per a estats de no equilibri, permetent associar un valor de l'entropia S a qualsevol estat del gas. Això li va permetre deduir que l'entropia del gas sempre creixia fins assolir a una valor màxim, el de l'estat en equilibri. A més, va generalitzar que els resultats que havia obtingut havien de poder-se aplicar també als casos d'un líquid o un sòlid, ja que un gas no representava en principi cap sistema especial. I d'aquesta manera va formular el que es coneix com la interpretació probabilística del segon principi de la termodinàmica.

1.1.2 L'entropia: l'equació de Sackur-Tetrode i la discussió al voltant de l' $N!$

Les discussions al voltant de les dificultats per entendre l'entropia i la seva singularitat daten de finals del segle XIX. Amb l'ajuda de la publicació de Francisco Paños i Enric Pérez¹¹, en aquesta secció

¹⁰L'aproximació d'Stirling diu que per a valors de a grans es pot escriure que $\log a! \approx a \log a - a$.

¹¹[Paños and Pérez, 2015]

volem veure de manera molt resumida quins van ser els desenvolupaments de Sackur i Tetrode entre el 1911 i el 1913 per al càlcul de l'entropia absoluta, on introduïen la necessitat d'afegir un factor $N!$ per mantenir-ne l'extensivitat.

Gibbs va ser un dels primers en destacar les complicacions a l'hora d'entendre aquesta quantitat termodinàmica en termes purament mecànics. En el seu llibre “Sobre l'equilibri de substàncies heterogènies” del 1876, hi ha una cita coneguda on explica que, sorprenentment, l'expressió per l'entropia d'una mescla de gasos diferents no es podia aplicar a una mescla d'un mateix gas. Al 1902 Gibbs va tornar a abordar aquesta qüestió al final del seu famós llibre “Principis elementals en Mecànica Estadística”¹². Allà diu que s'ha d'utilitzar el que anomena fase genèrica per a tractar amb gasos ideals i això implicava un factor de permutació $N!$ per tal que l'entropia romangués extensiva. Segons Gibbs, la modificació de la constant de l'entropia deguda a la introducció d'aquest factor és físicament irrellevant. El mateix havia afirmat Boltzmann al 1877 quan, en un procediment similar¹³, restava del logaritme de la probabilitat d'una distribució el terme $N \ln N$. En els raonaments de Gibbs i Boltzmann, doncs, només eren realment significatives les diferències d'entropia i és per aquest motiu que s'utilitzava una equació per a l'entropia del gas ideal amb una constant indeterminada.

Amb el teorema del calor de Nernst de 1906¹⁴ i la formulació de Planck que proporcionava una referència absoluta per a l'entropia, alguns físics van pensar que la física quàntica potser podria proporcionar una expressió analítica per a l'entropia absoluta. Otto Sackur va ser el primer en intentar-ho al 1911¹⁵ i va arribar a una expressió per a la constant de l'entropia a partir de mètodes estadístics. Sackur va relacionar la constant obtinguda per ell amb la que apareixia en la fórmula de Nernst de la pressió de vapor (i que Nernst havia anomenat com “constant química”)¹⁶ i va imposar-ne l'extensivitat. Sackur va concloure que el valor de la regió quàntica elemental depenia del número de partícules del sistema. El següent en intentar-ho va ser Hugo Tetrode¹⁷. Tetrode argumentava que en un sistema format per molècules iguals i intercanviables, el número total de microestats havia de reduir-se a $N!$ i vinculava la propietat d'identitat amb l'extensivitat: un correcte tractament de la identitat de les partícules assegurava l'extensivitat del sistema. Val la pena mencionar que aquest és un dels arguments més populars per a justificar la introducció del factor $1/N!$ en el càlcul de la constant absoluta de l'entropia. En aquest cas, la regió elemental de Tetrode no depenia d' N a diferència de la de Sackur¹⁸. En un primer moment, Sackur va rectificar el seu resultat original i va recórrer a l' $N!$, però va tornar a rectificar novament al 1913¹⁹. En aquest darrer article, dividia el volum del sistema en petites caixes de volum $\frac{V}{N}$ per al càlcul de les integrals de fase i calculava l'entropia total com la suma d'entropies individuals, assegurant així l'extensivitat. Tetrode, per la seva

¹²[Gibbs, 1960]

¹³[Boltzmann, 1877]

¹⁴El teorema de Nernst, o tercer principi de la termodinàmica, estableix que és impossible arribar a una temperatura de zero absolut mitjançant un número finit de processos físics. En altres paraules, com més s'apropa un sistema al zero absolut, més difícil és reduir-ne la temperatura. Una implicació important del teorema de Nernst és que l'entropia d'un sistema perfectament cristal·lí (sense defectes en la seva estructura) tendeix a zero quan la temperatura s'apropa al zero absolut. Això, que també es coneix com la llei de Nernst de la calor, es tradueix en que la capacitat calorífica de tots els cossos tendeix a zero quan la temperatura s'apropa als 0K.

¹⁵[Sackur, 1911]

¹⁶[Desalvo, 1992]

¹⁷[Tetrode, 1912]

¹⁸[Grimus, 2013]

¹⁹[Sackur, 1913]

banda, va intentar millorar el seus arguments²⁰ després de la forta crítica que va rebre per part de Lorentz²¹, que afirmava que “la forma en la que s’havia fet aquesta aplicació requeria més explicació i justificació”. En aquesta segona publicació, veiem que la justificació per a la introducció del factor $N!$ seguia sent obscura però, segons ell, la nova “probabilitat termodinàmica” aquest cop sí que va satisfer a Lorentz i amb això sembla que ell també es va donar per satisfet.

Einstein també va expressar la seva opinió sobre el tema. En una comunicació llegida probablement a la Societat Alemanya de Física²² al febrer de 1916, va intentar eliminar “tot l’aparell confús” al voltant d’aquest tema. La posició d’Einstein se centrava en que ell no considerava que els models cinètics clàssics fossin suficientment vàlids com per a poder-ne extreure gaires conclusions.

Posteriorment, al 1920, Trkal i Ehrenfest també van criticar la confusió que hi havia al voltant d’aquest assumpte i van presentar arguments en la línia dels d’Einstein²³. Ells van arribar a qüestionar la fiabilitat del mètode de la fórmula de la pressió de vapor. Des del seu punt de vista, no podia ser una coincidència que sempre fos el mateix punt el que romania obscur: “saber com una expressió del tipus N^{-N} (Sackur) o $N!^{-1}$ (Tetrode) pot ser forçada en la probabilitat termodinàmica W per a obtenir un valor admissible per a l’entropia”. Ells volien poder deduir la dependència amb N a partir d’un procés en el que aquesta canviés de manera reversible, per poder així comparar les raons de la probabilitat amb les diferències en l’entropia. Aquesta publicació d’Ehrenfest i Trkal va rebre una resposta de Planck. Planck venia usant la justificació de Tetrode per a l’ús del factor $1/N!$ des del 1916 i al 1921 va perseverar en l’ús d’aquella justificació, així com en la definició absoluta de l’entropia²⁴. Erwin Schrödinger també va escriure un article poc després on examinava diferents maneres d’entendre el principi de Boltzmann. En aquesta publicació Schrödinger arribava a fins a quatre definicions diferents de l’entropia i assenyalava les debilitats dels arguments de Tetrode i Planck, basats bàsicament en el fet que les partícules idèntiques eren intercanviables²⁵.

Al capítol 2 veurem que amb les contribucions de Bose i Einstein al 1924-25²⁶ l’escenari canvia radicalment. Einstein arriba a una nova expressió per a l’entropia que compleix el teorema de Nernst mentre manté la condició d’extensivitat, sense necessitat d’introduir factors *ad hoc*. A més, al calcular el límit clàssic, Einstein mostra que s’arriba a l’equació de Sackur-Tetrode. Des de llavors, s’entén que l’equació de Sackur-Tetrode s’ha de considerar com un cas límit que pot derivar-se partir de principis més generals. En un sentit estricte, es pot dir que és una aproximació del comportament dels gasos ideals quan la temperatura es prou alta o la densitat prou baixa (o ambdues coses a la vegada). La dependència amb N s’ha de discutir, doncs, sota premisses diferents²⁷.

És important fer notar que tot i que històricament les aportacions de Sackur i Tetrode són rellevants, les evidències experimentals de l’equació proporcionada per Sackur i per Tetrode no van permetre concloure que fos correcta. El debat sobre el valor de la constant de l’entropia va continuar, com veurem abastament sobretot al capítol 3.1, durant els anys següents a la publicació dels seus treballs.

²⁰[Tetrode, 1915]

²¹[Lorentz, 1917]

²²*Deutsche Physikalische Gesellschaft*.

²³[Ehrenfest and Trkal, 1920]

²⁴[Planck, 1922], [Monaldi, 2009]

²⁵[Schrödinger, 1925]

²⁶[Bose, 1924], [Einstein, 1924], [Einstein, 1925a], [Einstein, 1925b]

²⁷[Seglar and Pérez, 2014]

1.2 De la teoria quàntica antiga a la mecànica quàntica

En aquesta secció explicarem de manera molt resumida com va néixer la teoria quàntica per intentar donar resposta a aquells aspectes que la teoria clàssica no podia explicar i que hem mencionat en els apartats previs. Basant-nos en la bibliografia i per no entrar directament als temes que relacionats amb la investigació portada a terme en aquesta tesi, per donar una mica de context històric i explicar quin era l'estat de la qüestió abans del 1924, explicarem com neix primer una teoria quàntica primitiva, que avui dia s'anomena teoria quàntica antiga (comunament coneguda com OQT, per les seves sigles en anglès “*Old Quantum Theory*”), que evolucionarà cap a la mecànica quàntica.

1.2.1 L'origen de la teoria quàntica: Planck i Einstein

La OQT va sorgir com a resposta a diverses observacions experimentals que desafiaven la física clàssica, particularment aquelles relacionades amb la radiació del cos negre.

En primer lloc, el treball innovador de Max Planck el 1900, on va introduir el concepte de nivells d'energia quantitzats per explicar la distribució espectral de la radiació del cos negre, va servir com a pedra angular per a aquest nou marc teòric²⁸. Com explica Navarro²⁹, Planck va trobar una fórmula per expressar la distribució espectral de la densitat d'energia de la radiació tèrmica emesa per un cos negre $\rho(\nu, T)$ (energia emesa per unitat de volum i per unitat d'interval de freqüència), que en notació actual s'expressa com

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (1.5)$$

on T és la temperatura, k és la constant de Boltzmann i h una nova constant universal que més endavant es coneixeria com “constant de Planck”. La justificació teòrica per a aquesta llei de la radiació del cos negre es basava en la determinació de l'entropia mitjana per ressonador $\bar{S}(\nu, E)$ per a un conjunt de ressonador monocromàtics de freqüència ν i energia total E i la introducció de la temperatura a través de la relació $\frac{1}{T} = \frac{\partial \bar{S}(\nu, E)}{\partial E(\nu, T)}$. Calia doncs trobar una forma de calcular l'entropia mitjana $\bar{S}(\nu, E)$, però Planck no va ser capaç de trobar manera convincent de calcular-la. Mitjançant el que més tard va anomenar “un acte de desesperació” va acabar aplicant els mètodes estadístics de Boltzmann al problema de la radiació i aquella justificació³⁰ conduïa a una restricció: els ressonadors planckians de freqüència ν no podien absorbir i emetre qualsevol quantitat d'energia, sinó només quantitats múltiples d'una unitat elemental (que es coneix com a quàntum d'energia³¹) de valor $\varepsilon = h\nu$. La proposta de Planck que l'energia s'emet o s'absorbeix en paquets discrets (quanta), va posar en dubte el concepte de transferència d'energia contínua, assumit fins llavors per la física clàssica. Aquesta proposta implicava que els nivells d'energia no són continus, sinó que existeixen estats energètics discrets i quantitzats i que els intercanvis d'energia ocorren en unitats discretes, que posseeixen una quantitat d'energia específica determinada per la constant de Planck.

Posteriorment, al 1905, Einstein va publicar a la revista *Annalen der Physik* un article que portava per títol “Sobre un punt de vista heurístic referent a la producció i transformació de la llum”³². Anem

²⁸[Planck, 1900a]

²⁹[Navarro, 2020], p. 93-94

³⁰Que implicava dotar les lleis de la termodinàmica d'un cert caràcter estadístic, a Planck no li va agradar gens degut a la seva adhesió al principi del caràcter absolut de les lleis de la física.

³¹El terme original utilitzat per Planck va ser “*quantum*”, terme en alemany d'origen llatí”. Aquest terme aviat es va introduir a altres llengües sense ser traduït especialment després del congrés Solvay de 1911.

³²[Einstein, 1905]

a veure de manera resumida quins són els resultats que presenta Einstein en aquesta publicació (per a més detall es pot consultar, per exemple, [Navarro, 2020], p. 96-107).

En la introducció d'aquest article, Einstein diu que li sembla que les observacions de la “radiació negra” es poden entendre millor si se suposa que l'energia de la llum està discontinuament distribuïda en l'espai (al contrari del que es desprèn de la teoria de Maxwell, que considera que l'energia és una funció espacial continua per a tots els fenòmens purament electromagnètics i, per tant, també per a la llum). D'acord amb aquesta hipòtesi³³:

Quan un raig de llum emergeix des d'un punt, l'energia no està contínuament distribuïda sobre un espai cada cop més gran, sinó que consisteix en un número finit de quanta d'energia que estan localitzats en punt de l'espai, es mouen sense dividir-se i únicament poden ser absorbits o produïts com un tot.

Al contrari de Planck³⁴, Einstein considera revolucionària aquesta idea de la possible discontinuïtat tant de la distribució espacial de l'energia com de l'intercanvi energètic entre matèria i radiació. A partir d'un tractament invers al que era habitual: parteix de les relacions macroscòpiques per obtenir el corresponent valor de la probabilitat en lloc de partir d'una descripció probabilística de la radiació per a obtenir-les. Einstein comença, doncs, partint de la llei de Wien

$$\rho_\nu = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

on α i β són constants. Abans de seguir aclareix que les observacions existents per a la radiació del cos negre mostren que aquesta llei no és vàlida, però que sí que està confirmat experimentalment que sigui vàlida per a alts valors de ν/T i que, tenint en compte això, els resultats que ell presenta només són vàlids dins de certs límits. És si més no sorprenent que no parteixi de la recent publicada llei de Planck i que ni tan sols justifiqui perquè no la utilitza. La llei experimental de Wien per a la radiació del cos negre correspon a una situació física en la que es compleix que $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ i aquest fet és el que va permetre que Einstein arribés a un resultat correcte sense tenir en compte la no distingibilitat dels quanta de llum, tot i que va ser el que faria aflorar el caràcter discret de la radiació que, com veurem d'aquí uns moments, serà la principal troballa d'Einstein en aquest treball de 1905. Com explica el físic i historiador Luis Navarro³⁵, pot sorprendre descobrir que si Einstein hagués utilitzat la llei de Planck enlloc de la de Wien, no hagués arribat a “descobrir” el quàntum de llum: la llei de Planck, l'estadística de Boltzmann i la quantització de l'energia de la radiació són incompatibles. Un dels resultats més rellevants als que arriba Einstein són el càlcul de la variació de l'entropia de la radiació monocromàtica de freqüència ν quan es produeix un canvi en el volum de la cavitat (que passa de V_0 a V) a energia constant E , com:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \log\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (1.6)$$

a partir de la introducció de la terminologia “principi de Boltzmann” per referir-se a la relació entre l'entropia termodinàmica S i la probabilitat relativa W de l'estat macroscòpic corresponent donada per l'expressió

³³[Einstein, 1905], p. 133

³⁴Que introdueix la discontinuïtat com una hipòtesi merament formal, per poder arribar al resultat que buscava (vegeu [Navarro, 2020] (p. 98, nota 1) on es reproduïx un fragment de la carta amb data 7/10/1931 que va enviar Planck al seu amic físic R. W. Wood, on expressa aquesta idea).

³⁵[Navarro, 2020], p. 320-321.

$$S = \frac{R}{N} \log W \quad (1.7)$$

on R és la constant de Rydberg i N el número d'Avogadro. En el cas particular de la radiació monocromàtica, de freqüència ν i energia E , tancada en una cavitat de volum V_0 , amb parets totalment reflectants, la probabilitat W de que tota l'energia de la radiació estigui continguda en una part de volum V , dins de V_0 , en un instant determinat, Einstein escriu que vindria donada per

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}} \quad (1.8)$$

A continuació, considera el cas d'un gas ideal d' n molècules en un volum V_0 i es pregunta pel valor de la probabilitat W de que les molècules es troben en un instant determinat en un volum V dins de V_0 . A aquesta probabilitat, que Einstein denomina "probabilitat estadística" li assigna el valor "evident" (en alemany original "*offenbar*")

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^n \quad (1.9)$$

És la comparació entre aquestes dues expressions (1.8) i (1.9) el que porta a Einstein a enunciar el resultat més important del seu treball: dins del rang de validesa de la llei de radiació de Wien, la radiació monocromàtica de baixa densitat es comporta termodinàmicament com si estès formada per quanta d'energia mútuament independents i que tenen magnitud $h\nu$ ³⁶. Torna a ser sorprenent que Einstein en cap moment compara conceptualment els seus quanta d'energia amb els que havia introduït Planck cinc anys abans.

La comunitat científica va trigar al voltant de 20 anys a considerar indubtablement vàlida la hipòtesi dels quanta d'Einstein. El mateix Einstein es referia a ella en els següents termes³⁷:

Insisteixo en el caràcter provisional d'aquesta idea auxiliar [la hipòtesi quàntica], que no sembla compatible amb les conclusions de la teoria ondulatoria experimentalment contrastades.

En canvi, les idees quàntiques de Planck van ser més ben acceptades. L'opinió de Pais al respecte és que el motiu de que una hipòtesi fos acceptada i l'altra no, es devia a que una era de caràcter teòric i l'altra relacionada amb els resultats experimentals³⁸. En canvi, Navarro opina que hi havia una tercera raó relacionada amb el rebuig de la idea d'Einstein: la hipòtesi quàntica d'Einstein suggeria revisar les equacions de Maxwell per al camp de radiació, en canvi, la hipòtesi quàntica de Planck no semblava alterar (en principi) la teoria electromagnètica de Maxwell. Això, lligat al prestigi de Planck, que ocupava una càtedra a la Universitat de Berlín des de 1892, hauria contribuït a que no es rebutgés la seva idea quàntica com sí que es va rebutjar obertament la d'Einstein³⁹.

El prestigi d'Einstein va començar a créixer de manera significativa després de la seva participació al primer congrés Solvay l'any 1911. L'objectiu principal d'aquest congrés va ser discutir sobre la qüestió dels quanta d'energia que havia proposat Planck per primera vegada i que s'havia aplicat i

³⁶En l'original Einstein escriu la magnitud dels quanta com $\frac{R\beta\nu}{N}$, però a partir del treball de Planck ja se sap que $R\beta/N$ és una constant universal identificada com h (que més tard s'anomenaria constant de Planck), de manera que posteriorment s'estableix la notació típica del valor dels quanta de llum com $h\nu$.

³⁷Intervenció d'Einstein al primer congrés Solvay de 1911 que reproduceix [Navarro, 2020] a la pàgina 127.

³⁸[Pais, 1982], p. 389

³⁹[Navarro, 2020], p. 128

utilitzat posteriorment per Einstein i altres físics ja al 1911. Els dos temes centrals que es van tractar a Brussel·les van ser la radiació del cos negre i la calor específica dels sòlids. Degut a que, com hem dit, en alguns aspectes la hipòtesi dels elements d'energia contradia teories vigents i contrastades experimentalment, la comunitat científica considerava necessari discutir sobre la naturalesa d'aquest quàntum i sobre la manera d'incorporar-los a la física, així com veure possibles aplicacions. Al finalitzar el congrés, es podria dir que la major part dels assistents estaven convençuts que les discontinuïtats s'acabarien instal·lant definitivament en la física, tot i que encara hi havia certa confusió general sobre quina era la manera més adequada de procedir a partir d'aquell moment⁴⁰.

L'evolució de la teoria quàntica va continuar amb la proposta del model de l'àtom de Bohr de 1913, que va expandir les idees de Planck proposant un nou model per a l'àtom. El model de Bohr postulava que els electrons orbiten el nucli atòmic en òrbites quantitzades específiques, o nivells d'energia, en lloc de fer-ho per tot un continu d'energia com suggereix la física clàssica. Aquestes òrbites permeses corresponen a nivells d'energia discrets i els electrons es troben fent transicions entre ells, absorbint o emetent quanta d'energia. El model de Bohr va explicar amb èxit la naturalesa discreta dels espectres atòmics observats en experiments d'espectroscòpia, proporcionant evidència contundent de la quantització de l'energia⁴¹.

La generalització del procediment de quantització (que havia resultat molt exitós per al cas de l'àtom d'hidrogen), es va portar a terme per part de Bohr en la segona part de la seva famosa trilogia de 1913⁴². Bohr assumia que els electrons en l'estat fonamental ocupaven un anell coaxial i estaven situats a intervals regulars, girant tots en el mateix sentit al voltant del nucli. En aquest nou model atòmic, s'incorporava la idea de quantització del moment angular i la teoria dels nivells d'energia quantitzats en els àtoms, establint les bases per a la comprensió de l'estructura atòmica. Aquests articles contenen una sèrie de postulats que sovint es coneixen amb el nom de "postulats de Bohr" i que van jugar un paper fonamental en la OQT, especialment en la configuració de la nostra comprensió de l'estructura atòmica i el comportament dels electrons dins dels àtoms. Aquestes suposicions en les que es basava el model de Bohr eren les següents:

(1) La radiació no s'emet (o absorbeix) de manera continua com se suposava en l'electrodinàmica clàssica, sinó només en la transició entre estats "estacionaris".

(2) L'equilibri dinàmic dels sistemes en els estats estacionaris està governat per les lleis clàssiques de la mecànica, mentre que aquestes lleis no són vàlides en la transició entre dos d'aquests estats.

(3) La radiació emesa (o absorbida) durant la transició entre dos estats estacionaris és homogènia⁴³ i la relació entre la freqüència ν d'aquesta radiació i l'energia total E ve donada per $E = h\nu$, on h és la constant de Planck.

(4) Els diferents estats estacionaris d'un sistema simple que consisteixi en un electró rotant al voltant d'un nucli positiu estan determinats per la condició que la relació entre l'energia total i la freqüència de revolució de l'electró ha de ser un múltiple enter de $h/2$. Assumint que l'òrbita de l'electró és circular, això és equivalent a dir que el moment angular de l'electró al voltant del nucli ha de ser un múltiple enter de $h/2\pi$.

(5) L'estat "permanent" d'un sistema atòmic (l'estat en el que l'energia emesa és màxima) està determinat per la condició que el moment angular de cada electró al voltant del centre de la seva òrbita ha de ser igual a $h/2\pi$.

⁴⁰[Navarro, 2020], p. 197; [Duncan and Janssen, 2019], p. 8-16

⁴¹Vegeu l'apèndix B per a més detall sobre l'àtom de Bohr i la construcció del model i també [Duncan and Janssen, 2019] (p. 10-15 i p. 177-201)

⁴²[Bohr, 1913]

⁴³Quan parla de radiació homogènia, Bohr vol dir monocromàtica.

Aquestes assumpcions implicaven que els electrons només poden fer transicions entre òrbites quantitzades absorbint o emetent quantitats discretes d'energia, que corresponen a la diferència d'energia entre les òrbites inicials i finals. Aquest concepte va proporcionar una explicació qualitativa de les línies espectrals discretes observades en els espectres d'emissió i absorció atòmica, com ara la sèrie de Balmer en l'hidrogen⁴⁴. Les assumpcions (2) i (5), però, eren incompatibles amb àtoms multielectrònics amb més d'un anell d'electrons orbitant al voltant del nucli. Veiem doncs que, tot i que el nou model atòmic proposat per Bohr va millorar la teoria, la OQT va continuar presentant algunes inconsistències com aquesta que mai es podrien resoldre.

Les regles de quantització d'Arnold Sommerfeld formulades al 1916, per la seva banda, també van tenir un paper significatiu en la OQT, especialment en el perfeccionament del model de l'àtom de Bohr i en l'extensió de la seva aplicabilitat a sistemes atòmics més complexos. Mitjançant l'ampliació del model de Bohr per incloure òrbites el·líptiques i nombres quàntics addicionals i amb la incorporació d'efectes relativistes, les contribucions de Sommerfeld van obrir el camí per a una comprensió més profunda de l'estructura i la dinàmica atòmiques, preparant el terreny per al desenvolupament de la mecànica quàntica moderna.

Aquestes regles estableixen que cadascuna de les accions integrals del sistema, que corresponen a les variables de moviment periòdic, ha de ser igual a un múltiple enter de la constant de Planck. Matemàticament, s'escriu com

$$J = \oint p_n q_n = nh, \quad (1.10)$$

on J és l'acció integral per a la coordenada q_n amb moment conjugat p_n , n és un nombre quàntic enter i h és la constant de Planck. Aquest principi permet quantitzar les òrbites dels electrons en l'àtom.

L'ampliació del model de Bohr va ajudar a descriure millor el comportament dels electrons a l'interior dels àtoms, tot i que tampoc se'n va acabar de sortir i continuaven havent-hi certs aspectes que no es podien explicar. Sommerfeld també va introduir números quàntics addicionals més enllà del nombre quàntic principal (n) proposat per Bohr. Aquests nombres quàntics addicionals, com ara el nombre quàntic azimutal (m_l) i el nombre quàntic magnètic (m_s), van proporcionar una descripció més completa del moviment de l'electró dins de l'àtom, incloent-ne l'orientació i el moment angular. Amb això, les regles de quantització de Sommerfeld van explicar amb èxit l'estructura fina observada en els espectres atòmics, especialment la divisió de les línies espectrals en múltiples components en certes condicions.

La OQT va sobreviure només al voltant d'una dècada. Per una banda, sense l'espín (que no s'havia descobert encara) amb el seu moment magnètic associat, es feia complicat explicar algunes línies espectrals complexes o la divisió de línies sota la influència d'un camp magnètic extern (efecte Zeeman) sense considerar-lo. Per altra banda, hi havia la imatge dels electrons en òrbites donant voltes al voltant del nucli, que posteriorment es va veure que no era correcta.

1.2.2 La mecànica matricial

La formulació de la mecànica quàntica durant la segona meitat de 1925 i inicis de 1926, va permetre trobar resposta a alguns dels problemes que la teoria quàntica de Bohr-Sommerfeld no

⁴⁴Vegeu l'apèndix B per a més detall.

aconseguien resoldre, ni amb l'ús del principi de correspondència ni afeblint les regles quàntiques. La mecànica quàntica es divideix en dues vessants, la mecànica matricial per una banda i la mecànica ondulatoria de Schrödinger per l'altra (ambdues complementades amb la formulació de Dirac), que el propi Schrödinger mostrà que eren equivalents en un article publicat al maig de 1926⁴⁵.

La idees de la mecànica matricial ràpidament es van estendre per Europa, en detriment de la OQT. A més, els articles fonamentals de la nova teoria es van publicar tots en un breu període de temps. El primer article de Heisenberg⁴⁶ es va enviar al juliol de 1925 a la revista *Zeitschrift für Physik* i es va publicar al setembre. L'article de Born i Jordan on s'introdueix la formulació matricial⁴⁷ i al que remet aquest de Heisenberg que acabem de mencionar, va enviar-se a finals de setembre a la mateixa revista i es va publicar al novembre. El primer treball de Dirac sobre les equacions fonamentals de la mecànica quàntica⁴⁸ va ser enviat per Fowler al mes de novembre del mateix any i es va publicar al mes de febrer de 1926. Per últim, l'article de Dirac sobre la mecànica quàntica que hem considerat seminal⁴⁹ per a la fundació de l'estadística quàntica que avui dia coneixem com estadística de Fermi-Dirac es va enviar només nou dies abans que Born, Heisenberg i Jordan enviessin la coneguda publicació "*Das Dreimännerarbeit*" a *Zeitschrift für Physik*⁵⁰, amb la seva formulació de la mecànica quàntica. Veurem amb més detall quin era el contingut d'aquestes publicacions als capítols 6 i 7.

El que va passar a continuació va ser una explosió de treballs (entre ells el de Pauli⁵¹, que va aconseguir resoldre l'espectre de l'àtom d'hidrogen utilitzant la teoria desenvolupada al *Dreimännerarbeit* i que comentarem al capítol final) que va culminar en una nova teoria quàntica.

A part de tots aquests treballs és molt rellevant tota la informació que es van intercanviar per correspondència la major part dels físics rellevants en aquella època. Com mencionen Mehra i Rechenberg⁵², n'és un exemple excepcional totes les cartes intercanviades entre Pauli i Heisenberg degut a la seva estreta relació. A través d'aquestes cartes, Pauli va poder conèixer de primera mà tot el desenvolupament que Heisenberg estava portant a terme. Heisenberg també va visitar-lo a Hamburg entre mitjans d'octubre de 1925 i principis de novembre, just quan havia acabat els seus càlculs de l'àtom d'hidrogen fent servir la mecànica matricial. A partir d'aquest contacte, Pauli va poder escriure el seu article sobre l'espectre de l'àtom d'hidrogen de maig de 1926 amb els càlculs dels estats energètics de l'hidrogen, tot i que no es va publicar fins mesos més tard perquè es va voler esperar a poder incloure-hi les correccions relativistes.

En general, la comunitat científica va rebre la mecànica quàntica amb una actitud positiva⁵³. La propagació es va portar a terme a través de més desenvolupaments teòrics que es van fer *a posteriori* i els principals llocs que van liderar aquesta propagació van ser els mateixos que fins aquell moment havien estat el bressol de la nova teoria quàntica. Born, Heisenberg i Jordan a Göttingen van treballar en estendre els mètodes inventats per ells per poder-los aplicar a un ampli ventall de fenòmens. Pauli a Hamburg es va esforçar per aplicar el formalisme matricial i calcular les intensitats de les línies

⁴⁵[Schrödinger, 1926f]

⁴⁶[Heisenberg, 1925b]

⁴⁷[Born and Jordan, 1925]

⁴⁸[Dirac, 1925]

⁴⁹[Dirac, 1926a]

⁵⁰[Born et al., 1926]

⁵¹[Pauli, 1926]

⁵²[Mehra and Rechenberg, 1987], p. 235

⁵³[Mehra and Rechenberg, 1984], p. 241

de Balmer de l'espectre de l'hidrogen, a més de fer molta difusió de la mecànica quàntica i intentar involucrar a més científics amb la nova teoria. A Cambridge, Dirac va treballar en la generalització dels mètodes dels *q-numbers*. Per últim, tot i que Bohr a Copenhaguen no va publicar cap treball que contribuís a la creació de la mecànica matricial, el seu col·laborador Kramers va aprendre ràpidament els mètodes de la mecànica matricial i va desenvolupar el seu treball sobre la teoria de dispersió.

Val la pena mencionar però, que no tothom va abraçar la nova teoria sense recances. Com descriu Sánchez-Ron en el seu llibre sobre la història de la física quàntica⁵⁴, es podria dir de manera resumida que es van formar dos grups: els moderns, encapçalats per Born, Bohr y Pauli que la van acceptar, i els antics, que la rebutjaven. El problema dels que no l'acceptaven bàsicament eren les matemàtiques. Al 1925-1926 molt pocs físics estaven familiaritzats amb el càlcul matricial i menys encara si aquest involucrava matrius infinites (que ni tan sols Heisenberg coneixia, només Jordan i Born i perquè aquest últim havia estat treballant a Göttingen com ajudant de David Hilbert, un dels matemàtics més importants en aquella època). En el grup dels que rebutjaven la nova teoria estava, paradoxalment, Einstein, un dels pares dels quanta i, per tant, de la teoria quàntica.

1.2.3 La teoria ondulatoria de Schrödinger

La teoria ondulatoria de Schrödinger, sovint anomenada mecànica ondulatoria, és un dels pilars fonamentals de la mecànica quàntica⁵⁵. La va formular Erwin Schrödinger en una trilogia d'articles publicats al març del 1926⁵⁶ i se centra en la descripció dels sistemes físics a nivell quàntic mitjançant l'ús de funcions d'ona a partir de les idees prèviament formulades per Louis de Broglie⁵⁷.

En la teoria de Schrödinger, cada partícula o sistema quàntic es descriu mitjançant una funció d'ona, representada per la lletra grega Ψ . Aquesta funció és una descripció matemàtica de l'estat quàntic d'un sistema i inclou informació sobre totes les propietats mesurables (la posició, el moment, l'energia...) de les partícules.

L'evolució temporal de la funció d'ona està determinada per l'equació de Schrödinger. Aquesta és una equació diferencial parcial que estableix com canvia la funció d'ona amb el temps. Existeixen dues formes principals de l'equació de Schrödinger: la forma dependent del temps, que descriu com evolucionen els sistemes quàntics en el temps; i la forma independent del temps, que s'usa per a trobar els estats estacionaris (és a dir, els estats amb energia fixada). Els estats estacionaris formen la base per a estudiar les propietats i comportaments de sistemes quàntics en equilibri.

L'equació de Schrödinger, en la seva forma dependent del temps per a un sistema no relativista, s'escriu com

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.11)$$

on i és la unitat imaginària, $\hbar$ és la constant de Planck reduïda ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$), $\Psi(\vec{r}, t)$ és la funció d'ona del sistema, que depèn de la posició $\vec{r}$ i el temps t , i $\hat{H}$ és l'operador Hamiltonià, que descriu l'energia total (cinètica més potencial) del sistema.

Per a sistemes en els que l'energia es conserva i no depèn explícitament del temps, se sol utilitzar la forma independent del temps de l'equació de Schrödinger, que té la forma:

⁵⁴[Sánchez Ron, 2001]

⁵⁵Recordem, com ja hem comentat, que el que avui en dia es coneix com a mecànica quàntica inclou tant la mecànica matricial formulada per Born-Heisenberg-Jordan com la mecànica ondulatoria de Schrödinger, ambdues complementades amb el formalisme desenvolupat per Dirac.

⁵⁶[Schrödinger, 1926c], [Schrödinger, 1926d], [Schrödinger, 1926b]

⁵⁷[Kragh, 1990], p. 30

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1.12)$$

on $\Psi(\vec{r})$ és la funció d'ona espacial del sistema, que ara depèn de la posició $\vec{r}$ però no del temps, E representa els nivells d'energia del sistema i $\hat{H}$ és, novament, l'operador Hamiltonià.

Segons la interpretació de la teoria de Schrödinger introduïda per Max Born⁵⁸, la magnitud al quadrat de la funció d'ona, $|\Psi|^2$, en un punt donat de l'espai, ens dóna la densitat de probabilitat de trobar la partícula en aquest punt.

Per altra banda, és de gran rellevància la característica de superposició de les funcions d'ona: les solucions a l'equació de Schrödinger poden superposar-se. Això significa que si Ψ_1 i Ψ_2 són solucions, qualsevol combinació lineal d'elles també serà una solució vàlida. Aquest principi és la base de fenòmens quàntics com la interferència o l'entrellaçament quàntic.

Per últim, la teoria de Schrödinger també defensa la noció de que els sistemes a nivell quàntic exhibeixen tant propietats de partícules com d'ones.

1.3 Dificultats de la OQT: el problema de l'heli

Com hem comentat, un dels problemes que la teoria quàntica no era capaç d'explicar era l'espectre de l'heli. A continuació, amb ajuda de les explicacions que hi ha al llibre de Duncan i Janssen sobre el problema de l'heli en la teoria quàntica antiga⁵⁹, intentarem explicar amb més detall el descobriment de l'heli i les dificultats a l'hora d'explicar-ne el seu espectre.

Quan s'observava l'heli a principis del segle XX, els espectrògrafs detectaven dos conjunts de termes, entre els quals no es produïen transicions radiatives. En un primer moment, es va pensar que es tractaria de dos elements diferents, heli i paraheli (reanomenats com ortoheli i paraheli més endavant), però tots els intents per separar-los químicament fallaven. Sense l'espín, s'intentava explicar aquest fenomen a través de les diferents orientacions espectrals de l'òrbita dels electrons. Alguns càlculs van aconseguir millorar els resultats que es tenien fins llavors per a l'energia de l'estat fonamental. Tot i això, un examen detallat dels termes de l'energia dels estats excitats del paraheli, fet per part de Born i Heisenberg l'any 1923, també va acabar en fallida.

El 20 d'octubre de 1868, Norman Lockyer va observar a través del seu espectroscopi, que apuntava al disc solar, tres línies d'emissió en vermell, blau i groc. Les dues primeres coincidien amb les conegudes línies Balmer de l'hidrogen, però la tercera estava prop de la línia D de Fraunhofer (doblet del sodi), tot i que no acabava de situar-la. Per diferenciar-la de les línies D_1 i D_2 del sodi, la van anomenar línia D_3 . Al 1870, Lockyer va començar a anomenar a l'element que havia de ser el responsable d'aquesta línia com "helium" (del mot grec *helios*, referit al sol) i el nom heli es va començar a usar de manera informal.

Un quart de segle més tard, al 1895 a Londres, William Ramsay va observar el gas emès pel mineral cleveïta (sobretot fet d'òxid d'urani) quan s'escalfava. Es pensava que el gas era nitrogen, però quan va observar-ne l'espectre, va veure una línia groga propera però diferent a les línies D del sodi. Al explicar-li al seu col·lega William Crookes aquest resultat, aquest li va dir que la línia groga corresponia a la línia D_3 de l'heli, descoberta tres dècades abans per Lockyer.

Just després de descobriment de Ramsay, Carl Runge y Friedrich Paschen, a Hannover, van començar a analitzar de manera sistemàtica el gas de cleveïta. Els seus resultats mostraven que l'espectre de l'heli es podia separar en diferents conjunts de sèries de línies espectrals i que no hi havien

⁵⁸[Born, 1926]

⁵⁹[Duncan and Janssen, 2019], p. 361-382

transicions entre els diferents conjunts. Els conjunts s'assemblaven a les tres sèries dels metalls alcalins, com el liti, però en un cas les línies eren en tots els casos singlets i en l'altre, dobles. Aquest fenomen de conjunts de sèries mai s'havia vist abans en l'espectre d'un element pur, de manera que la hipòtesi que més rellevància va prendre en aquell moment va ser que es tractava d'una mescla de dos elements: un presentava la línia groga (que era un doblet), i havia de ser l'heli de Lockyer, i les altres sèries (singlets) s'associaven a un nou element que s'anomenaria parheli en un primer moment.

Tots els intents per separar, químicament o per difusió, els components del parheli (més tard anomenat paraheli) de l'heli (més tard anomenat ortoheli), van ser infructuosos. Aquest fet sumat a que es van anar trobant altres elements amb un nombre d'electrons de valència senars que presentaven un espectre format per sèries de termes que no es comunicaven entre sí (sèries singlet i triplet) va portar a que al final del segle XIX, els científics ja van començar a assumir que es trobaven davant d'un sol element però amb un espectre més complex.

La semblança entre els termes espectrals de l'heli amb el dels metalls alcalins, suggeria que es podia tractar aplicant alguna mena de concepte d'apantallament en els seus electrons. Per això, al 1916 Sommerfeld va adoptar un model en el que un electró orbitava al voltant del nucli i el segon (l'electró de valència) ho feia en una zona més allunyada. Els nivells energètics de l'electró exterior es podien calcular amb la quantització estàndard de Bohr-Sommerfeld, però fent servir un potencial electroestàtic que consistia en la suma d'un terme degut a l'atracció nuclear $-\frac{2e^2}{r^2}$ i un altre de repulsió que sentia l'electró extern provinent de l'electró intern. En un primer moment, Sommerfeld va considerar configuracions on els dos electrons tenien òrbites coplanars, però al 1918 va introduir la opció que les òrbites no fossin coplanars. En aquest model de Sommerfeld, l'electró extern circulava en una òrbita de radi r i l'electró intern en una òrbita de radi a (amb $a = \frac{a_0}{2}$), de manera que $r \gg a$.

L'any 1920, Landé va estendre els càlculs de Sommerfeld calculant pertorbativament l'efecte de la polarització de l'electró extern sobre l'intern. La condició de quantització s'aplicava primer a les òrbites no pertorbades i el canvi d'energia de les òrbites no pertorbades cap a les reals es computava en termes d'un procés adiabàtic en el que l'electró intern es portava adiabàticament des de la seva posició propera al nucli i l'extern des de l'infinit. Per a òrbites coplanars es trobava que hi havia un acord qualitatiu amb els termes espectrals de l'ortoheli (amb el millor acord per als casos de les òrbites tipus P ($n \geq 2$) i tipus D ($n \geq 3$)). També hi havia cert acord per als nivells P del parheli, tot i que per al nivell S ($n = 1$) el model de Sommerfeld-Landé no s'ajustava gens. Al ampliar els càlculs a òrbites no coplanars, els resultats van millorar una mica per al cas del paraheli. El resum seria que la conclusió que se'n va extreure dels càlculs de Landé de 1920 era que els nivells del paraheli corresponien a electrons orbitant en òrbites amb cert angle d'inclinació entre elles, mentre que els nivells de l'ortoheli corresponien a òrbites coplanars amb dos electrons girant en el mateix sentit.

Al final, al 1920 Bohr va concloure que en l'estat fonamental es tenia una configuració on els dos electrons no estaven en òrbites coplanars. Se sabia ja llavors que l'estat fonamental havia de correspondre al paraheli. Per a Bohr, els arguments del principi de correspondència requerien que les transicions dins de les línies espectrals de cada tipus (para- o orto-) havien de preservar la geometria orbital al menys de manera qualitativa. Encara romanien per resoldre la qüestió si els dos electrons ocuparien òrbites similars en l'estat fonamental o hi havia encara un electró intern i un extern, amb òrbites de diferents dimensions.

Tota aquesta modelització acabaria en fallida definitivament quan, al 1923, Born i Heisenberg van aplicar el mecanisme de la teoria de pertorbació de Hamilton-Jacobi⁶⁰ i en van treure unes

⁶⁰Vegeu l'apèndix E per a més detall sobre aquesta teoria.

conclusions molt negatives⁶¹:

No es pot arribar a l'explicació de l'espectre de l'heli amb l'aplicació consistent de les regles quàntiques conegudes.

Addicionalment a tota aquesta dificultat per explicar les línies espectrals de l'heli, la teoria quàntica antiga ni tan sols se'n sortia a l'hora de calcular-ne l'energia d'ionització. Com hem vist, l'heli, el cas més simple d'àtom format per més d'un electró, es representa en el model de Bohr de la següent manera: dos electrons amb càrrega e girant en una òrbita circular de radi a i velocitat v , al voltant d'un nucli de càrrega $+2e$. Donat això, la segona la Segona Llei de Newton s'escriu:

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{-2e^2}{a^2} + \frac{e^2}{4a^2}$$

En l'expressió anterior, el primer terme ve donat per l'atracció electroestàtica del nucli i el segon terme per la repulsió electroestàtica dels dos electrons entre ells. Amb la condició de quantització $mva = \hbar$ i tenint en compte que a_0 equival a una energia de 13.6eV, s'obté que

$$\begin{aligned} v &= \frac{7e^2}{4\hbar}, & a &= \frac{4\hbar^2}{7me^2} = \frac{4}{7}a_0 \\ E &= mv^2 - \frac{4e^2}{a} + \frac{e^2}{2a} = -\frac{49}{8} \frac{e^2}{2a_0} \approx -83.3\text{eV} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Pel model de Bohr, l'energia d'un electró en l'estat fonamental del ió He^+ és, a la seva vegada, 54.4eV ($=4 \times 13.6\text{eV}$), de manera que l'energia d'ionització (és a dir, l'energia necessària per arrancar-li un electró) d'una molècula d'heli, hauria de ser la diferència entre les dues energies anteriors: $83.3-54.4 = 28.9\text{eV}$. Aquesta energia que s'obtenia amb el model de Bohr és tan alta que correspon a línies espectrals en el camp de l'ultravioleta llunyà (experimentalment inaccessibles en aquell moment). L'any 1918, James Franck i Gustav Hertz havien portat a terme experiments on van trobar que l'energia d'ionització de l'heli s'havia de situar al voltant de 20.5eV, lluny de la que acabem de veure que s'obtenia teòricament, de manera que quedava clar que el model de Bohr fallava a l'hora de predir aquesta energia en el cas de l'heli.

Addicionalment, l'any 1915, Debye va fer uns càlculs de dispersió òptica del gas hidrogen, usant el model de Bohr per a la molècula H_2 . Els càlculs de dispersió òptica abans del model de Bohr, es basaven en la teoria de Drude-Lorentz, que considerava que els dos electrons estaven harmònicament acoblats oscil·lant per acció d'una ona electromagnètica incident procedent d'un camp elèctric extern i utilitzava el moment dipol per tal de calcular la polarització dels electrons. Els resultats de dispersió de Debye, mostraven que per a l'àtom d'hidrogen s'obtenien uns resultats que eren bastant coincidents amb les dades experimentals però, en canvi, per a l'heli no donaven bons resultats.

A més, hi havia el problema d'un diamagnetisme observat a l'heli, mentre que l'existència d'un moment magnètic permanent en el model de Bohr, degut a la rotació dels dos electrons en el mateix sentit al voltant del nucli, suggeria que l'heli hauria de presentar paramagnetisme.

En els anys posteriors, fins a l'aparició de la mecànica quàntica el 1925, van haver-hi molts intents i es van dedicar grans esforços per intentar calcular l'estructura atòmica de l'heli en la OQT, tots ells sense èxit.

⁶¹[Born, 1923], p. 229

Capítol 2

La primera estadística quàntica de Bose i Einstein

2.1 La idea genial de Bose

Satyendra Nath Bose va ser un físic nascut a Calcuta l'1 de gener de 1894. Es va doctorar a la Universitat de Calcuta i va començar a treballar-hi com a professor. Va ser en aquella època quan Bose va realitzar les seves contribucions més significatives a la física.

Durant 1924, Bose va escriure un treball on deduia el factor de la llei de Planck mitjançant la teoria quàntica. Després de que li'n rebutgessin la publicació, va fer-li arribar l'article a Einstein demanant-li si podia traduir-lo a l'alemany i recomanar-lo per a que es publicués a la prestigiosa revista alemanya *Zeitschrift für Physik*. El jove Bose se n'havia encarregat de la traducció a l'anglès d'alguns dels articles d'Einstein sobre relativitat (i se'n va publicar un llibre) i aquest era el motiu pel qual es va atrevir a contactar-hi¹. Einstein cospà la rellevància del treball desenvolupat per Bose des del primer moment i en tramità la seva publicació. Com explica Navarro en el seu llibre sobre Einstein que acabem de citar, això quedaria corroborat per una nota a peu de pàgina que es pot trobar a la traducció original de l'article escrita per Einstein, on anticipa les seves futures publicacions²:

Nota del traductor: La deducció de Bose de la fórmula de Planck representa, segons la meua opinió, un avenç important. El mètode utilitzat subministra també una base per a la teoria quàntica dels gasos ideals, com exposaré en una altra ocasió.

Malgrat les seves contribucions significatives a la física, Bose va passar la major part de la seva carrera a la Índia, ensenyant en diverses institucions (com la Universitat de Dacca o la Universitat de Calcuta). Al llarg de la seva vida Bose va rebre alguns honors i premis abans de morir a Calcuta el 4 de febrer de 1974, inclosa la *Fellow Medal* de la *Royal Society* de Londres, amb la que va ser condecorat l'any 1958. Com a llegat seu, l'estadística de Bose-Einstein segueix sent una eina fonamental en la física moderna.

Com hem explicat, durant el juliol de 1924 Satyendra Nath Bose va publicar un article anomenat “La llei de Planck i la hipòtesis dels quanta de llum”³ a la revista alemanya de física *Zeitschrift für*

¹[Navarro, 2020], p. 307-309

²[Bose, 1924], p. 181

³[Bose, 1924]

Physik.

L'objectiu de l'article de Bose es poder deduir la llei de Planck (1.5) (que hem vist en el la secció 1.2.1 del capítol introductori) a partir de la teoria quàntica sense haver de recórrer al suport de la teoria clàssica. Ja hem dit que al 1900 Planck havia publicat la seva llei de radiació de l'energia del cos negre⁴, que va ser el punt de partida per a la teoria quàntica. El factor de la llei de Planck, conegut com a factor de Planck, s'escriu com

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (2.1)$$

(on c és la velocitat de la llum) es deduïa a partir de l'electromagnetisme de Maxwell, la qual cosa suposava per a Bose una greu incoherència si es volia obtenir a partir d'hipòtesis quàntiques. Des del seu punt de vista, la hipòtesi dels quanta de llum per si sola hauria de ser suficient per poder deduir la llei de Planck, independentment de qualsevol suposició clàssica. I això és el que pretenia mostrar amb el seu mètode⁵.

Bose exposa aquest nou mètode de la següent forma: tanquem la radiació del cos negre en un volum conegut V i assumim que té energia E . Podem permetre que hi hagi diferents tipus de quanta, cadascun d'ells determinat pel nombre N^s i energia $sh\nu$ (on s va des de 0 fins a ∞). Donat això, l'energia total del sistema ve definida per

$$E = \sum_s N_s h \nu_s = V \int \rho_\nu d\nu \quad (2.2)$$

La solució del problema requeria calcular els nombres N^s que determinen les densitats de probabilitat ρ_ν . Bose se'n va adonar que si es podia establir la probabilitat per a qualsevol distribució caracteritzada per un conjunt arbitrari de N^s , llavors la solució estaria determinada pel requeriment que la probabilitat és màxima quan es satisfà la condició auxiliar que l'energia ha d'estar fixada. Aquesta és la probabilitat a determinar i l'objectiu del mètode construït per Bose.

El quàntum de llum té moment de magnitud $\frac{h\nu_s}{c}$, en la direcció del moviment. L'estat instantani del quàntum es determina a partir de les seves coordenades x, y, z i els seus moments associats p_x, p_y, p_z . Aquestes 6 coordenades es poden entendre com un espai de 6 dimensions on es satisfà la relació:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = h^2 \nu^2 / c^2 \quad (2.3)$$

D'acord amb això, el domini de freqüències $d\nu_s$ està associat amb el domini de l'espai de fases.

$$\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V 4\pi \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 h \frac{d\nu}{c} = 4\pi \left(\frac{h^3 \nu^2}{c^3} \right) V d\nu \quad (2.4)$$

Si subdividim el volum total de l'espai de fases en cel·les de volum h^3 , el nombre de cel·les en aquest domini serà $4\pi V \nu^2 d\nu / c^3$. El nombre de cel·les es pot entendre com el número de possibles llocs a ocupar per part dels quanta en un volum donat. Per a tenir en compte la polarització, hem de multiplicar el factor anterior per un factor 2, de manera que el nombre de cel·les disponibles és

$$A^s = 8\pi V \nu^2 d\nu / c^3 \quad (2.5)$$

⁴[Planck, 1900b]

⁵[Navarro, 2020], p. 310

A partir d'aquí, es pot calcular la probabilitat termodinàmica d'un estat macroscòpic definit. Si N^s és el nombre de quanta que pertanyen al domini de freqüències $d\nu_s$, per a saber de quantes formes es poden distribuir aquests quanta per les diferents cel·les es pot pensar de la següent manera:

1. Pensem en p_0^s com en número de cel·les buides, p_1^s el número de cel·les amb 1 quàntum, p_2^s el número de cel·les amb 2 quanta, etc.
2. El nombre de distribucions possibles serà

$$W_{Bose}^s = \frac{A^s!}{p_0^s! p_1^s! \dots} \quad (2.6)$$

D'aquesta manera, el número de quanta pertanyents a l'interval $d\nu_s$ ve donat per

$$N^s = 0p_0^s + 1p_1^s + 2p_2^s + \dots \quad (2.7)$$

3. La probabilitat de l'estat és la que ve definida per totes aquestes p_r^s , és a dir

$$W_{Bose} = \prod_s \frac{A^s!}{p_0^s! p_1^s! \dots} \quad (2.8)$$

En aquest punt, tal i com ha estat discutit i analitzat àmpliament per altres autors⁶, sembla que sense adonar-se'n ben bé o, al menys, sense fer-ne menció, Bose tracta els fotons com a partícules indistingibles (tal i com les anomenem i identifiquem avui dia): estableix que no podrem distingir una configuració en que la partícula 1 es trobi en la cel·la 1 i la partícula 2 en la cel·la 2, d'una altra configuració on la partícula 1 es trobi en la cel·la 2 i la partícula 2 es trobi en la cel·la 1, ja que en ambdós casos el resultat observat serà el mateix, perquè no podem distingir la partícula 1 de la 2. És a dir, Bose tracta la distingibilitat de les cel·les, enlloc de la distingibilitat de les molècules. Pel que fa als fotons, només importa el nombre que n'hi ha a cada una de les cel·les i això fa que se'ls hi pugui donar un tractament d'indistingibles, tot i que a la publicació això no es digui directament. Amb el tractament de Bose, els fotons es compten de manera diferent que les molècules distingibles amb l'estadística de Maxwell-Boltzmann.

En estadística clàssica, si tenim un gas format per N molècules i les distribuïm en cel·les o subdivisions de l'espai de fases de manera que hi ha n_1 molècules a la cel·la 1, n_2 a la cel·la 2, etcètera-, la probabilitat de trobar aquesta configuració segons Boltzmann seria

$$W_{Boltzmann} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (2.9)$$

L'expressió anterior porta implícita la distingibilitat de les molècules. Al canviar la configuració i la distribució de les molècules entre les cel·les canvia l'estat final i, per tant, la probabilitat de trobar-lo. Comparant les expressions (2.6) amb (2.9) veiem la diferència subtil entre el tractament de Bose i el tractament estadístic clàssic: en el tractament de Bose el nombre de fotons mai apareix com en el tractament clàssic, només importa el nombre de cel·les i la seva ocupació.

A partir d'aquesta nova manera de comptar, Bose és el primer en fer aflorar que alguns sistemes de partícules tenen una propietat, la indistingibilitat de les partícules que el formen, i que aquesta propietat fa que no es puguin tractar estadísticament com s'havia fet fins aleshores.

4. Com que es pot entendre p_r^s com un número gran, es pot aplicar l'aproximació d'Stirling i escriure (2.6) com

⁶Veure els treballs previs de D. Monaldi [Monaldi, 2009], [Monaldi, 2013], [Monaldi, 2019], S. Bergia [Bergia, 1987] o M. Delbrück [Delbrück, 1980].

$$\ln W_{Bose} = \sum_s A^s \ln A^s - \sum_{s,r} p_r^s \ln p_r^s \quad (2.10)$$

on A^s aquí representa $\sum_r p_r^s$.

5. L'expressió anterior serà màxima quan es satisfacin les següents condicions auxiliars:

$$E = \sum_s N^s h \nu^s \quad N^s = \sum_r r p_r^s \quad (2.11)$$

6. Amb el càlcul variacional, Bose arriba a l'expressió:

$$\sum_{s,r} \delta p_r^s (1 + \ln p_r^s + \lambda^s) + \frac{1}{\beta} \sum_s h \nu^s \sum_r r \delta p_r^s = 0 \quad (2.12)$$

que ens porta a

$$p_r^s = B^s e^{-\frac{r h \nu^s}{\beta}} \quad (2.13)$$

on $B^s = A^s \left(1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}\right)$.

8. Substituint l'expressió anterior en la fórmula definida per a N^s , obtenim la relació

$$N^s = \frac{A^s e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}} \quad (2.14)$$

9. Combinant les expressions trobades, podem escriure l'energia com

$$E = \sum_s \frac{8\pi h \nu^s d \nu^s}{c^3} V \frac{e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}} \quad (2.15)$$

I arribar a la fórmula per a l'entropia

$$S = k \left[\frac{E}{\beta} - \sum_s A^s \ln \left(1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}} \right) \right] \quad (2.16)$$

d'on es pot escriure que $\beta = kT$, d'acord amb la condició $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$. Finalment, substituint β per kT en l'expressió (2.15)

$$E = \sum_s \frac{8\pi h \nu^s d \nu^s}{c^3} V \left(e^{\frac{h \nu^s}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.17)$$

que com diu Bose “és equivalent a la fórmula de Planck”, referint-se a que hi trobem el factor de Planck que es buscava. D'aquesta manera, Bose va establir un nou mètode, innovador, que permetia derivar la llei de Planck sense necessitat de recórrer a la teoria clàssica.

Com hem comentat, a l'article no hi ha res que faci pensar que Bose tingués consciència d'haver creat una nova estadística. A més, les paraules que va dir-li el mateix Bose a Pais⁷ així semblen confirmar-ho:

⁷[Pais, 1982], p. 426

No tenia ni idea de que el que havia fet era realment innovador... No era jo estadístic fins al punt de saber realment que el que feia era verdaderament diferent al que havia fet Boltzmann, quelcom diferent a l'estadística de Boltzmann. En lloc d'imaginar un quàntum com una partícula, jo parlava d'aquells estats. En certa manera, aquesta era la mateixa pregunta que em fa ver Einstein quan ens vam trobar (octubre o novembre de 1925): com havia arribat jo a aquell mètode per deduir la fórmula de Planck?

En les seccions següents veurem que, tal i com ell mateix anticipava en la nota a peu de pàgina de la traducció del treball de Bose, serà Einstein qui portarà el mètode Bose una mica més enllà i traslladarà el mètode creat pensat per a un “gas de fotons” a un gas ideal monoatòmic.

2.2 El paper clau d'Einstein

Albert Einstein⁸ va néixer el 14 de març de 1879 a Ulm, Alemanya. Va estudiar a l'Escola Politécnica de Zurich, on va obtenir el seu títol en física i matemàtiques l'any 1900.

Després d'obtenir el seu doctorat a la Universitat de Zurich, el 1902 Einstein va començar a treballar com a examinador de patents a l'Oficina Federal de Patents de Berna. Malgrat aquesta feina a temps complet, Einstein va continuar treballant en la seva pròpia investigació en física teòrica, publicant diversos articles que abordaven qüestions rellevants com ara la teoria quàntica de la llum i el fenomen de l'efecte fotoelèctric, publicat el 1905. De fet, l'any 1905 es coneix com “annus mirabilis” o any miraculós d'Einstein, durant el qual va publicar quatre articles revolucionaris: el treball sobre l'efecte fotoelèctric que hem mencionat, un treball sobre el moviment brownià on demostrava de manera elegant la relació entre la difusió i les propietats microscòpiques de les partícules, la teoria especial de la relativitat i la publicació on anuncia la cèlebre equivalència massa-energia $E = mc^2$.

Posteriorment a això, al 1909, Einstein ja va trobar feina com a professor a la Universitat de Zurich i va poder deixar l'oficina de patents i, finalment, al 1914 es va instal·lar a Berlín com a membre de la prestigiosa Acadèmia Prussiana de Ciències i amb un càrrec a l'Institut d'Estudis Avançats de Berlín. Estant allà va poder profunditzar en els seus estudis sobre la gravetat que culminarien amb la seva teoria general de la relativitat, publicada el 1915. Això el va consagrar com un dels científics més prominents del món. Einstein va rebre el Premi Nobel de Física l'any 1921 pels seus serveis a la física teòrica i, en especial, pel descobriment de la llei de l'efecte fotoelèctric.

A mesura que el clima polític a Alemanya es tornava cada cop més hostil degut a l'auge del nazisme, Einstein va abandonar Alemanya l'any 1933 i es va traslladar als Estats Units, on va acceptar un càrrec a la Universitat de Princeton, Nova Jersey. Allà, Einstein va continuar amb les seves investigacions en el camp de la relativitat general i la teoria quàntica. Va centrar els seus esforços en la possibilitat d'unificar les forces fonamentals de la natura en un marc teòric coherent, tot i que no ho va aconseguir. També va explorar el camp de la cosmologia, estudiant les implicacions de la relativitat general en l'estructura i evolució de l'univers, ajudant a assentar les bases per a la comprensió moderna d'un cosmos en expansió. A més de treballar en la física teòrica, Einstein es va involucrar activament en qüestions socials i polítiques, especialment en la promoció del pacifisme i els drets civils. Einstein es va quedar a Princeton fins al moment de la seva mort, el 18 d'abril de 1955.

⁸És extensa la bibliografia on es poden trobar els detalls de la vida i obra d'Albert Einstein. Per escriure el breu resum que oferim aquí nosaltres ens hem basat principalment en les obres de Pais (vegeu [Pais, 1982]) i Luis Navarro (vegeu [Navarro, 2020])

2.2.1 El camí cap a l'estadística de Bose-Einstein

Després de la lectura i traducció de l'article de Bose sobre la deducció de la llei de Planck entre finals de 1924 i inicis de 1925, Einstein va publicar una sèrie de tres articles que, finalment, conduïren a la nova estadística quàntica, actualment anomenada estadística de Bose-Einstein. En aquesta secció veurem quines van ser les contribucions d'Einstein a la teoria del gas ideal i ens centrarem en les implicacions que tenen en l'estadística quàntica, que és el tema principal que ens ocupa en aquesta tesi⁹.

Primer article: Teoria quàntica del gas monoatòmic ideal (Einstein, 1924)

El primer article de la sèrie es va presentar al juliol de 1924 i es va publicar al mes de setembre, a la revista on es publicaven els informes de les reunions de la Real Acadèmia de Ciències de Prússia¹⁰. L'article portava per títol "Teoria quàntica del gas ideal monoatòmic"¹¹. En aquest article, Einstein vol fer palesa la rellevància de la publicació de Bose i resoldre el problema del gas ideal monoatòmic aplicant la nova teoria quàntica en el cas d'un gas d'aquest tipus. La clau consisteix en dividir l'espai de fases d'una estructura elemental (en el cas que ell contempla, una molècula monoatòmica) en cel·les, cadascuna de volum h^3 , seguint el mètode desenvolupat per Bose. Si tenim varies d'aquestes cel·les, la probabilitat de tenir un estat macroscòpic definit vindrà donada pel nombre de possibles configuracions dels estats microscòpics a través de les quals es pot realitzar l'estat macroscòpic. L'entropia d'aquest estat macroscòpic i, a partir d'aquí, el comportament termodinàmic i estadístic del sistema, vindrà determinat pel principi de Boltzmann $S = k \log W$, on W és el número de distribucions dels estats microscòpics que donen com a resultat l'estat macroscòpic definit.

Einstein defineix les cel·les en les que s'ha de dividir cadascuna de les molècules de gas monoatòmic ideal de la següent manera: el volum de l'espai de fases, ϕ , s'expressa a partir de les coordenades x, y, z i els seus moments associats. Conegut el volum V disponible per a la molècula, el volum de fases de tots aquells estats amb energia E , serà menor que

$$\phi = V \frac{4}{3} \pi (2mE)(2mE)^{1/2} = V \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2} \quad (2.18)$$

Extrapolant el mètode seguit per Bose, Einstein troba que el nombre Δs de cel·les que pertanyen a un certa regió $E + \Delta E$ serà

$$\Delta s = \frac{1}{h^3} \frac{\partial \phi}{\partial E} \Delta E = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E \quad (2.19)$$

de manera que sempre es pot escollir un volum V suficientment gran per a que Δs sigui un número gran.

Si comparem l'equació (2.19) amb la (2.1), que seria la seva anàloga en la publicació de Bose, veiem algunes diferències pel fet d'estar considerant aquí partícules amb massa enlloc de fotons (partícules sense massa i amb polarització):

$$\Delta s_{Bose} \propto E \quad \Delta s_{Einstein} \propto m^{3/2} E^{1/2}$$

⁹Es pot llegir una anàlisi detallada dels articles a [Navarro, 2020], p. 321-358.

¹⁰En l'alemany original: *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte*.

¹¹[Einstein, 1924]

ja que l'energia de cada partícula en el cas de la radiació vindria donada per $\varepsilon = pc$ (on p és la quantitat de moviment i c és la velocitat de la llum) i en el cas de les molècules del gas ve donada per $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ (on aquí p és també a quantitat de moviment i m és la massa de la partícula del gas).

L'objectiu d'Einstein es definir l'estat macroscòpic del gas. Per aconseguir això procedirà com Bose pel que fa a la quantització de l'espai de fases però a continuació Einstein fixarà el nombre total de molècules, cosa que no feia Bose amb els fotons. A més, mirarà quina és la probabilitat de que les partícules es distribueixin de diferent manera entre totes les cel·les disponibles (algunes cel·les buides, algunes amb 1 molècula, algunes amb 2 molècules,...). Tal i com explica al seu article, Einstein procedeix de la següent manera: considera n molècules de massa m contingudes en el volum V i una quantitat Δn d'elles tenen una energia situada entre E i $E + \Delta E$. Les n molècules es distribueixen al llarg de Δs cel·les de la següent manera:

$p_0 \Delta s$ representa el nombre de cel·les que no contenen cap molècula

$p_1 \Delta s$ representa el nombre de cel·les que contenen 1 molècula

$p_2 \Delta s$ representa el nombre de cel·les que contenen 2 molècules

...

Denota p_r^s la probabilitat que una cel·la qualsevol de la subdivisió representada per s i que està associada a un determinat rang d'energia d'una sola molècula, estigui ocupada per r molècules, de manera que es compleix sempre que $\sum_r p_r^s = 1$. Donat el conjunt de p_r^s , per a un rang s determinat, Einstein escriu de la següent manera el número de maneres possibles de distribuir Δn molècules entre les corresponents Δs cel·les:

$$W_{Einstein}^s = \frac{(\Delta s)!}{\prod_{r=0} (p_r^s \Delta s)!} \quad (2.20)$$

que és la probabilitat (en el sentit de Planck) de l'estat macroscòpic del gas, definit per les probabilitats p_r^s . L'expressió anterior no és més que l'expressió donada per Bose a (2.6) adaptada per al gas de molècules (enlloc del gas de fotons). Igual que allà, aquesta expressió té en compte la distingibilitat de les cel·les, de manera que és indiferent a les partícules (per tant, porta implícita la seva indistingibilitat¹²).

Si ara estenem el producte sobre tots els valors de r i s , aplicant el principi de Boltzmann i l'aproximació d'Stirling, l'entropia del gas en l'estat macroscòpic determinat pel conjunt de tots els $(p_r)^s$ queda definida com¹³

$$S = -k \log \sum_{s,r} ((p_r)^s \log(p_r)^s). \quad (2.21)$$

Entropia i equació d'estat

Seguint el mètode de Bose, Einstein vol trobar el màxim de la probabilitat de distribució de les partícules entre les cel·les de volum h^3 en les que ha dividit l'espai de fases. Ha de tenir en compte només quantes molècules hi ha en cada cel·la, sense importar quina molècula ocupa cada lloc, considerant també un lligam nou que no era necessari en el cas dels quanta de llum: el nombre total de partícules ha d'estar fixat. Això és així ja que, en equilibri termodinàmic és ben conegut que l'entropia S ha de ser màxima i s'han de complir unes condicions sobre n i E .

¹²[Navarro, 2020], p. 325

¹³A l'article original d'Einstein hi ha un error tipogràfic i apareix erròniament un logaritme davant del sumatori.

Les condicions que imposa Einstein sobre el nombre de molècules n i sobre el valor fixat per a l'energia total són:

$$n = \sum_{rs} r p_r^s \quad \bar{E} = \sum_{rs} E^s r p_r^s$$

on $n^s = \sum_r r p_r^s$ és el número de partícules amb energia E^s i E^s és energia de la s -èssima cel·la, que a partir de l'expressió (2.18) que calcula el volum del sistema considerat, sabem que ve donada per $cs^{3/2}$ amb $c = \frac{h}{2m} \left(\frac{4}{3}\pi V\right)^{-2/3}$.

El problema queda plantejat en la col·lectivitat microcanònica (no com en el cas de Bose, on ja hem mencionat que no es fixava el nombre total de partícules). Aplicant la teoria variacional i escollint les constants oportunes β^s , A i B que compleixen la relació

$$p_r^s = \beta^s e^{-\alpha^s r}$$

amb $\alpha^s = A + B e^{2/3}$ i $\beta^s = 1 - e^{-\alpha^s}$, obtenim que el nombre mitjà de molècules per cel·la vindrà donat per $n^s = \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}$ i les expressions per al càlcul del nombre total de partícules n i energia total E esdevenen

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad \bar{E} = c \sum_s \frac{s^{2/3}}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (2.22)$$

Amb tot això, Einstein obté una fórmula per a l'entropia que té la següent forma:

$$S = -k \left\{ \sum_s \log(1 - e^{-\alpha^s}) - An - \frac{B}{c} \bar{E} \right\} \quad (2.23)$$

A partir de l'entropia, es pot procedir a calcular la temperatura del sistema d'acord amb l'equació $dE = TdS$. El resultat és que la temperatura també es pot expressar indirectament a partir de l'energia i de les altres quantitats donades. També és fàcil calcular l'energia lliure de Helmholtz F i la pressió del gas P . Veiem doncs com s'arriba satisfactòriament al resultat remarcable que la relació entre l'energia cinètica i la pressió del gas és exactament la mateixa que la que s'obté amb la teoria clàssica (obtinguda a partir del Teorema del Virial): $P = \frac{2E}{3V}$ i aquest resultat és presentat per Einstein com una prova que la teoria quàntica aplicada sobre el gas ideal monoatòmic és correcta.

Fins ara Einstein s'ha limitat a intentar deduir les propietats del gas ideal a partir de la teoria quàntica. El que ha fet és bàsicament tractar el sistema com ho havia fet Bose introduint només dues diferències: ara el sistema (gas) està format per partícules i no per fotons, de manera que la seva massa no és zero i, a més, el nombre de partícules és fixat i conegut.

Quan analitzem els treballs posteriors de Fermi sobre estadística, a la secció 4.1, veurem que Fermi no segueix fins al final el mateix esquema que Einstein. Fermi farà anar el mateix mètode que Einstein al principi, calcularà volum de l'espai fàsic i el dividirà per h^3 per obtenir el número de cel·les que el formen. A partir d'aquí, procedirà a calcular la probabilitat de trobar les partícules distribuïdes d'una certa manera (configuració o "complexió") entre totes les cel·les i calcularà, igual que Einstein, la probabilitat de trobar una certa distribució de les partícules entre les cel·les en les que queda dividit l'espai de fase. Però el mètode de Fermi canvia respecte al mètode d'Einstein a partir d'aquí, ja que Fermi no vol utilitzar el principi de Boltzmann per a calcular l'entropia. Enlloc

d'això, veurem que Fermi calcula el valor de la temperatura en el cas de distàncies al nucli grans, on no hi ha degeneració i es pot obtenir la temperatura fent servir la teoria clàssica. Com que el gas es troba en equilibri, la temperatura trobada serà la mateixa en zones properes al nucli (r petites) on degut a la degeneració no es podia fer servir la teoria clàssica.

La teoria clàssica com a cas límit

En el quart apartat de l'article, Einstein vol mostrar la teoria clàssica com un cas límit de la teoria quàntica, que tindria un caràcter més general. Per a fer-ho, Einstein es situa en el cas en que $\frac{1}{h^3} \frac{V}{n} (2\pi mkT)^{3/2} \gg 1$, és a dir que e^{α^s} sigui molt més gran que 1, per tal de poder negligir l'1 enfront a l' e^{α^s} i escriure

$$n = e^{-\alpha^s} = e^{-A} + e^{-\frac{E^s}{kT}}. \quad (2.24)$$

Tenint en compte aquesta condició i aplicant-la a les equacions obtingudes anteriorment, arriba a la següent expressió per a l'entropia

$$S = \nu R \log \left[e^{5/2} \frac{V}{h^3 n} 2\pi mkT^{3/2} \right] \quad (2.25)$$

En l'equació anterior, ν representa el nombre de mols continguts en el volum V i R la constant universal dels gasos de l'equació d'estat del gas ideal. Arribats a aquest punt, Einstein remarca que aquests resultats no permeten l'aplicació directa per a temperatures extremadament baixes (degut a la condició aplicada en la derivació feta, en la que assumim que la variació de les probabilitats p_r^s és infinitesimalment petita quan s canvia en 1) però es percep fàcilment que l'entropia serà 0 en $T = 0$, ja que en aquest cas totes les molècules estaran assignades a la primera cel·la i per a aquesta cel·la només pot haver-hi una única distribució possible. Precisament d'aquí es desprèn l'exactitud de la suposició que fa per al zero absolut.

A continuació, voldrà mostrar com es compleix la llei de distribució de Maxwell. Per a fer-ho, procedeix a reformular els resultats obtinguts al llarg de l'article (tenint en compte l'aproximació (2.24) que ha fet per al cas clàssic) de la següent manera:

1. L'equació d'estat del gas està continguda en les següents equacions:

$$n = \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\alpha^{\nu}}} \quad (2.26)$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} pV = e \sum_s \frac{s^{2/3}}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (2.27)$$

$$\alpha^s = A + \frac{cs^{2/3}}{kT} \quad (2.28)$$

$$c = \frac{E^s}{s^{2/3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-2/3} \quad (2.29)$$

2. Tenint en compte els resultats en el cas límit, estableix que $\lambda = e^{-A}$ és un nombre molt més petit que 1. Aquest paràmetre λ es una mesura de la “degeneració”¹⁴ del gas.

¹⁴En aquest context, quan es parla de la degeneració del gas significa que el gas no es comporta idealment.

3. Com que una λ molt petita porta al cas clàssic, Einstein reescriurà les equacions obtingudes anteriorment com a desenvolupaments en sèrie de potències de λ , de manera que els termes successius aniran proporcionant correccions addicionals als resultats clàssics. Integrant per a totes les s obté la relació:

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2}kT \frac{\sum_{\tau} \tau^{-5/2} \lambda^{\tau}}{\sum_{\tau} \tau^{-3/2} \lambda^{\tau}} \quad (2.30)$$

5. L'energia mitjana de la molècula de gas a la temperatura i pressió donades sempre serà més petita que la obtinguda en el cas clàssic, degut a les aproximacions fetes. D'aquí que, a més petit sigui el factor que expressa aquesta reducció, major serà la degeneració del gas.

6. Si λ es prou petit com per a que λ^2 pugui ser negligible enfront 1, obté¹⁵:

$$\frac{E}{n} = \frac{3}{2}kT \left[1 - 0.1768h^3 \frac{n}{V} (2\pi mkT)^{-3/2} \right] \quad (2.31)$$

7. Tenint en compte aquest resultat, es pot desenvolupar l'equació per a n donada a l'apartat 2 de l'article de la següent forma, de manera que els termes entre parèntesis expressen la influència dels quanta sobre la llei de distribució de Maxwell:

$$n^s = \text{const} \cdot e^{-\frac{E^s}{kT}} \left(1 + \lambda e^{-\frac{E^s}{kT}} + \dots \right) \quad (2.32)$$

A partir d'aquest resultat, és fàcil veure que les molècules lentes són més freqüents que les ràpides, resultat que està d'acord amb la llei de distribució de Maxwell.

La paradoxa d'Einstein

Clàssicament l'energia del gas es calcula com $E = \frac{1}{2}nkT$ però, veiem a 2.30, que en el tractament quàntic l'energia no depèn del nombre total de molècules del gas n , sinó que depèn de la densitat de gas $\frac{n}{V}$. Aquesta dependència amb la densitat fa que la teoria quàntica, que havia aconseguit emplenar molts dels buits existents en la teoria clàssica i en el model de Bohr, porti a una nova paradoxa. En el paràgraf final de l'article, Einstein vol explicar quina és aquesta paradoxa que ell no ha estat capaç de resoldre.

Per acabar voldria assenyalar una paradoxa per a la que no tinc solució¹⁶. No hi ha cap dificultat per aplicar també el mètode aquí indicat al cas d'una mescla de dos gasos diferents. En aquest cas, cada classe de molècules té les seves "cel·les" particulars. D'aquí segueix l'additivitat de l'entropia de les components de la mescla. Així, cada component es comporta, respecte a l'energia de les molècules, a la pressió i a la distribució estadística, com si ella fos l'única present. Una mescla de n_1 i n_2 molècules, en la que les molècules de la primera classe i les de la segona difereixin entre sí arbitràriament poc (en particular respecte a les masses moleculars m_1 i m_2), presenta a una temperatura donada, una pressió i una distribució d'estats diferents a les del gas únic de $n_1 + n_2$ molècules, pràcticament d'igual massa molecular i del mateix volum. Això, no obstant, em sembla tant correcte com impossible.

¹⁵Hem corregit el factor 0.0318 que apareix a l'article original d'Einstein i l'hem substituït pel factor correcte 0.1768. Einstein va corregir-se a ell mateix en l'últim paràgraf de la segona publicació -que analitzarem a la següent secció- tot i que sense assenyalar-ne allà la correcció.

¹⁶Veurem que ell mateix torna sobre aquest tema en el següent article i dona una possible explicació de per què ell creu que passa això.

La independència entre les cel·les associades a una component del gas i a l'altra, implica l'additivitat de l'entropia de la mescla. En la següent publicació veurem que aquesta propietat queda garantida pel principi de Boltzmann i l'aplicació del nou mètode estadístic desenvolupat per Bose i Einstein. Per il·lustrar millor quina és la paradoxa que veu Einstein, a [Navarro, 2020]¹⁷ es fan els càlculs per mostrar que degut a que $(n_1)^2 + (n_2)^2$ és diferent a $(n_1 + n_2)^2$, l'energia total de la mescla E no coincideix amb la suma de les energies individuals de cadascuna de les components $E_1 + E_2$. Per tant, s'arriba a la conclusió que la pressió p és també diferent de $p_1 + p_2$ i aquest és el resultat que Einstein considera paradoxal, per diferir del clàssic i del que indica la intuïció (ja que la pressió en el cas dels gasos ve donada per l'equació d'estat i només depèn de la V i de T).

Segon article: Teoria quàntica del gas monoatòmic ideal (Einstein, 1925)

Einstein signa al desembre de 1924 el segon article que tracta sobre l'aplicació de la teoria quàntica en el gas ideal monoatòmic i el presenta el 8 de gener de 1925 a la reunió de l'Acadèmia Prussiana de física. L'anomena "Teoria quàntica del gas ideal monoatòmic. Segona part"¹⁸ i el presenta com una extensió del primer.

Des de la publicació del primer article, havia tingut temps de reflexionar i comentar amb col·legues alguns dels aspectes que no quedaven del tot ben resolts en el treball previ, de manera que aquesta segona part presenta més anàlisis i detall de les conseqüències implícites en la nova teoria que ha desenvolupat en el treball previ. En aquest segon article, Einstein remarca que un dels punts interessants de la seva nova teoria és que està basada en una relació formal de gran abast entre radiació i gas. Segons el seu punt de vista, el gas degenerat es desvia del gas de la mecànica clàssica d'una manera anàloga a com ho fa la radiació d'acord amb la llei de Planck de la radiació d'acord amb la llei de Wien. Si prenem seriosament la derivació de la llei de Planck obtinguda per Bose, podem entendre la radiació com un gas quàntic, de manera que l'analogia entre gas quàntic i gas molecular és completa. Veurem que aquesta nova relació entre les partícules del gas l'expressarà com una pèrdua de la independència estadística entre elles.

Gas ideal saturat: la condensació a baixes temperatures

En el primer apartat d'aquest segon treball (que ve numerat com apartat 6, al presentat-se l'article com una extensió de l'anterior), Einstein introdueix una implicació de la teoria quàntica sobre el gas ideal, que no té una analogia en el tractament clàssic del gas: la condensació del gas a baixes temperatures. En el tractament quàntic veiem que en el cas d'una compressió isotèrmica, per sota d'una certa temperatura per a un volum i nombre de molècules donat, s'anirien acumulant molècules en el 1r estat quàntic (estat sense energia cinètica) mentre que el restant nombre de molècules es distribuirien d'acord amb el paràmetre $\lambda = 1$: una part "condensa" i la resta roman com una "gas ideal saturat". En paraules actuals, diríem que les molècules s'acumulen en l'estat fonamental i això es descriu en els textos de mecànica quàntica com a formalisme canonic quàntic d'un gas material de bosons lliures. Obté el següent teorema:

D'acord amb l'equació d'estat del gas ideal, hi ha una densitat màxima de molècules que estan agitada a qualsevol temperatura. Sobrepassant aquesta densitat, l'excés de molècules cauen immòbils ("condensen" sense forces atractives). El fet remarcable és que el "gas ideal saturat" no només representa l'estat de densitat màxima possible per

¹⁷p. 333-334

¹⁸[Einstein, 1925a]

a un gas de molècules en moviment, sinó que representa la densitat a la que el gas es troba en equilibri termodinàmic amb el “condensat”. No existeix, doncs, res anàleg al “vapor supersaturat” per al gas ideal.

Pèrdua de la independència estadística

Aquesta part del segon treball d'Einstein és la més rellevant per a la nostra investigació. En aquesta secció Einstein mostra que si es tracten els quanta com a partícules estadísticament independents unes de les altres en les seves posicions, s'arriba a obtenir la llei de Wien. Pel mateix motiu, si es tracten les molècules de gas de forma anàloga, s'arriba a l'equació d'estat clàssica dels gasos ideals, inclús si es procedeix d'acord amb el mètode exposat per ell a l'article previ.

Per fer-ho, Einstein compara els resultats d'aplicar un o altre mètode. Del seu treball anterior sabem que el nombre de cel·les z que pertanyen a una regió infinitesimal d'energia molecular ΔE , ve donat per

$$z_s = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E. \quad (2.33)$$

El gas estarà definit (macroscòpicament) per la indicació de quantes molècules n hi ha en cadascuna d'aquestes regions infinitesimals. L'objectiu serà determinar el nombre W de possibilitats realitzables d'aquest estat macroscòpicament definit.

a) D'acord amb el mètode de Bose:

Un estat es defineix microscòpicament indicant quantes molècules poden haver-hi dins de cada cel·la (complexió). El número de complexions per a la regió infinitesimal ν -èsima es

$$W^{Bose} = \frac{(n_\nu + z_\nu - 1)!}{n_\nu! (z_\nu - 1)!} \quad (2.34)$$

Calculant el productori al llarg de totes les regions infinitesimals, obtenim el nombre total de complexions d'un estat i , a partir d'aquí amb el principi de Boltzmann i aplicant Stirling, l'entropia

$$S^{Bose} = k \sum_\nu (n_\nu + z_\nu) \log(n_\nu + z_\nu) - n_\nu \log n_\nu - z_\nu \log z_\nu \quad (2.35)$$

Amb aquesta aproximació, la distribució de molècules al llarg de les cel·les no es tracten com estadísticament independents. Les diferents complexions no es poden considerar amb la mateixa probabilitat, d'acord amb la hipòtesi d'una distribució independent de les molècules al llarg de les cel·les. Per a molècules realment independents, diu Einstein, comptar aquestes complexions de probabilitats diferents pot no portar al valor correcte per a l'entropia. En conseqüència, la fórmula obtinguda expressa una certa hipòtesis sobre l'existència d'una influència de les molècules entre elles, que determina la mateixa probabilitat estadística de cada complexió.

b) D'acord amb la hipòtesi de molècules estadísticament independents:

Ara Einstein procedirà a fer els càlculs segons l'estadística clàssica de Maxwell-Boltzmann.

En aquest cas, un estat està definit microscòpicament pel fet que per a cada molècula un indica en quina cel·la es troba. Quantes complexions pertanyen a un estat macroscòpicament definit en aquest cas?

Podem distribuir n molècules de $z_\nu^{n_\nu}$ maneres per les z_ν cel·les de la regió elemental ν -èsima. Si a cada regió elemental s'assignen les molècules de manera definida, en conjunt tenim

$$\prod (z_\nu)^{n_\nu} \quad (2.36)$$

distribucions diferents de molècules per a totes les cel·les. Per tal d'obtenir el nombre de complexions definides com s'han definit anteriorment, aquesta quantitat ha de ser multiplicada pel total de formes possibles de distribuir les n molècules, de manera que a cada domini de cel·les z_ν hi vagin exactament n_ν molècules. Aquest total ve donat per $\frac{n!}{\prod n_\nu!}$, així que s'obtindrà

$$W^{M-B} = \prod (z_\nu)^{n_\nu} \cdot \frac{n!}{\prod n_\nu!} \quad (2.37)$$

D'acord amb el principi de Boltzmann i aplicant Stirling, això ens porta a la següent expressió per a l'entropia:

$$S^{M-B} = k \left\{ n \log n + \sum (n_\nu \log z_\nu - n_\nu \log n_\nu) \right\} \quad (2.38)$$

En l'expressió anterior, el primer terme no depèn de la distribució macroscòpica, només del número total de molècules. Per tant, quan comparem els valors de l'entropia per a diferents estats macroscòpics aquest terme es pot obviar. Llavors tindriem

$$S_{simplif.}^{M-B} = k \sum_\nu n_\nu (\log z_\nu - \log n_\nu) \quad (2.39)$$

Per ambdós casos exposats, l'objectiu és trobar el màxim de l'entropia amb les condicions de contorn $\bar{E} = \text{constant}$ i $n = \text{constant}$.

En el cas a) obtenim

$$n_\nu^{Bose} = \frac{z_\nu}{e^{\alpha + \beta \bar{E}} - 1} \quad (2.40)$$

Per al cas b), en canvi, s'obté

$$n_\nu^{M-B} = z_\nu e^{-\alpha - \beta E} \quad (2.41)$$

on en ambdós casos s'ha considerat $\beta = 1/kT$.

Fàcilment, es pot veure que en el cas b) s'arriba a la llei de distribució de Maxwell. L'estructura quàntica no té un efecte rellevant. No obstant, el cas b) és irreconciliable amb el teorema de Nernst (que ens diu que l'entropia del sistema a temperatura zero és una constant ben definida): a $T = 0$, totes les molècules han d'estar en el primer estat quàntic, per la qual cosa:

$n_\nu = 0$ per a tot $\nu \neq 1$ (només s'ocupa la primera cel·la),

$n_1 = n$ (totes les cel·les tenen contenen 1 molècula),

$z_1 = 1$ (només hi ha una cel·la, que correspon a l'energia mínima),

de manera que $S = -n \log n \neq 0$. Com a conseqüència, amb l'aproximació b) arribem a una contradicció amb el resultat previst pel teorema de Nernst. L'aproximació a), en canvi, està d'acord amb el teorema de Nernst, ja que a $T = 0$ només existirà una complexió ($W = 1$). Amb aquests resultats Einstein determina que l'aproximació correcta és la a), que coincideix amb l'aproximació estadística feta per Bose en la seva publicació de 1924. Tal i com explica Navarro¹⁹, si es calcula S^{M-B} amb la fórmula (2.38) enlloc de $S_{simplif.}^{M-B}$ amb la fórmula simplificada (2.39), sí que s'obtindria un valor nul per a l'entropia, però a costa d'utilitzar una fórmula no extensiva per a l'entropia. Tenim doncs que

¹⁹[Navarro, 2020], p. 343

usant (2.38) es verifica el teorema de Nernst però l'entropia no és extensiva; i usant (2.39) l'entropia resulta extensiva però no es compleix el teorema de Nernst. Per tant, sigui quina sigui l'elecció, amb el mètode b) l'entropia resultant no s'ajusta a les característiques de l'entropia termodinàmica, que ha de complir ambdós requisits.

En la discussió que fa Einstein sobre la pèrdua d'independència estadística de les molècules, menciona al seu col·lega Paul Ehrenfest:

El senyor Ehrenfest i altres col·legues han expressat la crítica de que en la teoria de Bose de la radiació i en la meua teoria anàloga per al gas ideal, els quanta o molècules no són tractats com a entitats estadísticament independents, sense mencionar aquest fet en els nostres respectius treballs. Això és completament correcte. Si els quanta són tractats com a estadísticament independents en relació a la seva localització, s'obté la llei de radiació de Wien; si un tracta les molècules del gas de manera anàloga, s'arriba a l'equació d'estat dels gasos ideals clàssica, inclús si un procedeix exactament de la mateixa manera que Bose i jo hem fet.²⁰

Veiem doncs que ara Einstein deixa ben clara la pèrdua de la independència estadística en el marc de la seva nova teoria, tot i que no acalara quina dependència hi ha entre les molècules. A més, Einstein assenyala que en la nova teoria es resol un dels problemes que existia en la mecànica clàssica, que és que s'havia de triar entre o bé satisfer el teorema de Nernst o bé mantenir l'additivitat de les entropies. Ara es satisfan totes dues coses a la vegada i això és per a ell un argument a favor a l'analogia entre la teoria de la radiació i del gas:

Per aquestes raons, crec que s'ha de preferir el càlcul segons el mètode estadístic de Bose, malgrat admetre que no es pot justificar *a priori* aquesta preferència sobre altres. Aquest resultat serveix, a més, per a reforçar la idea d'una profunda analogia entre la radiació i el gas, en el sentit que les mateixes consideracions estadístiques que porten a la fórmula de Planck, condueixen a un acord entre la teoria del gas i el teorema de Nernst quan s'apliquen als gasos ideals.²¹

Propietats de fluctuació del Gas Ideal

Per entendre el que fa Einstein en aquest apartat ens hem de situar en el context dels seus treballs previs de l'any 1909²². Com expliquen Navarro²³ o Duncan i Janssen²⁴, durant aquell any Einstein va presentar una sèrie de conferències a la Universitat de Salzburg, on va desenvolupar més a fons les seves idees sobre la quantització de l'energia. Aquestes contribucions de 1909 són importants perquè van servir per a estendre la idea que la llum no es podia entendre només com una ona, sinó que també s'havia de pensar que estava formada per partícules discretes. Einstein hi discuteix les fluctuacions de l'energia associades a la radiació d'un cos negre i com aquestes fluctuacions donaven suport a la idea de la dualitat ona-partícula de la llum. En aquest sentit, argumentava que la radiació electromagnètica havia de tenir propietats tant d'ona com de partícula per tal de poder explicar completament els fenòmens observats.

²⁰[Einstein, 1925a], p. 5

²¹[Einstein, 1925a], p. 7. Cita reproduïda a [Navarro, 2020], p. 344

²²[Einstein, 1909a], [Einstein, 1909b]

²³[Navarro, 2020], p. 155-166

²⁴[Duncan and Janssen, 2019], p. 117-126

Einstein va arribar a una expressió per a la fluctuació quadràtica mitjana de l'energia donada per

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 C_V = kT^2 \frac{d\overline{E}}{dT}$$

Aplicat al cos negre: $\overline{E_{(\nu,V)}} = \rho(\nu, T) V \Delta \nu$, on $\rho(\nu, T)$ és la distribució espectral de la radiació. Per al cas de la distribució que segueixi la llei de Rayleigh-Jeans obté:

$$\overline{\Delta E^2}_{(\nu,V)\text{Rayleigh-Jeans}} = \frac{c^3}{8\pi \nu^2} \frac{\overline{E^2}_{(\nu,V)\text{Rayleigh-Jeans}}}{V \Delta \nu}.$$

on veiem que aquí $\overline{\Delta E^2}_{(\nu,V)}$ és proporcional al quadrat de l'energia mitjana.

En el cas que $\rho(\nu, T)$ segueixi la llei de Wien:

$$\overline{\Delta E^2}_{(\nu,V)\text{Wien}} = h \nu \overline{E}_{(\nu,V)\text{Wien}}.$$

on trobem que $\overline{\Delta E^2}_{(\nu,V)}$ és directament proporcional sobre a l'energia mitjana.

Finalment, usant la llei de Planck, Einstein troba

$$\overline{\Delta E^2}_{(\nu,V)\text{Planck}} = \frac{c^3}{8\pi \nu^2} \frac{\overline{E^2}_{(\nu,V)\text{Planck}}}{V \Delta \nu} + h \nu \overline{E}_{(\nu,V)\text{Planck}}.$$

de manera que en el cas de la llei de Planck, $\overline{\Delta E^2}_{\nu,V}$ conté un terme ondulatori i un terme corpuscular. Sorprenentment, doncs, Einstein és capaç de mostrar que la llei de Planck per a la radiació del cos negre implica el que avui en dia anomenem “dualitat ona-partícula” de la llum. Tot i que no hi entrarem ara aquí, va arribar a una expressió similar per a les fluctuacions quadràtiques mitjanes del moment. Einstein va acabar la conferència donada a Salzburg amb la següent observació:

[N]o s'ha de concedir cap importància a tal imatge mentre no condueixi a una teoria exacta. L'únic que volia és indicar breument amb la seva ajuda que les dues propietats estructurals (l'estructura ondulatoria i l'estructura quàntica) que la radiació mostra simultàniament segons la fórmula de Planck no han de considerar-se mútuament incompatibles.²⁵

Sabut això, veiem que a l'article del 1925 que ens ocupa, Einstein proposa la següent situació: imaginem un gas tancat en un volum V que comunica amb un altre gas del mateix tipus en un volum infinitament més gran. Hem de suposar que no hi ha intercanvi d'energia entre molècules i que, per tant, no es poden donar fluctuacions en el nombre de molècules amb energia ΔE . Agafant el resultat de l'entropia obtingut amb l'aproximació a) de l'apartat anterior, Einstein arriba als següents resultats:

$$S = \bar{S} + \frac{\partial \bar{S}}{\partial \Delta} \Delta_\nu + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta^2} \Delta_\nu^2 \quad (2.42)$$

D'acord amb el principi de Boltzmann, s'obté una distribució gaussiana per al càlcul de la probabilitat de les possibles configuracions donada per:

$$dW = \text{const} \cdot e^{S/n} d\Delta_\nu = e^{\frac{1}{2n} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta^2} \Delta_\nu^2} d\Delta_\nu \quad (2.43)$$

²⁵Cita reproduïda a [Duncan and Janssen, 2019], p. 125.

D'aquí, s'arriba a un resultat que és completament anàleg a l'obtingut per Planck per a la radiació quasi-monocromàtica:

$$\overline{\left(\frac{\Delta_\nu}{n_\nu}\right)^2} = \frac{1}{n_\nu} + \frac{1}{z_\nu} \quad (2.44)$$

L'expressió anterior la interpreta Einstein de la següent manera:

La fluctuació quadràtica mitjana relativa a les molècules del tipus descrit està composta per dos termes. El primer terme apareixeria sol si les molècules fossin independents unes de les altres, en la fórmula anterior. A aquest se li afegeix una part de la fluctuació quadràtica mitjana que és completament independent de la densitat molecular mitjana i es determina només mitjançant la regió elemental ΔE i el volum. Correspon a les fluctuacions d'interferència de la radiació. Es pot interpretar de la mateixa manera en el cas d'un gas, assignant-li adequadament al gas un procés de radiació i calculant les seves fluctuacions d'interferència. He de profunditzar més en aquesta interpretació perquè crec que implica més que una mera analogia.²⁶

Einstein explica que la manera d'associar un camp d'ones (radiació) a una partícula o sistema de partícules ja va ser proposada per Louis De Broglie en la seva tesi i que procedint de la mateixa manera s'arriba al resultat que mostra que $\frac{1}{z_\nu}$ és el quadrat mitjà de la fluctuació del camp d'ona, corresponent a la regió d'energia ΔE examinada en el nostre cas. Amb aquest resultat, Einstein intenta respondre la paradoxa exposada al final del seu primer article explicant que aquell comportament del gas descrit es deuria a la dualitat ona-partícula de les partícules del gas. Per a tenir dos trens d'ones que puguin interferir de manera notable, aquests han de ser coincidents pel que fa a la freqüència i la velocitat de fase. És necessari, doncs, que la velocitat de fase i la massa coincideixin en el cas dels dos gasos. Amb la teoria presentada en aquest article i d'acord amb la teoria clàssica, l'energia de la mescla es comporta additivament com una sola per als dos components de la mescla.

En les seccions finals de l'article, que podríem tenen un caràcter més aviat especulatiu, Einstein suggereix dos efectes de la seva teoria que poden ser verificats experimentalment. El primer és el decaïment de la viscositat dels gasos a baixes temperatures, degut al fenomen de la difracció dels electrons des del punt de vista de la teoria quàntica. Seguint amb l'analogia amb la llum, de la mateixa manera que es difracta un raig de llum, un feix de partícules de gas passant a través d'una escletxa haurien d'experimentar una difracció, sempre que $\lambda = \frac{h}{mv}$ fos comparable amb la mida de l'escletxa. Troba que en el cas de l'heli i l'hidrogen a temperatures baixes, λ és aproximadament de la mida de la partícula, de manera que sembla que la influència que esperem trobar segons la teoria es manifesta a través del coeficient de fricció. Es produeix un efecte de difracció de Fraunhofer que és el mateix que el produït per una escletxa de la mateixa mida. També apareixen angles de dispersió majors quan λ és de l'ordre de la mida de la partícula o major. Addicionalment, troba que a prop d'aquestes temperatures es produeix una caiguda sobtada de la viscositat a mesura que la temperatura baixa. Einstein també vol aplicar l'estadística del cas saturat al problema de la baixa contribució electrònica a la calor específica en el cas dels metalls. En aquest cas, però, admet que les dificultats són grans i que no pot considerar aquest exemple com una prova de la seva teoria. Al capítol 3.1 veurem que serà Sommerfeld qui primer aplicarà l'estadística quàntica (en aquest cas, la derivada per Fermi) per poder explicar aquest comportament característic dels metalls.

²⁶[Einstein, 1925a], p. 9

2.2.2 Arguments no estadístics per una nova estadística

Al març del 1925 es publica el tercer article d'Einstein sobre la teoria quàntica aplicada al gas ideal, anomenat “Sobre la teoria quàntica del gas ideal”²⁷.

En la introducció d'aquest article, Einstein explica que la formulació de la nova teoria ha estat estimulada per la derivació de la llei de Planck obtinguda per Bose. Segons Einstein, aquesta teoria se sosté per ella sola si assumim que un quàntum de llum difereix d'una molècula monoatòmica essencialment en que la massa quàntica en repòs d'aquesta molècula és infinitesimalment petita. No obstant, exposa que aquesta analogia no és acceptada per tots els investigadors i també que el mètode estadístic usat per Bose i ell mateix no està fora de dubtes, sinó que només sembla justificat pel seu èxit en el cas de la radiació. D'alguna manera, en aquest treball Einstein intentarà trobar arguments no estadístics que donin suport a la seva nova teoria. Des del nostre punt de vista és curiós que, igual que veurem que farà Fermi rebutjant la necessitat d'usar hipòtesis de tipus estadístic, Einstein tingui la necessitat d'assenyar la seva teoria en arguments que facin que no sigui una teoria purament estadística²⁸. Finalment, acaba la introducció dient que l'objectiu és establir consideracions en el cas de la teoria dels gasos a través d'un mètode i amb resultats anàlegs als de la teoria de la radiació.

Einstein busca una equació del tipus

$$dn = \rho(L, kT, V, m) \frac{V dp_1 dp_2 dp_3}{h^3} \quad (2.45)$$

on L és l'energia cinètica de la molècula $1/[2m(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)]$, ρ denota la funció desconeguda de les quatre variables indicades i dn denota el número de molècules que les seves components ortogonals de moment, p_1, p_2, p_3 cauen dins dels límits delimitats per dp_1, dp_2, dp_3 . És a dir, el que està cercant és una llei estadística de distribució de velocitats que sigui anàloga a la llei de distribució de Maxwell.

Si es coneix la funció densitat denotada per ρ serà també coneguda l'equació d'estat, ja que no hi ha dubte que els càlculs mecànics de les col·lisions de molècules amb la paret vénen definides per la pressió del gas. Tot i això, remarca Einstein, s'ha de tenir en compte que no es pot assegurar que les col·lisions de les partícules entre elles segueixin les regles de la mecànica, d'una altra manera, arribaríem segur a la llei de distribució de Maxwell i a l'equació d'estat del gas ideal. També sabem que a partir del treball de Planck, un interpreta la magnitud W del principi de Boltzmann $S = k \log W$ com un nombre enter que indica en quantes configuracions es pot obtenir l'entropia S buscada.

Einstein exposa que en molts casos no es pot calcular W teòricament sense arbitrarietats. Per la manera en que està concebuda, l'entropia S no conté una constant arbitrària en la seva definició, sinó que està completament determinada en la teoria quàntica i sempre és positiva. Amb aquesta interpretació d'acord amb Planck, el teorema de Nernst esdevé una necessitat: al zero absolut, només una configuració és possible ($W = 1$) per la qual cosa és vàlid el teorema de Nernst (com ja hem dit, $S = 0$ a $T = 0$).

D'acord amb l'equació d'estat clàssica del gas ideal, l'entropia d'un mol de matèria conté el terme $R \log V$, que expressa la dependència amb el volum a temperatura constant. Aquest terme es pot fer negatiu reduint V suficientment fins que la S sigui negativa. En gasos reals, aquests valors de V queden lluny de l'anomenat volum crític. No obstant, d'acord amb l'equació d'estat clàssica, valors d'entropia negatius serien estats possibles d'obtenir i aquest és el motiu pel que es rebutja l'equació

²⁷[Einstein, 1925b]

²⁸Recordem que Planck ja havia qualificat com “un acte de desesperació” el fet d'haver d'aplicar els mètodes estadístics de Boltzmann al problema de la radiació ja que, des del seu punt de vista, implicava dotar les lleis de la termodinàmica d'un cert caràcter estadístic i això no li agradava gens per la seva adhesió al principi del caràcter absolut de les lleis de la física.

clàssica i s'assumeix com a cas límit.

Donat que ρ és adimensional, si assumim que ρ no conté més constants dimensionals que la constant de Planck h , obtenim que

$$\rho = \Psi \left(\frac{L}{kT}, \frac{m \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}}{h^2} \right) \quad (2.46)$$

on Ψ és una funció universal desconeguda de dues variables adimensionals. Aquesta funció està subjecta a

$$\frac{V}{h^3} = \oint \rho d\phi N, \quad (2.47)$$

on la densitat d'estats està determinada per

$$d\phi = \int_L^{L+dL} dp_1 dp_2 dp_3 = 2\pi(2m)^{3/4} L^{1/2} dL. \quad (2.48)$$

Això és tot el que es pot concloure a partir de consideracions dimensionals, segons Einstein.

Si Ψ és una funció de dues variables, pot estar definida de manera que només quedi indeterminada una funció d'una sola variable. Això es pot aconseguir de dues maneres independents:

1. L'entropia del gas no canvia en compressions adiabàtiques infinitament lentes.

2. En un gas ideal hi ha un estat estacionari en el que la distribució de velocitats preval inclòs en presència d'un camp de força extern conservatiu i estàtic.

Tots dos casos han de ser certs, negligint els efectes de les col·lisions entre molècules, i porten al mateix resultat (en el cas límit porten a la llei de distribució de Maxwell).

Per il·lustrar el primer supòsit, Einstein ens proposa el següent experiment: imaginem que tenim el nostre gas tancat en un recipient paral·lelepípede (de costats l_1, l_2, l_3) de manera que la distribució de velocitats és isotròpica però arbitrària. Les col·lisions de les molècules amb les parets són elàstiques, per lo que la distribució d'estats no canvia en el temps. Aquesta distribució d'estats està donada per

$$dn = \frac{V}{h^3} \rho d\psi \quad (2.49)$$

on ρ és la funció arbitrària de L . Si desplaçem les parets del recipient de manera adiabàtica infinitesimalment lenta, llavors tindrem

$$0 = \Delta dn = \Delta(V\rho d\psi) \rightarrow \Delta\rho = 0 \quad (2.50)$$

Al analitzar l'entropia, veurem que està composta additivament per les parts corresponents a regions d'energia dL . Per a obtenir l'analogia amb la radiació, Einstein introdueix parets semipermeables per a molècules de diferents regions de velocitats. D'acord amb això, podem atribuir a un gas les molècules del qual es distribueixen isotròpicament i pertanyen a una regió $d\varphi$, de manera que l'entropia serà

$$\frac{dS}{k} = \frac{V}{h^3} s(\rho, L) d\phi, \quad (2.51)$$

on s és una funció de dues variables inicialment desconeguda. En cas de compressió adiabàtica, s'ha de complir $\frac{\partial s}{\partial L} = 0$ i veiem que s és només funció de ρ .

Tenint en compte que per a un gas en equilibri l'entropia ha de ser màxima, s'obté $\rho = \Psi(A \cdot L + B)$, on Ψ és una funció desconeguda. Es pot trobar que $A = 1/kT$ aplicant el principi d'entropia a un escalfament infinitesimal isopícnic del gas (escalfament que no altera la densitat de molècules). Per tant, s'arriba a

$$\rho = \Psi\left(\frac{L}{kT} + B\right) \quad (2.52)$$

En el cas del segon supòsit, ara Einstein proposa que ens imaginem que tenim el gas en equilibri dinàmic sota influència d'un camp de forces conservatives. L'energia potencial Π d'una molècula és una funció de la seva posició. ρ és la densitat molecular per a l'espai de fases de sis dimensions. Negligim les col·lisions entre molècules i assumim que el moviment d'una molècula individual actua sota la influència del camp de forces d'acord amb la mecànica clàssica. La condició que implica que el moviment sigui estacionari és:

$$\sum \left(\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho x_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho p_i) \right) = 0 \quad (2.53)$$

Si s'apliquen les equacions del moviment de les molècules a l'equació anterior i considerant que ρ és constant al llarg de la corba de la trajectòria, degut a la isotropia de la distribució d'equilibri, ρ només conté p_i 's en L , de manera que ρ ha de ser representable de la forma

$$\rho = \Psi^*(L + \Pi) \quad (2.54)$$

Com que la distribució d'equilibri preval en tots els llocs del gas, que corresponen als diferents valors de V a la mateixa temperatura, l'expressió anterior per a la funció Ψ expressa la dependència de la densitat de fases ρ amb el volum V , en quant Π és funció de V .

Conclusions sobre l'equació d'estat del gas ideal

El resultat de les anàlisis fetes a les dues seccions anteriors centrant-se en el problema de l'equació d'estat és que amb les equacions (2.52) i (2.54) podem escriure

$$\rho = \Psi\left(h, m, \frac{L}{kT} + B\right)$$

$$\rho = \Psi^*(h, m, kT, L + \Pi)$$

on A , B i Π són encara funcions universals desconegudes de h, m, kT, V . En aquesta notació Ψ i Ψ^* són funcions universals adimensionals. Cadascun d'aquests resultats mostra que la primera equació, obtinguda a partir de consideracions dimensionals, pot ser més ben determinada de la següent manera:

$$\rho = \Psi \left[\frac{L}{kT} + \chi \left(\frac{m \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} kT}{h^2} \right) \right] \quad (2.55)$$

Aquí Ψ i χ són també dues funcions universals, cadascuna d'una variable adimensional. Ambdues funcions estan connectades a través de la relació (2.47), de manera que en realitat el resultat només contindrà una funció desconeguda Ψ . Unint les relacions, s'obté

$$\int_{x=0}^{x=\infty} \Psi(x + \chi) x^{1/2} dx = \frac{Nh^3}{2\pi(2mkT)^{3/2}V} \quad (2.56)$$

Si la funció Ψ ens és donada, la part dreta de l'equació es pot calcular per a qualsevol valor de χ . Per inversió, un pot obtenir χ com a funció de la part dreta de l'equació (2.56). D'aquesta manera, el problema queda reduït a conèixer la funció χ .

Einstein també vol examinar el cas en el que la constant h cau fora de la llei de distribució. Per a fer-ho més curt, estableix que

$$u = \frac{h^3 N}{(mkT)^{3/2}V}, \quad v = \frac{L}{kT}.$$

De les expressions (2.45) i (2.55), es pot veure que h surt de l'expressió dn només si $\frac{1}{u}\psi$ és independent de u . En aquests casos anomenarem aquesta funció com $\bar{\psi}(v)$. Llavors amb una tria adequada de la funció ϕ , es troba una equació de la forma:

$$\psi(v + \phi(u)) = u\bar{\psi}(v) \quad (2.57)$$

Si es prenen logaritmes d'aquesta equació i es deriva dos cops, tant per u com per v , s'arriba a una funció $\log \psi$ que és lineal i, fàcilment, a que ψ és en realitat la funció exponencial distribució de velocitats de Maxwell. Per a la teoria clàssica:

$$\psi(v) = e^{-v}, \quad (2.58)$$

mentre que per a la teoria estadística desenvolupada per Einstein es troba que

$$\psi(v) = \frac{1}{e^v - 1}. \quad (2.59)$$

Amb això Einstein mostra que la funció de Planck ocupa el lloc de la funció exponencial amb exponent negatiu i que, a diferència de (2.58), l'expressió (2.59) sí que satisfà el teorema de Nernst. Per acabar, conclou que s'han pogut satisfer dos objectius amb aquesta publicació: en primer lloc, s'ha obtingut una condició general que satisfà qualsevol teoria del gas ideal (equació (2.55)). En segon lloc, és evident que l'equació d'estat del gas derivada per ell no està pertorbada, ni per la compressió adiabàtica ni per cap camp de forces conservatiu.

2.3 Recepció de l'estadística de Bose-Einstein

En aquest capítol hem vist com Bose va introduir al 1924 un nou mètode per comptar les possibles configuracions en les que es troben repartits els quanta entre els diferents estats energètics disponibles. Aquest nou mètode consistia en dividir l'espai de fases en cel·les de volum h^3 i mirar quines d'aquestes cel·les es troben ocupades per una partícula, dues partícules, tres... Ja no es posa el focus sobre les partícules per determinar quin és l'estat que ocupa cada partícula, sinó que el que ara interessa és veure quins d'aquests estats es troben ocupats. Amb això s'aconsegueixen dues coses innovadores: la primera és que es pot trobar el factor de Planck sense haver de recórrer a la llei de Maxwell, que s'emmarca en la teoria clàssica, i la segona és que s'introdueix una nova manera de comptar les partícules que té implicacions importants. Al treure el focus de les partícules, se'ls

hi atorga implícitament la propietat d'“indistingibilitat”. Donat que dels fotons només és rellevant el número que hi ha a cada cel·la però no quina és la seva posició en cada una, la indistingibilitat dels mateixos és un fet. En la publicació de Bose no es menciona res que ens faci pensar que ell és conscient de que està construint una nova estadística a partir de la seva nova manera de comptar i alguns autors defensen la idea, amb la que nosaltres estem d'acord, que el naixement de l'estadística quàntica es va produir pel que en anglès s'anomena *serendipity*, que és un concepte utilitzat per a descriure el descobriment d'alguna cosa bona de forma inesperada mentre es busca quelcom completament diferent²⁹.

A continuació, hem analitzat com Einstein adapta el mètode de Bose, que havia estat creat expressament per a la radiació, a les partícules d'un gas ideal monoatòmic. És en el segon article d'Einstein sobre la teoria del gas ideal monoatòmic, publicat al gener de 1925, quan per primera vegada i, a diferència al que havia fet en el seu primer article i també al que havia fet Bose al 1924, Einstein reconeix que ja no està tractant les molècules com a partícules estadísticament independents i examina les conseqüències d'aquest nou tractament. Com hem explicat, Paul Ehrenfest (expert en física estadística i amic d'Einstein) se n'hauria adonat de que hi havia certa peculiaritat en el tractament que necessiten les partícules, tant a l'article de Bose de 1924 com en el primer treball d'Einstein sobre el gas ideal: les partícules s'estaven tractant deixant de banda la independència estadística, però no s'estava alertant d'aquest fet ni explicant-ne el motiu. Com a conseqüència d'aquestes crítiques rebudes, en el segon article Einstein ja reconeix explícitament que, procedint amb el mètode de Bose, les partícules estan perdent la seva independència estadística. Diu que “la fórmula expressa indirectament un certa hipòtesi d'influència mútua entre molècules, en l'actualitat bastant misteriosa[...]”³⁰. Es veurà després que Einstein es trobava davant la conseqüència de que els quanta de llum són partícules indistingibles i és per això que es perdia la independència que tenien les partícules en el tractament estadístic de Boltzmann, on les partícules es tracten com a entitats distingibles entre elles.

Malgrat aquest reconeixement, tot apunta a que la causa no estava gens clara per a Einstein al 1925. Com explica Navarro³¹, tot i que alguns aspectes de les consideracions que fa a l'article no resulten del tot clares, sí que podem afirmar que Einstein intueix per primera vegada quin és el tipus de correlació que tenen tots els sistemes formats per molècules indistingibles quan es tracten de manera quàntica. Es trigaria encara un temps a saber quina era aquesta correlació i que es pot representar mitjançant un “potencial estadístic”. Per a Einstein al 1925, però, l'existència d'una misteriosa influència de les partícules entre elles es posava de manifest sense gaire explicació.

Aquest és el resultat més rellevant de cara a la nostra investigació: podem afirmar que en el mètode de Bose per a la radiació i l'extensió d'aquest mètode per a les partícules del gas portada a terme per Einstein, ens trobem per primer cop davant del tractament estadístic de partícules indistingibles.

També hem narrat com al final del primer article publicat el juliol de 1924, Einstein explica el que per a ell és una paradoxa: amb el tractament quàntic d'una mescla de gasos, la suma total de les energies dels dos gasos no coincideix amb l'energia total si es considera tota la mescla com un sol gas. Aquesta aparent paradoxa quedaria resolta en el seu segon article sobre la teoria quàntica del gas ideal monoatòmic, publicat el gener de 1925, a través de la propietat de dualitat ona-partícula

²⁹Són diversos els autors que defensen aquesta hipòtesi de que la indistingibilitat és una conseqüència no buscada en el mètode de Bose i que, en el moment d'escriure la publicació, Bose no és conscient de que està assumint que els fotons segueixen una llei estadística diferent a la de Maxwell-Boltzmann (vegeu per exemple [Pérez and Sauer, 2010], [Navarro, 2020] o [Monaldi, 2009], [Monaldi, 2013], [Monaldi, 2019]).

³⁰[Einstein, 1925a], p. 6

³¹[Navarro, 2020]

de les molècules del gas.

Hem vist que una altra de les conseqüències de la nova estadística fundada per Bose i Einstein són les “condensacions”. En el primer article de 1925, Einstein parla de l’heli, l’hidrogen i d’un gas d’electrons com els millors candidats per tal de poder observar aquest fenomen. Segons Abraham Pais³², fins l’any 1928 la condensació de Bose-Einstein es veia com un fenomen purament imaginari. Tal com explicar Sánchez Ron al seu llibre³³, no va ser fins que Willem Hendrik Keesom el 1928 va descobrir la transició He I - He II quan es va començar a acceptar el fenomen com a fenomen real. Finalment, l’any 1938, Fritz London va proposar la transició de l’heli descoberta per Keesom com una condensació de Bose-Einstein.

Per últim, en el tercer article, Einstein segueix un mètode que no es basa només en consideracions estadístiques, sinó que és proper a la termodinàmica: intenta trobar les condicions generals que hauria de satisfer qualsevol teoria per al gas ideal. Algunes fonts citen que aquest tercer article d’Einstein podria ser una conseqüència a les objeccions expressades per Ehrenfest en contra del fenomen de condensació³⁴.

En el següent capítol veurem com s’arriba a la formulació de la segona estadística que s’ha d’aplicar als sistemes formats per partícules indistingibles en el marc quàntic. Aquest segon tractament, desenvolupat per Fermi, presentarà dues diferències importants respecte al mètode de Bose-Einstein: Fermi tindrà en compte el principi d’exclusió de Pauli i, per tant, no estarà permès que dues partícules idèntiques ocupin a la vegada el mateix estat energètic (per entendre bé el que fa Fermi, a la secció 3.2 analitzarem en que consisteix el principi d’exclusió formulat per Pauli el 1925). A més, el mètode seguit per Fermi diferirà del d’Einstein en que Fermi mirarà d’evitar el principi de Boltzmann per al càlcul de l’entropia del gas.

³²[Pais, 1982]

³³[Sánchez Ron, 2001]

³⁴[Pérez and Sauer, 2010]

Part II

El naixement de l'estadística quàntica en la teoria quàntica antiga: els treballs de Fermi

Capítol 3

Introducció

En aquest capítol, que és una introducció a la part II del nostre treball, veurem quina va ser la trajectòria que va portar a Fermi a desenvolupar una estadística per a sistemes formats per partícules idèntiques, diferent de la que havia desenvolupat Einstein només dos anys abans. Per altra banda, degut a que els treballs de Fermi han estat poc estudiats per autors de fora d'Itàlia, volem reflectir el resultat de la nostra anàlisi de totes les publicacions de Fermi que nosaltres hem estudiat, prèvies a l'article seminal de 1926, per tal de construir una imatge completa de quin va ser el camí que va seguir el físic italià.

3.1 La trajectòria de Fermi

Enrico Fermi va néixer a Roma el 29 de setembre de 1901. Segrè explica, en la seva biografia sobre Fermi¹, que aquest era una persona extraordinàriament intel·ligent i autodidacta. Ja des de la seva joventut es va dedicar a estudiar, pel seu compte, física i matemàtica avançada. El 1918 es va matricular a l'*Scuola Normale Superiore de Pisa* per a cursar estudis de física i va ser allà on es va doctorar al 1922. Durant els anys a l'*Scuola*, va fer pinya amb el seu company d'estudis Franco Rasetti, que es convertiria en un gran amic i col·laborador seu.

Després d'aconseguir el doctorat, Fermi fa dues estades a l'estranger que creiem transcendentals per al desenvolupament dels seus treballs en estadística quàntica. La primera, de vuit mesos, és a Göttingen (des del gener de fins l'agost del 1923) amb Max Born. La segona estada, després de passar gairebé un any a Roma exercint com a professor de matemàtiques, és a Leiden (des del setembre fins al desembre del 1924). En aquesta segona estada fora, que dura quatre mesos, col·labora amb Paul Ehrenfest. A la tornada de Leiden, Fermi s'estableix a Florència com a professor lector de mecànica teòrica i electromagnetisme, amb una plaça anual i és al final d'aquest període quan publica el seu article on deriva la nova estadística quàntica. Al 1927 va ser nomenat professor de la Universitat de Roma, on va desenvolupar una fructuosa carrera científica, aconseguint situar Roma en l'actualitat de la física moderna. Fermi també acabaria contribuint a convertir aquesta ciutat en un centre d'investigació important a nivell mundial.

A continuació farem una anàlisi de la trajectòria de Fermi entre els anys 1923 i 1926 per tal de veure com les estades a diferents centres universitaris per Europa i el contacte amb diferents científics de l'època van poder influenciar en la construcció de l'estadística quàntica que porta el seu nom.

¹[Segré, 1970]

3.1.1 L'estada a Göttingen (Gener 1923 - Agost 1923)

Al gener de 1923 Fermi es trasllada a la ciutat alemanya de Göttingen per a fer-hi una estada de vuit mesos col·laborant amb Max Born, a través d'una beca concedida pel ministeri d'educació italià. Alguns autors, sobretot Segrè, defensen que l'estada a Göttingen no va ser gaire fructífera per a Fermi. Algunes de les fonts consultades defineixen a Fermi, durant els mesos que va passar allà, com un noi taciturn i distant que no va arribar a integrar-se en la comunitat científica i universitària. Werner Heisenberg en una entrevista concedida a Khun el 1963², diu sobre Fermi que havia mantingut algunes discussions amb ell però que li va semblar una persona que no estava passant per un bon moment de la seva vida. Afirmar que li va semblar una persona tímida i solitària però que, tot i això, li va agradar perquè el veia com un tipus diferent de físic. Sebastiani i Cordella defensen que el que li va passar a Fermi en aquella època va ser que, acostumat a destacar a Itàlia, durant la seva estada a Göttingen es va veure saturat per la quantitat de científics d'alt nivell que l'envoltaven allà³. Una altra de les teories que defensen és que Fermi no estava satisfet amb el tipus de física que s'estava desenvolupant a Göttingen. Werner Heisenberg, Max Born, Wolfgang Pauli i la resta de físics allà (Paul Ehrenfest, James Franck, Rudolf Ladenburg, Alfred Landé, Arnold Sommerfeld, John Hasbrouck van Vleck, Pascual Jordan i William Hunt, entre d'altres) estaven treballant en *la nova física*. Heisenberg recorda aquesta època com “un període ple de discussions constants, amb dubtes que quedaven sempre irresolts. [...] Hi havia moments de completa desesperació”⁴. Fermi, a qui sembla que no li agradaven les subtilitats matemàtiques, deia que per a ell allò no era física. Heisenberg, en la citada entrevista concedida a Kuhn al febrer del 1963, afirma que després d'assistir junts al seminari concedit per Born, Fermi en va sortir expressant “Això no és física!”⁵, referint-se a la tècnica que Born havia exposat per desenvolupar la mecànica quàntica (plena de “subtilitats matemàtiques que ell odiava”, segons les paraules del mateix Heisenberg).

En les notes biogràfiques que Segrè escriu als *Collected Papers* de Fermi⁶, afirma que

No és fàcil entendre el perquè, però és possible que el seu amor pels problemes concrets i la seva timidesa a l'hora d'abordar qüestions generals que en aquell moment eren vagues, i encara pitjor, mesclades amb filosofia, el van descoratjar de cara a l'especulació, que al cap i a la fi era el que dirigia la mecànica quàntica.

i afegeix que

És possible que a Göttingen els físics de la seva edat, que eren, per tant, molt joves - com Heisenberg, Pauli, Jordan, etc. - tots excepcionalment intel·ligents, i que també ja havien format el seu grup de col·legues, no reconeguessin els mèrits de Fermi i involuntàriament el deixessin de costat.

Altres historiadors que, abans que nosaltres, han analitzat l'estada de Fermi a Alemanya, prenen com a prova de la decepció que va suposar per a ell aquell viatge el fet que en la correspondència entre Fermi i Enrico Persico, qui era un bon amic seu, no queda constància que Fermi mostrés gran interès en descriure l'activitat científica a Göttingen. A través d'aquestes cartes es podria arribar a

²AHQ. Entrevista a Heisenberg amb data 15/II/1963, p. 14

³[Sebastiani and Cordella, 1999], p. 75

⁴[Sebastiani and Cordella, 2000], p. 13

⁵AHQ. Entrevista a Heisenberg amb data 15/II/1963, p. 6

⁶[Fermi, 1965], p. XXVI

la conclusió que Fermi treballa en mecànica analítica com hagués pogut fer des de Roma i que no aprofita l'ambient de Göttingen⁷.

Heisenberg menciona en una entrevista⁸ que ningú sabia el que Fermi estava fent quan estava a Göttingen. Diu d'ell que era un noi més aviat tímid, que tenia poc contacte amb la resta. Heisenberg opina que potser és que tenia dificultats amb l'idioma. La dona de Fermi, Laura Fermi, en la biografia escrita per ella mateixa, assegura que la causa d'aquesta actitud de desinterès de Fermi no era tant la dificultat amb l'idioma, sinó la falta d'estímul per part del professor Born⁹. Altres autors, com Segrè, asseguren que aquesta actitud de Fermi era un símptoma de la incomprensió que va sofrir per part dels seus col·legues físics durant l'estada alemanya (per a fer aquesta afirmació es basa en que cap dels físics presents a Göttingen durant l'estada de Fermi allà, parlen del seu treball ni de la seva contribució). Cordella i Sebastiani també afirmen que Uhlenbeck va declarar que la primera vegada que es va trobar amb Fermi, a la tardor de 1923, el jove físic tot just acabava d'arribar d'Alemanya i ell el va veure completament descoratjat¹⁰.

Malgrat això, nosaltres pensem que és possible que els mesos a Göttingen tinguessin una gran influència en Fermi pel que fa a l'elaboració del seu treball sobre l'estadística quàntica que ens ocupa. En realitat, l'estada a Göttingen és productiva per a Fermi pel que fa a la publicació d'articles. Durant el mes de febrer, tot just arribar a Göttingen, Fermi publica a la revista italiana *Nuovo Cimento* el seu article titulat "El principi adiabàtic i els sistemes que no admeten coordenades angulars"¹¹. Segons les investigacions de Sebastiani i Cordella¹², aquest article sembla que va poder ser escrit després que Fermi llegís la traducció de l'alemany de la publicació del principi adiabàtic d'Ehrenfest. En el seu article, Fermi defineix els límits de validesa del principi adiabàtic d'Ehrenfest i exposa alguns casos per als quals l'aplicació del principi adiabàtic falla. En particular, Fermi troba que si s'ensopega amb un estat intermedi que no permet la separació de variables durant el procés de transformació adiabàtica, el principi adiabàtic perd la seva base. Aquest punt de vista s'aplica també a la teoria dels quanta: si en els estats intermedis de la transformació el nostre sistema no es pot quantitzar rigorosament, aquesta imprecisió també es transmet a l'estat final.

Dos mesos després, publica a la revista alemanya *Zeitschrift für Physik* un segon article titulat "Prova que un sistema mecànic normal és quasi-ergòdic"¹³. En aquest article, que va ser avaluat i molt ben valorat per Ehrenfest¹⁴ (qui, juntament amb Einstein, era un dels més grans experts en mecànica estadística), Fermi es dedica a generalitzar un teorema de Poincaré que s'entén com una premissa per poder demostrar que els sistemes normals són, en general, quasi-ergòdics. Podria ser que Poincaré fos objecte d'estudi per part de Born (i de Heisenberg) durant el temps en el que Fermi va ser a Göttingen, remarquen Cordella i Sebastiani, i que, per tant, la influència de l'ambient alemany sobre el jove Fermi podria no ser tant negligible. Altres historiadors també expliquen que Ehrenfest va quedar impressionat per aquest segon article de Fermi i que li va remetre a Uhlenbeck una carta dirigida a Fermi amb algunes preguntes¹⁵. A partir d'aquesta interacció Uhlenbeck i Fermi

⁷[Sebastiani and Cordella, 1999], p. 78

⁸AHQ. Entrevista a Heisenberg amb data 15/II/1963, p. 12

⁹Sobre això, en una entrevista feta per Kuhn a Heisenberg el 15 de febrer de 1963 (AHQ. Entrevista a Heisenberg amb data 15/II/1963, p. 10), Heisenberg menciona que Born no veia massa als estudiants joves i que ell mateix havia tingut poques discussions amb Born en aquella època.

¹⁰[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 75, nota 12

¹¹[Fermi, 1923b]

¹²[Sebastiani and Cordella, 2000], p. 16

¹³[Fermi, 1923a]

¹⁴[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 322

¹⁵Vegeu [Bernardini and Bonolis, 2001] p. 322 i [Segré, 1970].

van esdevenir grans amics¹⁶ i això hauria pogut motivar la voluntat de Fermi de traslladar-se una temporada a Leiden durant l'any següent¹⁷.

En una carta escrita a Giovanni Persico el 31 de març de 1923, Fermi li diu que està treballant en una generalització del principi adiabàtic per a sistemes mecànics qualssevol. Aquest treball al que es referix Fermi es publicarà poc després a la revista *Nuovo Cimento* amb el títol “Alguns teoremes de la mecànica analítica importants per a la teoria dels quanta”¹⁸. En aquest treball, que es l'últim que escriu durant l'estada a Göttingen, Fermi presenta el principi adiabàtic com el possible camí per a resoldre el vell problema de l'àtom d'heli (problema en el que estaven treballant Born i Heisenberg en aquell moment). També en una missiva dirigida a Persico a l'abril d'aquell any¹⁹, Fermi li parla de tres treballs importants (que Fermi hauria estat escrivint a la vegada durant els mesos a Alemanya)²⁰.

Cal destacar que les fonts citades expliquen que, durant l'estada de Fermi a Göttingen, Born va publicar un treball molt extens sobre les propietats dels sòlids²¹. Al capítol 35 d'aquesta publicació, s'explica i s'analitza el mètode d'Stern²². Es sabut pels historiadors que a Born li agradava compartir els seus treballs amb els alumnes i col·laboradors, de manera que hi detectessin errors o fessin suggeriments. En aquella època, Born també hauria estat revisant un treball de Brody de 1921²³, que tenia com a objectiu la determinació teòrica de la constant química dels gasos monoatòmics²⁴. Per altra banda, a Göttingen, Sven Gustaf Enskog i Lars Onsager Nordheim estaven treballant en el problema de l'addició de les entropies, que veurem que també serà rellevant en els treballs posteriors de Fermi.

Tenint en compte tot això, pensem que l'estada de Fermi a Göttingen va tenir molta més influència en la construcció de la seva publicació seminal de 1926 de la que altres historiadors li atorguen, ja que, com veurem més endavant, Fermi publica pocs mesos després de la seva tornada a Itàlia dos treballs relacionats amb investigacions que s'haurien estat portant a terme a Göttingen durant la seva estada: un primer treball millorant el mètode de Stern per al càlcul de la constant absoluta de l'entropia i un segon treball proposant una manera de quantitzar el sistema format per partícules idèntiques que té la seva fonamentació en el mencionat treball de Brody de 1921. En aquesta última publicació, Fermi també utilitza el principi d'addició de les entropies en el cas de mesclades formades per dos elements diferents, que estaria relacionat amb els mencionats treballs d'Enskog i Nordheim a Göttingen.

¹⁶Cal mencionar que hi ha certa confusió en relació a quan es van conèixer Uhlenbeck i Fermi. Segrè explica que Fermi i Uhlenbeck es van conèixer a la tardor de 1924, però Sebastiani i Cordella afirmen que, en realitat, es van conèixer un any abans, com es pot deduir d'una carta d'Uhlenbeck que diu que es va trobar amb Fermi i uns bons amics al 1923. Sembla ser que l'origen de l'error de Segrè en aquest assumpte seria la biografia de Fermi escrita per la seva dona.

¹⁷[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 322

¹⁸[Fermi, 1965], vol. 1, 92-101

¹⁹[Sebastiani and Cordella, 1999]

²⁰Aquests tres treballs són segurament els treballs 11, 12 i 13 dels *Collected Papers*. Vegeu [Fermi, 1965], p. 79-101.

²¹[Born, 1923]

²²Vegeu les pàgines 701-709 de la cita anterior.

²³[Brody, 1921]

²⁴Aquest treball s'emmarcaria en el context dels esforços per aplicar enfocaments quàntics als gasos ideals, seguint els treballs anteriors de Sackur i Tetrode, entre d'altres. Com hem mencionat al capítol sobre la introducció històrica, en aquella època les bases de la quantització per a sistemes amb diversos graus de llibertat eren encara incertes. Brody es basa en aquests fonaments per a explorar les propietats químiques i físiques fonamentals dels gasos monoatòmics des d'una perspectiva teòrica.

3.1.2 Tornada a Roma (Setembre 1923 - Agost 1924)

Pocs mesos després de la seva tornada d'Alemanya, Fermi publica dos articles d'arguments termodinàmic-estadístics, que seran preparatoris per a la nova estadística. Són "Sobre la teoria d'Stern de la constant absoluta de l'entropia en un gas ideal monoatòmic"²⁵ i "Consideracions sobre la quantització de sistemes que contenen elements idèntics"²⁶. Els analitzem a continuació en aquesta secció.

Segons alguns dels autors com De Gregorio, Sebastiani o Cordella, i també tal com pensem nosaltres, aquest és un punt a favor de la teoria que l'estada a Göttingen no va ser tan buida de contingut com defensen altres autors com Segrè o Laura Fermi, ja que va ser durant l'estada a Göttingen quan Fermi va reflexionar sobre els temes que el portaren a publicar aquests dos treballs i el posterior article sobre l'estadística quàntica.

A la seva tornada a Roma, Fermi va trobar feina a través del seu amic Orso Corbino²⁷ i es va establir com a professor de matemàtiques dels estudiants de química durant el curs 1923-1924. A la tardor del 1923, es va trobar amb Uhlenbeck, que s'hauria quedat sorprès pel desencant amb el que Fermi havia tornat de Göttingen²⁸ tot i que Cordella i Sebastiani defensen que podria ser que la visió d'Uhlenbeck hagués estat distorsionada o que el descoratjament de Fermi vingués donat per la crisi que estava sofrint la física alemanya en aquell moment (degut a que no trobaven resposta a les dificultats que anaven sorgint) i que ell n'hagués tornat impregnat. Semblaria que uns anys després Fermi recordava aquell període amb una certa amargura: els professors de Göttingen es consideraven a ells mateixos omniscients, en opinió de Fermi, i no van tenir gens en compte encoratjar-lo²⁹. A l'octubre del 1923, li van concedir una segona beca a Fermi i al setembre de 1924 Fermi va marxar de Roma cap a Leiden amb aquesta beca pagada per la fundació Rockefeller.

Durant la seva estada com a docent a Roma, Fermi va produir un tercer article anomenat "Sobre la probabilitat dels estat quàntics"³⁰, que alguns historiadors consideren que és el seu primer article sobre els quanta³¹. Aquest treball es va publicar al desembre de 1923 a la revista italiana *Rendiconti Lincei* i, més tard, Fermi en va publicar una versió en alemany a la revista *Zeitschrift für Physik*, que va ser citada per Planck al juny de 1924. A la versió en alemany Fermi afegeix un agraïment a Born per la correcció sobre una imprecisió que hi havia a la versió en italià, cosa que prova que existia correspondència i relació entre Born i Fermi en aquella època.

Per últim, en aquesta època podem trobar un quart article de Fermi en referència a la teoria quàntica. L'article, publicat a *Nuovo Cimento* que porta per títol "Sobre l'equilibri tèrmic de ionitzacions"³², té com a objectiu el càlcul de l'equilibri d'ionització tenint en compte tots els nivells d'energia.

A continuació analitzem aquests articles citats, que hem considerat que són els articles de Fermi més rellevants durant aquest període en relació a la nostra investigació.

²⁵[Fermi, 1923c]

²⁶[Fermi, 1924a]

²⁷[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 78

²⁸[Goudsmit, 1972], p. 4

²⁹[Pontecorvo, 1993], p. 26-27

³⁰[Fermi, 1924b]

³¹[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 79

³²[Fermi, 1924c]

3.1.2.1 Els treballs sobre el gas ideal monoatòmic

El primer article analitzat porta per títol “Sobre la teoria d’Stern de la constant absoluta de l’entropia d’un gas ideal monoatòmic” i es va publicar durant el mes de setembre de 1923³³.

Fermi comença exposant com, per primera vegada, Sackur i Tetrode van derivar la constant absoluta de l’entropia d’un gas ideal monoatòmic a partir d’un mètode estadístic. Aquest mètode partia del fet que l’entropia és proporcional al logaritme de la probabilitat, segons el principi de Boltzmann. Per a fer això, van calcular el valor absolut de la probabilitat dividint el volum de l’espai de fases en n cel·les de mida que fos el cub de la constant h de Planck. D’aquesta manera van arribar a la fórmula per a l’entropia

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right] \quad (3.1)$$

on N és el nombre d’àtoms, k la constant de Boltzmann, T la temperatura absoluta, p la pressió i m la massa dels àtoms.

Fermi explica que, tot i que la constatació experimental del resultat (3.1) no era satisfactòria per a molts, es podia dir que aquest resultat estava demostrat degut al gran nombre de treballs teòrics posteriors que s’havien portat a terme intentant trobar una manera millor d’obtenir (3.1). L’opinió que expressa és que de tots els intents que s’havien fet el millor era el de Stern³⁴, que estava basat en el següent principi: si considerem el gas com un vapor d’un cos sòlid, podem calcular-ne la pressió màxima de dues maneres: (1) amb la teoria cinètica dels gasos, d’aquesta manera n’obtenim un resultat completament determinat, sense constants arbitràries; o (2) amb la termodinàmica, considerant com a constant arbitrària la constant absoluta de l’entropia del gas (la del cos sòlid es pot obtenir a partir del teorema de Nernst). Confrontant les dues expressions, Stern aconsegueix determinar la constant absoluta i el seu mètode, des del punt de vista de Fermi, té l’avantatge que no fa cap hipòtesi il·legítima com les que sí que han necessitat d’altres autors que perseguien el mateix objectiu. No obstant, encara hi ha un aspecte que, segons la seva opinió, la teoria de Stern no acaba de deixar del tot clar. És el que s’exposa a continuació.

Stern troba, a través de la via cinètica, la següent expressió per a la densitat del gas:

$$\rho = \frac{(2\pi m)^{3/2} \bar{v}^3}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\omega}{kT}} \quad (3.2)$$

on $\bar{v}$ és la mitjana geomètrica de la freqüència elàstica fonamental del cos sòlid i ω l’energia necessària per fer evaporar un àtom del cos sòlid al zero absolut. A través de la termodinàmica, en canvi, troba la següent expressió:

$$\rho = \frac{(2\pi m)^{3/2} \tilde{v}^3}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\omega + \frac{3h\tilde{v}}{2}}{kT}} \quad (3.3)$$

sent $\tilde{v}$ la mitjana aritmètica de l’esmentada freqüència.

La diferència en els exponents de les dues expressions s’explica amb la denominada hipòtesi de l’energia al zero absolut (*Nullpunktsenergie*). Segons aquesta hipòtesi, inclús en el zero absolut, l’energia mitjana d’un oscil·lador no pot ser zero, sinó que sempre serà com a mínim $\frac{h\nu}{2}$.

³³[Fermi, 1923c]

³⁴[Stern, 1913]

En el seu treball, Fermi pretén demostrar que aquesta és una hipòtesi absurda i que en realitat no és necessària per explicar la diferència entre la via cinètica i la termodinàmica, sinó que n'hi ha prou amb modificar lleugerament la deducció cinètica de la pressió, tenint en compte que les molècules del cos sòlid “poden moure's només sobre òrbites quàntiques”³⁵.

Tal com explica Belloni³⁶, Stern havia procedit de la següent manera: vol calcular el calor de vaporització L a temperatura T . Imagina que la vaporització ocorre de dues maneres diferents: o bé vaporitzant un mol del sòlid al zero absolut i després portant-lo a temperatura T a pressió constant; o bé escalfant el sòlid a temperatura T i després vaporitzant-lo. Com que la mateixa quantitat de calor ha de ser necessària en ambdós casos, s'ha de complir que

$$L + \int_0^T C_s dT = L_0 + \int_0^T C_v dT + RT$$

on L_0 és la calor de vaporització al zero absolut i C_v és la calor específica del gas a volum constant. A partir d'aquí, Stern fa el raonament que el seu sistema es construeix de manera que hi ha P punts en l'espai que atreuen els àtoms amb una força proporcional a la distància. La força actua només fins a una certa distància màxima S , de manera que la calor de vaporització té un valor finit. Els punts P estan rodejats per esferes atractives i dins de les esferes els àtoms vibren com oscil·ladors monocromàtics. Fora d'elles es mouen com en l'espai lliure i no estan subjectes a cap força. Si n_0 i ϕ_0 són el número i l'energia dels àtoms fora de les esferes i n_r i ϕ_r són el número i l'energia dels àtoms a distància r de la posició d'equilibri:

$$n_r : n_0 = e^{-\phi_r/kT} : e^{-\phi_0/kT}$$

Per tal d'obtenir el valor absolut de n_r i n_0 , a més de la raó anterior, és necessària alguna suposició més. I és en aquest moment quan Stern suposa que en mitjana hi ha una molècula en cada esfera, de manera que es té

$$\int_0^S n_r 4\pi r^2 dr = \int_0^S n_0 e^{\phi_0/kT} e^{-\phi_r/kT} 4\pi r^2 dr = 1.$$

Per arribar cinèticament a la densitat del gas saturat és necessari calcular la probabilitat d'un estat en el que tenim fixat el volum V , el nombre d'àtoms N_g del gas i el nombre d'àtoms N_s que pertanyen al cos sòlid, de manera que $N = N_g + N_s$ són el nombre total d'àtoms que formen part del sistema. Fermi aplica aquí una novetat envers Stern, fent una distinció en el tractament dels àtoms del sòlid i els del gas: els àtoms del sòlid són distingibles perquè són fàcilment identificables segons la seva posició, a diferència dels del gas. Tenint en compte aquesta diferència entre àtoms del sòlid i del gas, segons els principis de la mecànica estadística, a partir de la funció de partició canònica per a una energia fixada, es pot escriure la probabilitat d'un estat amb N_s àtoms i N_g àtoms del gas com

$$P = \binom{N}{N_g} N_s! \int e^{-\frac{W}{kT}} d\omega = \frac{N!}{N_g!} \int e^{-\frac{W}{kT}} d\omega \quad (3.4)$$

on $d\omega$ és l'element de volum de l'espai de fases, per a les coordenades i els moments x_i, p_i ($i = 1, 2, \dots, N_g$) de les molècules del gas i les coordenades i moments x_j, p_j ($j = 1, 2, \dots, N_s$) de les molècules del sòlid; i W és l'energia corresponent a l'estat $d\omega$.

³⁵Veurem que es refereix a que només poden descriure òrbites “estàtiques” (estacionàries), caracteritzades per l'energia corresponent a la freqüència elàstica.

³⁶[Belloni, 1999]

Pel que fa a les molècules del gas, no hi hauria res més a afegir. En canvi, al considerar les molècules del sòlid s'observa que només poden descriure òrbites caracteritzades per l'energia corresponent a la freqüència elàstica. Aquesta energia ha de ser $n_j h \nu_j$ on n_j és un enter i ν_j la freqüència corresponent. D'acord amb l'estadística quàntica, atribuïm a cadascun d'aquests moviments elementals el "pes" h (entès com el volum mínim d'aquests microestats):

$$dx_j dp_j = h \quad (3.5)$$

de manera que $d\omega = h^{3N_s} \prod_1^{3N_g} dx_i dp_i$.

L'energia W es calcula com la suma de l'energia cinètica de les molècules del gas $\sum \frac{p_i^2}{2m}$, l'energia del cos sòlid $\sum n_j h \nu_j$ i l'energia potencial el gas ωN_g , on ω és just l'energia de vaporització d'una molècula al zero absolut. A partir de (3.4), integrant respecte dx_j , dp_j , s'obté:

$$P = \frac{N!}{N_g!} h^{3N_s} e^{-\frac{\omega N_g}{kT}} \prod_i^{3N_g} \left(\int dx_i \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^{3N_g} \prod_{j=1}^{3N_g} \left(\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{n_j h \nu_j}{kT}} \right) \quad (3.6)$$

Tenint en compte que cada molècula té un volum disponible V (si considerem que la molècula 1 ocupa les coordenades x_1, x_2, x_3), per a la totalitat del gas format per les N_g molècules, tindrem

$$\prod \int dx_i = V^{N_g}.$$

Integrant cadascun dels termes de l'equació (3.6) i aplicant el mètode d'Stirling, podem escriure la probabilitat per a temperatures T molt grans com

$$\begin{aligned} \log P = \log N! - N_g \log \frac{N_g}{e} - \frac{N_g \omega}{kT} + N_g \log [V(2\pi mkT)^{3/2}] \\ + 3N_s \log \frac{kT}{\tilde{\nu}} + \frac{3N_s h \tilde{\nu}}{2kT}. \end{aligned}$$

Com que a l'estat d'equilibri la probabilitat P ha de ser màxima, la derivada de l'expressió anterior ha de ser zero i podem extreure que la densitat del gas es

$$\frac{N_g}{V} = \frac{(2\pi m)^{3/2} \tilde{\nu}^3}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\omega + 3h\tilde{\nu}/2}{kT}}$$

que coincideix exactament amb l'equació (3.3).

D'aquesta manera Fermi aconsegueix trobar l'expressió per a la densitat del gas saturat, a la que Stern havia arribat a través de la via termodinàmica, sense necessitat d'introduir cap hipòtesis forçosa.

És important remarcar que Fermi s'atura quan obté la densitat a l'equilibri i no calcula l'entropia en la seva publicació. Segons el principi de Boltzmann, un cop trobada la probabilitat es podria calcular el valor de l'entropia. Però Fermi no pot fer-ho perquè el seu mètode no està tan lliure de punts dèbils com podria semblar. La introducció de factorials en l'expressió (3.4), que s'introduiran

una vegada més per garantir l'extensivitat de l'entropia³⁷, porta implícita una clara distinció entre l'entropia del gas i la del sòlid. Aquesta distinció li impedeix obtenir un valor absolut per a l'entropia, tant en el cas del gas com en del sòlid, i és probablement per això que, tot i el títol de l'article, Fermi no acaba calculant el valor de la constant de l'entropia.

Veurem que en la seva publicació seminal de 1926, Fermi fa referència a un regla encara desconeguda que pugui explicar el comportament de les partícules idèntiques que obeeixen els requeriments de la mecànica quàntica de Bohr-Sommerfeld i, més específicament, que pugui explicar perquè l'entropia esdevé nul·la en el zero absolut³⁸. En aquesta segona publicació de la sèrie que analitzem és on Fermi per primer cop exposa la seva voluntat de trobar la mencionada regla desconeguda. La publicació porta per títol “Consideracions sobre la quantització dels sistemes que contenen elements idèntics”³⁹ i es va publicar el mes de desembre de 1924.

A l'inici de l'article, Fermi comença explicant que les regles donades per Sommerfeld per a la determinació de les òrbites quàntiques dels sistemes que admeten separació de variables es redueixen a imposar que per aquestes òrbites la integral de les fases $\oint p dq$ ha de ser un enter múltiple de h . Com hem explicat, s'havia demostrat que aquestes regles estaven completament d'acord amb l'experiència per a l'àtom d'hidrogen, però s'havien intentat estendre a elements més complexos i tots els intents havien resultat fallits. Aquesta falta d'èxit s'havia atribuït al fet que tals sistemes més complexos no admeten una separació de variables i que el mètode de les pertorbacions, que és l'escollit per poder generalitzar les regles de Sommerfeld, no es podia aplicar.

Fermi vol demostrar que el motiu del fracàs és la insuficiència de les regles de Sommerfeld per a calcular les òrbites estacionàries d'aquells sistemes que, independentment que admetin o no separació de variables, contenen algun element idèntic (com en el cas de l'heli, per exemple, que té dos electrons impossibles de diferenciar l'un de l'altre). Posa el següent exemple: considerem un anell que conté tres electrons situats en els vèrtex d'un triangle equilàter. Degut a que els àtoms no són distingibles entre sí, és clar que al girar l'anell i portar-lo de nou fins a la situació inicial no serà necessari fer-lo rotar 2π , sinó que serà suficient en fer-lo rotar $2\pi/3$. Veiem, en canvi, que si els electrons fossin distingibles, per a que el moviment de rotació de l'anell fos periòdic hauria de girar 2π . Si p és la quantitat de moviment de l'anell en la primera hipòtesis, $2\pi p$ ha de ser un múltiple de h , mentre que en el segon cas amb elements indistingibles és la quantitat $2\pi p/3$ la que ha de ser un múltiple enter de h . Això vol dir que el valor mínim de p en el segon cas, ha de ser tres cops més gran que en el primer cas.

A continuació Fermi vol mostrar un exemple de sistema de variables separades, per al qual es fa evident la insuficiència de les condicions de Sommerfeld per a calcular les òrbites estacionàries. Considera un gas ideal, constituït per n molècules puntuals, contingudes en un volum v . Intentarà calcular el valor absolut de l'entropia d'aquest gas plantejant diverses hipòtesis sobre la manera de quantitzar-lo, ja que:

Per obtenir un valor finit de l'entropia d'un gas ideal és necessari quantitzar-lo d'una manera o altra, ja que el tractament clàssic ens portaria sempre a un valor infinit.⁴⁰

En totes aquestes hipòtesis es reduirà sempre el sistema a sistemes amb variables separades, que es quantitzarem amb les regles de Sommerfeld. No obstant, Fermi trobarà que d'aquestes hipòtesis,

³⁷Vegeu el capítol I per a més detalls sobre la problemàtica entorn l' $N!$.

³⁸[Fermi, 1926b], p. 187

³⁹[Fermi, 1924a]

⁴⁰[Fermi, 1924a], p. 125

l'única que porta a un valor de la constant de l'entropia d'acord amb el valor experimental és aquella en que el sistema fonamental al que es reduirà el nostre gas conté només un sol àtom. Per al tractament d'un sistema que contingui més d'un àtom, encara que es redueixin a sistemes de variables separades, sempre troba que hi ha divergències majors o menors amb els valors experimentals.

El criteri que segueix en el tractament del problema és el següent: dividirem abans que res el volum v en cel·les paral·lelípeds rectangulars, de manera que, per exemple, obtindrem n cel·les amb una partícula a l'interior de cadascuna; o podríem dividir el volum en $n/2$ cel·les, posant 2 molècules en cadascuna; o, finalment, podria donar-li al volum v la forma d'una cel·la que contingues ella sola les n molècules. Al tractar-se d'un gas ideal, s'han de negligir les interaccions de les molècules entre elles. Segons l'experiència, el valor de la constant de l'entropia només es pot calcular dividint tot el volum en n paral·lelípeds més petits i posant una sola molècula en cadascun d'ells. La idea de quantitzar el gas d'aquesta manera Fermi la treu de la mencionada publicació de Brody de 1921⁴¹, com ell mateix diu en una nota a peu de pàgina. Procedint d'aquesta manera, Fermi afirma que el resultat està d'acord amb les dades experimentals. En canvi, si quantitzem sistemes que contenen dues (o més) molècules idèntiques, aquesta manera de procedir no funcionaria i els resultats en aquest cas no coincideixen amb les dades experimentals.

Suposem que els costats dels nostres paral·lelípeds tenen mides a, b, c . Fermi diu que si es fa el càlcul seguint el treball de Brody citat anteriorment, això portarà a escriure que l'energia quànticament possible per al moviment d'una partícula que sigui paral·lel al costat de mida a és

$$w_n = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m} \quad (3.7)$$

on n és un nombre enter, m la massa de la molècula i h la constant de Planck.

La contribució d'aquest grau de llibertat a l'entropia es calcula amb la fórmula

$$\sigma^* = \frac{\bar{\omega}}{T} + k \log \left(\sum e^{-\frac{\omega_i}{kT}} \right)$$

que es pot deduir a partir d'un càlcul directe i en la qual $\bar{\omega}$ representa l'energia mitjana d'un grau de llibertat, en aquest cas igual a $kT/2$. Substituint, a més, el sumatori per una integral a l'expressió anterior i calculant per als tres graus de llibertat de la molècula (suposant que el gas és monoatòmic) es troba que la contribució de cada molècula a l'entropia total és

$$\frac{3k}{2} \log T + k \log \frac{(2\pi m k e)^{3/2} v_c}{h^3}$$

on v_c és el volum de la cel·la. Per a l'entropia total de les n molècules del gas contingudes en la cel·la de volum v_c , tenint en compte que $pV = nkT$:

$$S^* = kn \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{3/2} n v_c}{h^3} \right]. \quad (3.8)$$

Per passar d'aquest valor a l'entropia efectiva del gas, s'ha de tenir en compte que en els càlculs de Fermi s'havia suposat que en totes les cel·les (que tenen el mateix volum totes elles), hi havia el mateix nombre de molècules.

⁴¹[Brody, 1921]

Si indiquem com a P la probabilitat que això passi, per passar de l'equació (3.8) a l'entropia real del gas, necessàriament i d'acord amb el principi de Boltzmann, s'ha de restar de l'equació (3.8) el valor del logaritme de P multiplicat per k . Llavors Fermi troba que l'entropia del gas és

$$S = S^* - k \log P, \quad (3.9)$$

suposant que hem dividit el volum v en n cel·les totes elles iguals.

La probabilitat P que en una cel·la hi hagi només una molècula es calcula com a relació entre el número de modes en els quals és possible repartir les molècules de manera que cada cel·la en contingui una (que és $n!$) amb el número total de modes en el qual es pot distribuir una molècula entre totes les cel·les (que és n^n). Aplicant Stirling, es troba

$$P = \frac{n!}{n^n} = \frac{(n/e)^n}{n^n} = e^{-n}.$$

Substituint el resultat anterior a la fórmula (3.9) s'arriba finalment a

$$S = kn \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{3/2}}{h^3} \right] \quad (3.10)$$

que és idèntica a la fórmula de Sackur-Tetrode i que està d'acord amb els resultats experimentals.

En l'última secció de l'article, Fermi (tot i que sense dir-ne el nom) tracta la paradoxa de Gibbs: podem concloure que en el cas que es divideixi l'espai en cel·les, de manera que cadascuna d'elles contingui un sol àtom, s'arriba a un valor exacte per a la constant absoluta de l'entropia. En canvi, les coses funcionen diferent si cada cel·la conté més d'un àtom. Suposem per exemple que dividim el volum v en $n/2$ cel·les totes elles iguals i, conseqüentment, que cadascuna d'elles conté 2 àtoms. Per calcular en aquest cas la probabilitat P , el nombre de maneres en que podem disposar els n objectes entre les $n/2$ cel·les per a que en cadascuna hi hagi només 2 molècules és $\frac{n!}{2^{n/2}}$; i el nombre total de totes les disposicions possibles és a la seva vegada $\left(\frac{n}{2}\right)^n$. La probabilitat P , calculada aplicant Stirling, és en aquest cas

$$P = \frac{n!}{2^{n/2} (n/2)^n} = \left(\frac{\sqrt{2}}{e} \right)^n$$

que substituint-ho a l'equació (3.9) ens dona

$$S = kn \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} + \log \sqrt{2} \right]. \quad (3.11)$$

L'equació anterior es diferencia de l'equació (3.10) i de l'experiència pel factor $\log \sqrt{2}$. Trobarem també diferència si dividim el volum total en $n/3, n/4, \dots$ cel·les posant en cadascuna d'elles 3, 4, ... molècules respectivament. Fermi també posa l'exemple que si no es divideix el volum en cel·les més petites però és quantitza el moviment de les molècules totes contingudes en el paral·lelipípede (en aquest cas es té, evidentment, $P = 1$), s'obté $S = S^*$ i es veu fàcilment que aquest resultat ni tan sols té les dimensions de l'entropia de Sackur-Tetrode.

Per tal de mostrar que la raó de la divergència observada en els casos en que cada cel·la conté més d'una molècula, consisteix precisament en la manera com es realitza la quantització del moviment amb les regles de Sommerfeld, Fermi fa la següent consideració: Suposem que tenim una mescla

de dos gasos i que de cadascun d'ells tenim $n/2$ molècules en el volum v . Suposem, per simplicitat, que les dues substàncies, tot i ser diferents, tenen la mateixa massa. Fem ara el càlcul dividint el volum en $n/2$ cel·les iguals i posant en cadascuna d'elles una partícula d'un tipus i una de l'altra. Si la nostra suposició que la causa de la divergència és la presència de dos elements idèntics, en aquest cas hauríem d'esperar un resultat exacte, perquè les dues molècules presents en cada cel·la són diferents entre elles. Per a calcular la probabilitat P en aquest cas podem usar la fórmula (3.9), on aquí P representa la probabilitat de que en cadascuna de les $n/2$ cel·les hi hagi una molècula de cada espècie. Ara els casos totals possibles són $(n/2)^n$ i, aquells favorables, $[(n/2)!]^n$, de manera que aplicant la fórmula d'Stirling trobem

$$P = \frac{[(n/2)!]^2}{(n/2)^n} = e^{-n}.$$

A partir d'aquí, trobem que l'entropia d'aquesta mescla és

$$S = kn \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{+} \log 2 \right] \quad (3.12)$$

i recordant que l'entropia d'una mescla de dos gasos ideals és igual a la suma de les entropies de cadascun dels components, com si cadascun d'ells ocupés tot el volum disponible, veiem que l'equació (3.12) coincideix amb el valor predit per la termodinàmica.

D'aquesta manera Fermi refà els càlculs de Brody sense necessitat d'introduir en el mètode hipòtesis addicionals que es poden considerar absurdes i, a més, mostra com les regles de quantització de Sommerfeld són insuficients per a quantitzar el moviment de les partícules en un sistema que contingui elements idèntics. Sebastiani i Cordella⁴² generalitzen el procediment de Fermi de la següent manera: si tenim un volum V que dividim en cel·les més petites de costats a, b, c de manera que tenen volum $V_c = abc$, podem considerar moltes possibilitats: que el volum V està constituït per N cel·les iguals amb 1 molècula, $N/2$ amb 2 molècules, etc. La qüestió és que, de manera general, tenim N/x cel·les amb $x = \frac{NV_c}{V}$ molècules en cada cel·la. Assumint, com també va fer Brody, que les parets de les cel·les són paral·leles a les coordenades cartesianes tenim un sistema de variables separables. D'aquesta manera, referint-se als resultats de Brody, Sebastiani i Cordella arriben al següent resultat per a l'entropia total d'un sistema format per N molècules on el volum V s'ha dividit en N/x cel·les iguals, cadascuna d'elles contenint x molècules

$$S = kn \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln P + \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2} x}{h^3} \frac{x}{e} \right] \right\}. \quad (3.13)$$

Fins aquí les consideracions de Fermi serien idèntiques a les de Brody. Però ara, Fermi considera que hi ha en realitat una sola cel·la contenint les N molècules (de manera que en la forma generalitzada de Sebastiani i Cordella $x = N$). Introduint la discutida divisió per $N!$, s'arriba a la fórmula de Sackur-Tetrode. Però Fermi no vol introduir de manera més o menys forçada aquest factor $N!$ i fa el raonament que l'entropia real del gas ha de tenir en compte una distribució particular de les molècules dins de cada cel·la. Si P_r és la probabilitat d'escollir una o altra configuració, l'entropia real del gas hauria de tenir en compte el terme afegit $-k \ln P_r$. Aquesta assumpció que Fermi no justifica massa, segons Sebastiani i Cordella⁴³ és en realitat és de vital importància ja que introdueix

⁴²[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 80-91

⁴³[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 91

una nova definició termodinàmica de la probabilitat donada per $S = \ln \frac{W}{P_r}$, on P_r és la probabilitat de tenir la distribució de partícules escollida. Si introduïm aquesta contribució a l'expressió anterior (3.13), obtenim

$$S = kn \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln P + \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right] + \ln (x!)^{\frac{1}{x}} \right\} \quad (3.14)$$

i amb aquesta expressió es veu clarament que només s'arriba a la fórmula de l'entropia de Sackur-Tetrode en el cas que $x = 1$.

Tot i la connexió evident entre aquesta publicació i l'anterior treball de Fermi sobre el mètode d'Stern per al càlcul de l'entropia (que és, de fet, el que fa aquí), no la cita. Com hem ja argumentat, en l'anterior publicació havia estat capaç de calcular la densitat del gas a través de l'equilibri sòlid-vapor, però no podia arribar al valor absolut de la constant de l'entropia, com sí que ha fet aquí. Tot i això, l'ús que fa dels factorials en les dues publicacions estan en desacord: en la primera publicació de 1924, el gas es diferenciava del sòlid pel que fa a la permutabilitat de les seves partícules mentre que, en canvi, en el següent treball que acabem d'analitzar, les partícules del gas es tracten, d'alguna manera, com a nodes d'un sòlid. L'expressió que fa servir per a la definició de l'entropia en l'equació (3.9) és il·lustrativa de les seves intencions. Més enllà dels càlculs estàndards, li cal un factor relacionat amb les permutacions. Aquest pas, com veurem més endavant a l'apartat 4.1, és el que evitarà fer en la publicació de 1926, ja que en aquesta publicació posterior l'objectiu de Fermi serà evitar fer cap assumpció sobre la probabilitat d'un estat.

3.1.2.2 Altres antecedents

En aquesta secció farem una anàlisi de dos articles de Fermi on aplica la teoria quàntica sobre sistemes diferents al gas ideal monoatòmic. Tot i que no són tant rellevants per a la nostra investigació com els dos articles previs que hem analitzat, per completesa pensem que és bona idea reflectir aquí l'anàlisi que n'hem fet, ja que són articles que no hem trobat que hagin estat estudiats per autors de fora d'Itàlia.

En primer lloc, analitzarem l'article que porta per títol "Sobre la probabilitat dels estats quàntics"⁴⁴, publicat en italià per primer cop al mes de desembre de 1923. Com hem dit, els autors Sebastiani i Cordella consideren que aquesta publicació és el seu primer article dels quanta⁴⁵, tot i que hem vist que Fermi ja havia publicat un treball previ tractant els quanta⁴⁶. Fermi comença explicant que donat un àtom, el qual pot estar en diferents estats quàntics, el problema de determinar al probabilitat de trobar-lo en un estat quàntic determinat es resol admetent que la probabilitat *a priori* de tots els seus estats possibles és la mateixa. D'aquesta admissió, segueix que (aplicant els mètodes ordinaris de l'estadística) la probabilitat buscada ha de ser proporcional a

$$e^{-\frac{\omega_i}{kT}} \quad (3.15)$$

essent ω_i l'energia de l'estat considerat.

No obstant, hi ha alguns casos per als que aquestes consideracions s'han de modificar. Per exemple, cita el cas d'un àtom (més concretament diu que pensem en el cas d'un àtom d'hidrogen) que té una energia del seu i-èssim estat quàntic

⁴⁴[Fermi, 1924b]

⁴⁵[Sebastiani and Cordella, 2000], p. 79

⁴⁶[Fermi, 1924a]

$$\omega_i = -\frac{A}{i^2} \quad (3.16)$$

de manera que, seguint les consideracions anteriors, la probabilitat de trobar-lo en el seu estat d'energia i-èssim hauria de ser

$$p_i = -Ce^{-\frac{A}{kTi^2}} \quad (3.17)$$

on C és una constant que es determina a partir de la condició $\sum_1^{\infty} p_i = 1$. Però l'expressió

$$\sum_1^{\infty} e^{-\frac{A}{kTi^2}}$$

és divergent, per la qual cosa necessàriament $C = 0$. Aquesta dificultat s'elimina admetent que en una gas a una certa pressió, no són possibles aquells estats de l'àtom per als quals el radi de l'àtom és major que la distància entre els àtoms, de manera que la suma donada a l'expressió (3.18), enlloc d'anar des de 1 fins a ∞ , ha d'estar acotada a un nombre finit de termes. L'objectiu de Fermi en aquest treball és eliminar la divergència d'una manera més concreta. Vol fer el càlcul termodinàmic de l'equilibri entre diversos estats quàntics, tenint en compte el volum de les molècules per aconseguir que aquesta consideració ens porti a una expressió quantitativa del fet, "qualitativament evident" (segons les paraules del propi Fermi), que els àtoms de major mida són més difícils de formar perquè estan més pertorbats pels xocs amb els altres àtoms.

Per a fer això, considerem l'equilibri químic entre diversos estats quàntics d'un mateix àtom i suposem que les energies d'aquests estats són $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_r$ i els volums atòmics respectivament $v_1, v_2, v_3, \dots, v_r$. Llavors, els números $n_1, n_2, \dots, n_r$ són els números dels àtoms dels estats 1, 2, ..., n -èssim i $n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_r = n$, on n representa el nombre total d'àtoms. Suposem que aquests àtoms estan tancats en un contenidor de volum unitari. Per calcular l'equilibri químic, abans que res s'ha de calcular l'energia alliberada per la nostra barreja d'estats quàntics; i l'estat d'equilibri es trobarà més fàcilment cercant el valor de $n_1, n_2, \dots, n_r$ per al qual l'energia alliberada és mínima. Si F és aquesta energia alliberada, U és l'energia total, T la temperatura absoluta i S l'entropia, tenim la relació

$$F = U - TS. \quad (3.18)$$

En aquest cas concret, l'energia és la suma de l'energia cinètica dels àtoms i de la seva energia de formació, de manera Fermi escriu

$$U = \frac{3}{2}nkT + \sum \omega_i n_i. \quad (3.19)$$

El càlcul de l'entropia és una mica més complicat. S'ha de tenir en compte que la contribució a l'entropia total, per part de cada tipus d'àtom, ha de ser igual a l'entropia que tindrien els mateixos àtoms si només ocupessin un volum igual al del recipient donat. Però aquest recipient hauria disminuït el volum segons les molècules presents que, per exemple, podem prendre (com en el cas de l'equació de van der Waals) igual a quatre vegades el volum total de les molècules presents. Tal volum és, per tant, $1 - 4 \sum n_i v_i$ i, d'aquí, Fermi escriu que l'entropia ve donada per

$$S = \sum n_i k \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log \frac{n_i}{1 - 4 \sum n_i v_i} + A \right\}. \quad (3.20)$$

Com ja s'ha dit, la condició d'equilibri s'obtindrà buscant el valor del conjunt de n_i per al qual l'energia alliberada és mínima, complint la condició que la suma de totes les n_i des de $i = 1$ fins a r ha de ser n . Amb això s'arriba a que

$$n_i = C e^{-\frac{\omega_i}{kT}} e^{-4nv_i} \quad (3.21)$$

essent C una constant (que es determina amb la condició citada $\sum n_i = n$). Si comparem aquesta última fórmula amb la (3.15), veiem que la diferència entre les dues consisteix en el factor e^{-4nv_i} que trobem a l'equació (3.21) i no a la (3.15), que pot interpretar-se com una probabilitat *a priori* de l'estat quàntic i -èssim (la qual decreix quan decreix la pressió i el volum de l'àtom).

A l'article que porta per títol “Sobre l'equilibri tèrmic de ionització”, publicat a *Il Nuovo Cimento* al desembre de 1924⁴⁷, Fermi té com a objectiu el càlcul de l'equilibri d'ionització tenint en compte tots els nivells d'energia. Ho vol fer a partir de la nova hipòtesi que no tots els estat quàntics tenen el mateix pes estadístic, sinó que això només és cert en el límit de pressions infinitament petites i que no ho és per a pressions finites. Segons aquesta hipòtesi, el pes estadístic dels diferents estats quàntics és molt més petit quan més gran és el volum de l'àtom.

Fermi parteix de la teoria de ionització del gas ideal per efecte de la temperatura, publicada per Megh Nad Saha al 1921⁴⁸, en la qual el procés de transformació d'un àtom neutre en un ió positiu i un ió negatiu es pot considerar una reacció química de dissociació. El mètode de Saha permet calcular alhora el grau d'ionització com a funció de la temperatura i la pressió quan es coneix la constant química del component de la reacció (que es pot obtenir de la fórmula de Sackur-Tetrode) i és d'important aplicació en el camp de l'astrofísica, ja que permet calcular la temperatura d'una estrella. En el seu treball, Saha conclou que la termodinàmica en aquell moment era insuficient per al càlcul de l'equilibri químic entre tots els nivells d'energia i que s'havien d'excloure del càlcul els que “en teoria” no intervenien en la reacció (aquells amb un nivell d'energia inferior al mínim necessari per a produir una dissociació tèrmica). Es basa en que, d'acord amb l'estadística ordinària dels quanta, s'havien de prendre els pesos estadístics de tots els estat quàntics iguals entre ells, de manera que la suma de tots aquests pesos era divergent i que portava al resultat absurd que no hi havia ionització per a temperatures molt elevades.

Fermi aplica en aquest càlcul que el pes estadístic d'un estat quàntic de volum v_i és $p_i = e^{-4nv_i}$, on n és el nombre total de molècules presents en la unitat de volum. Amb això arriba a una fórmula per al càlcul de la concentració total de partícules que té la següent forma

$$c_0 = \sum c_i = \frac{h^3}{(2\pi\mu)^{3/2}} \frac{c_e^2}{(kT)^{3/2}} \sum e^{\frac{\omega_i}{kT} - 4nv_i} \quad (3.22)$$

on c_0 representa la concentració dels àtoms neutres, c_e la concentració d'electrons, μ la massa dels electrons, k la constant de Boltzmann, T la temperatura, h la constant de Planck i ω l'energia necessària per a ionitzar un àtom neutre. La fórmula anterior substituirà a la de Saha, que tenia la forma

$$\frac{c_0}{c_e} = \frac{h^3}{(2\pi\mu)^{3/2}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{\omega/kT}. \quad (3.23)$$

⁴⁷[Fermi, 1924c]

⁴⁸[Saha, 1921]

La diferència entre les dues és el terme e^{-4nv_i} . En el cas de la fórmula de Saha tenim una suma divergent si prenem un pes estadístic igual a 1. En canvi, en la forma proposada per Fermi, el terme e^{-4nv_i} la fa convergent. Fermi remarca que la diferència entre les dues serà menor per a cossos amb major potencial de ressonància (grup zero) i major per a cossos amb baix potencial de ressonància (metalls alcalins). De la mateixa manera, els resultats són bastant similars en ambdós casos fins que la temperatura és tal que kT és de l'ordre del potencial de ressonància. Això significa que per a T molt altes, la diferència és significativa en el cas de metalls alcalins. Tenint en compte que a aquestes temperatures tan elevades els metalls alcalins estan quasi completament ionitzats, es fa pràcticament impossible la comparació amb dades espectroscòpiques d'estrelles molt calentes. En canvi, per a temperatures més baixes (com per exemple la del Sol), diu Fermi, la diferència entre la fórmula de Saha i la seva és més aviat petita.

3.1.3 L'estada a Leiden (Setembre 1924 - Desembre 1924)

Al 1924, la fundació Rockefeller li va concedir una beca a Fermi que li va permetre marxar de Roma cap a Leiden durant tres mesos. Pel que fa a les relacions humanes i a les interaccions amb els col·legues, alguns autors defensen que aquest segon període d'estada a l'estranger va ser molt més profitosa per a Fermi que l'anterior estada a Göttingen⁴⁹. En una carta del 24 d'octubre dirigida a la seva germana Maria⁵⁰, Fermi es mostra molt satisfet amb la seva experiència allà i amb el tracte amb els companys. En aquesta carta diu que se sent molt respectat i que està fent molts descobriments. Fins i tot diu que Albert Einstein va estar mantenint amb ell una conversa molt simpàtica:

Pel que fa a mi, sempre em trobo bé i, de mitjana, faig un descobriment cada vint dies; en conseqüència, tothom em té un profund respecte i em sento molt honorat que confiïn en mi. Einstein va marxar la setmana passada, fent declaracions entusiastes de simpatia; en el col·loqui, en el meu honor, es parla alemany, ja que encara trobo molt difícil entendre el neerlandès...

També parla del professor Ehrenfest i el deixa en molt bon lloc com a professor:

El professor Ehrenfest és una persona molt amable, encara que no semblaria gens fora de lloc en una botiga de roba de segona mà al gueto; es preocupa per l'escola i els seus alumnes, i té una habilitat especial per identificar el talent des de les primeres etapes i preveure bons resultats per al futur.

Fermi va conèixer a Ehrenfest a Leiden i, a través d'ell, a Hendrik Lorentz. Aquests eren dos personatges molt influents i considerades les dues persones més importants a Leiden. Veiem que a la carta Fermi explica que va poder conèixer a Albert Einstein a través d'Ehrenfest i, segons Bonolis⁵¹, també va fer amistat amb joves físics com Friedrich Ficke, Samuel Goudsmit, Ralph Kronig i Jan Tinbergen i va conèixer a Willem Hendrik Keesom. Els historiadors expliquen que la relació entre els professors i els alumnes a Leiden era horitzontal, mentre que a Göttingen era més vertical. Aquest

⁴⁹[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 81

⁵⁰Carta d'Enrico Fermi a Maria Fermi, Leiden, 27 d'octubre de 1924. Archivo Enrico Fermi, Università di Pisa. No publicada, disponible a l'apèndix A.

⁵¹Bonolis a [Bernardini and Bonolis, 2001] afirma que Einstein va arribar dir que era "fan de Fermi" (p. 323).

fet, juntament amb la gran capacitat mentora d'Ehrenfest, també va contribuir a que l'estada a Leiden suposés una gran experiència per a Fermi, tant en el terreny acadèmic com en el personal. Més enllà del seu gran amic Enrico Persico, a Itàlia no hi havia físics amb els qui discutir sobre la seva recerca en física quàntica i la teoria de la relativitat (tot i que sí que hi havia grans matemàtics com Tullio Levi-Civita -un expert en relativitat-, Federigo Enriques, Guido Castelnuovo o Vito Volterra; que de seguida se'n van adonar de la genialitat de Fermi i van estar en contacte amb ell). En aquest període a Holanda, Fermi no va publicar cap article (presumiblement preferia utilitzar el temps que passava allà fent altres coses per aprofitar al màxim la seva estada). Un dels avantatges que va trobar Fermi a Leiden enfront Göttingen era que allà l'ambient era més físic i no tan matemàtic com a Alemanya, en part degut a la pròpia naturalesa d'Ehrenfest. Ell també era un professor molt més apassionat en l'ensenyament i que gaudia ensenyant als seus estudiants, mentre que Born no es preocupava tant dels seus alumnes. Com es pot deduir d'una carta d'Ehrenfest del novembre de 1924, dirigida a Abram Joffé, de seguida se'n va adonar del talent de Fermi i van treballar junts analitzant el treball de Frenkel sobre l'electroconducció de metalls⁵². Com apunten Sebastiani i Cordella, seria interessant saber què va descobrir o què va discutir Fermi amb Ehrenfest sobre els treballs de Bose-Einstein i durant la seva estada a Leiden, però en la investigació portada a terme en aquesta tesi no hem pogut trobar ni cap document ni cap carta que ens permetés descobrir res nou al respecte⁵³.

3.1.4 Establiment a Florència (Gener 1925 - Desembre 1925)

Just després de la seva estada a Leiden, al desembre del 1924, Fermi va tornar cap a Florència com a professor de mecànica teòrica i electromagnetisme a l'Institut de Física de Florència, amb plaça per a un any⁵⁴. Havia començat a preparar les seves classes i lliçons dos mesos abans, durant la seva estada a Leiden. Rasetti, que era un dels millors amics de Fermi, era professor també de l'Institut de Física de Florència (en una entrevista a Kuhn⁵⁵, Rasetti diu que pràcticament era com si visquessin junts). Durant el període a Florència, Fermi va portar a terme treballs experimentals amb Rasetti. Gràcies a aquesta influència del seu amic, Fermi va conèixer els treballs de Robert Wood, Alexander Ellet i Wilhelm Hanle sobre els efectes febles del camp magnètic en la polarització de la radiació de ressonància del mercuri⁵⁶.

En aquesta època, continuava mantenint contacte amb els físics que havia conegut a Holanda i es pot dir que Kronig era el seu enllaç amb la resta de físics europeus. Kronig, que era un físic alemany format a Göttingen i que estava involucrat sobretot amb la recerca en el camp de la física atòmica⁵⁷, informava a Fermi de l'evolució de la física a Berlín, Copenhaguen, Göttingen, Leiden i Munich. En aquella època hi havia una gran amistat entre els dos i a l'estiu de 1925, Fermi va passar les vacances amb Kronig, al poble de San Vito di Cadore. Amaldi va ser testimoni de la trobada amb Kronig⁵⁸:

Fermi era molt jove, tenia uns 23 o 24 anys. Un amic seu havia vingut al mateix lloc.

⁵²[Sebastiani and Cordella, 2001], p. 81

⁵³A més de la bibliografia mencionada, hem buscat en els quaderns i correspondència d'Ehrenfest disponibles a AHQP, però no hem trobat res al respecte. Vegeu [Pérez and Ibáñez, 2022].

⁵⁴[Segré, 1970]

⁵⁵AHQP. Entrevista a Rasetti amb data 8/IV/1963

⁵⁶[Fermi, 1965], notes biogràfiques

⁵⁷En aquells moments, al 1925, centrava part de la seva carrera en intentar trobar una explicació de l'efecte Zeeman anòmal i això, com és conegut, el portaria a expressar per primer cop la idea de l'espín de les partícules ([Duncan and Janssen, 2023], p. 126-130).

⁵⁸Vegeu a AHQP la transcripció de l'entrevista a Edoardo Amaldi gravada per Charles Weiner el 9/IV/1969, p. 1.

Aquest era R. de L. Kronig [...] Kronig era un gran amic de Fermi. Ells es van conèixer a Holanda treballant amb Ehrenfest. [...]

Com a resultat de la investigació portada a terme, podem suposar que és en aquest període quan Fermi construeix la seva idea sobre la nova estadística que publica al gener del 1926, després de la publicació del principi d'exclusió per part de Pauli i que aquest principi era la regla que Fermi havia estat buscant per a poder completar les regles de quantització de Sommerfeld.

3.2 El principi d'exclusió

Anem a veure en que consisteix el principi d'exclusió formulat per Wolfgang Pauli a l'any 1925, de manera que a la secció 4.2.2 podrem analitzar quin paper juga en la formulació de l'estadística quàntica de Fermi. A més de la font original, per escriure aquest resum hem consultat el llibre de Michaela Massimi publicat al 2005⁵⁹ i el de Duncan i Janssen⁶⁰.

El principi d'exclusió va ser presentat per Pauli en el seu treball publicat al febrer de 1925 a la revista *Zeitschrift für Physik*. Aquest principi va ser formulat com una resposta a la necessitat de comprendre el comportament dels electrons dins dels àtoms i estableix que mai dos electrons en un àtom poden tenir els mateixos quatre nombres quàntics. La regla de Pauli determina que si hi ha un electró a l'àtom per al que els seus nombres quàntics adopten certs valors, això significa que el nivell energètic corresponent està ocupat. Aquesta restricció assegura que no hi hagi duplicació completa d'estats quàntics per part dels electrons en un àtom. Pauli arriba a aquesta conclusió al analitzar els espectres atòmics i observar l'estructura periòdica dels elements, junt amb anomalies específiques que no podien explicar-se amb la teoria quàntica existent. Al estudiar l'efecte Zeeman anòmal i els patrons de doblets espectrals, Pauli reconeix que hi ha d'haver alguna regla addicional que restringeixi l'ocupació dels estats quàntics per part dels electrons en un àtom. Aquesta observació el porta a formular el principi d'exclusió, proporcionant així una explicació fonamental per a l'estructura electrònica i l'estabilitat dels àtoms.

En la seva publicació, Pauli discuteix la permanència dels nombres quàntics en relació a l'estructura complexa de l'espectre. Critica la visió convencional que suggereix que les capes electròniques internes, tancades, estan significativament involucrades en l'estructura complexa dels espectres òptics i en les anomalies de l'efecte Zeeman. Pauli proposa, en canvi, que l'estructura doblet dels espectres dels alcalins i l'efecte Zeeman anòmal siguin deguts a la indeterminació quàntica de les propietats de l'electró emissor (el de valència), sense afectar a la resta de l'àtom que té configuració de gas noble. Per a abordar aquestes anomalies suggereix assignar quatre nombres quàntics a l'electró emissor, la qual cosa permet una nova classificació que podria explicar l'estructura espectral dels àtoms més enllà dels alcalins, mantenint la idea de la permanència dels nombres quàntics en diversos contextos. Aquest enfocament explica els efectes mencionats sense contradir les observacions experimentals, proporcionant una base teòrica més sòlida per a la comprensió de l'estructura atòmica i els espectres. Els nombres quàntics que defineixen l'estat de l'electró, segons Pauli, són aquests quatre: el nombre quàntic principal n , el moment angular orbital azimutal k_1 (que determina que l'electró ocupa un orbital S quan $k_1 = 1$, P quan $k_1 = 2$, D quan $k_1 = 3, \dots$), el nombre quàntic intern k_2 , que havia estat interpretat anteriorment per Landé⁶¹ com $j + 1/2$ (on j és el mo-

⁵⁹[Massimi, 2005]

⁶⁰[Duncan and Janssen, 2023]

⁶¹Vegeu [Duncan and Janssen, 2023], p. 14

ment angular total de l'àtom) i, finalment, el nombre quàntic magnètic $m_1 = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$, que va entrar en joc quan els nivells es van dividir magnèticament (ja que és un reflex de la component quantitzada del moment angular total en la direcció del camp magnètic). Per a classificar els estats electrònics permesos, especificats per aquest conjunt de nombres (n, k_1, k_2, m_1) , com ja hem dit, Pauli va agregar la següent restricció: quedava prohibida la doble ocupació de qualsevol estat especificat per un valor únic d'aquests quatre nombres quàntics. Aquesta prohibició, que aviat rebria el nom de “principi d'exclusió de Pauli” (en l'alemany original “*Paulisches Ausschlussprinzip*”, o simplement el “*Pauli-Prinzip*” o “*Pauli-Verbot*”), portava exactament a la mateixa distribució de capes electròniques en subnivells que havia proposat Edmund Stoner poc temps abans⁶². Pauli va assenyalar la importància del nombre quàntic principal n , aclarint que poden existir diversos electrons amb els nombres quàntics secundaris (k_1, k_2, m_1) coincidents, sempre que tinguin diferent el nombre quàntic principal n . Això permet una comprensió més profunda de la configuració electrònica de l'àtom i explica com els electrons poden ocupar el mateix subnivell d'energia o orbital, sempre i quan estiguin en diferents nivells d'energia principal. Per exemple, els 8 electrons de valència de la capa L per al nombre quàntic principal $n = 2$, es dividiran en 3 subnivells que contenen dos electrons $2S$ (amb $k_1 = 1, k_2 = 1$ i $m_1 = \pm 1/2$), dos electrons $2P$ (amb $k_1 = 2, k_2 = 1$ i $m_1 = \pm 1/2$) i quatre electrons $2P$ (amb $k_1 = 2, k_2 = 2$ i $m_1 = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$), respectivament. Això és diferent a l'esquema que havia proposat Bohr, que és limitava simplement a repartir els electrons en capes completes de manera igual entre els diferents valors de k_1 (és a dir, 4 electrons tant a 2 com a 2P).

En la seva publicació, Pauli considera el cas particular de que coexisteixin en un àtom múltiples electrons equivalents, és a dir, electrons que en termes dels valors dels seus nombres quàntics i les seves energies d'enllaç siguin completament indistingibles. Explica que aquesta coexistència és només possible sota certes condicions que estan estretament relacionades amb les lleis que regeixen l'estructura complicada dels espectres. Per exemple, en el cas dels metalls alcalinoterris l'estat normal en el que els electrons de valència són equivalents correspon a un terme de singlet S , mentre que els estats que pertanyen al sistema triplet impliquen electrons de valència que mai estan equivalentment vinculats. A més, Pauli s'estén sobre com aquests principis s'apliquen als espectres més complexos, com el del neó, indicant com els diferents estats dels espectres i les corresponents energies d'enllaç dels electrons influeixen en l'estructura de l'espectre observat. Aquesta anàlisi es relaciona profundament amb el problema del tancament de grups electrònics en l'àtom (procés pel qual es completen les capes o subcapes electròniques en un àtom) i la determinació de la longitud dels seus períodes en el sistema periòdic dels elements. Aquests dos aspectes estan relacionats amb com els electrons es distribueixen en diferents capes o nivells d'energia al voltant del nucli de l'àtom i aquesta distribució defineix l'estructura química i física, a més de la seva ubicació a la taula periòdica.

Tot i que en aquesta publicació Pauli resol algunes de les qüestions importants, també assenyala les limitacions del seu treball i suggereix algunes àrees per a futures investigacions. Al final de la seva discussió assenyala que mentre quedi sense resoldre el problema fonamental de com interpretar físicament el tipus de moviment de l'electró emissor exigit pel principi de correspondència, independentment de la seva descripció cinemàtica prèvia, la interpretació proposada per ell per a l'estructura complexa dels espectres i l'efecte Zeeman anòmal no pot considerar-se una base física completament adequada per a explicar aquests fenòmens. Admet que, en alguns aspectes, la interpretació convencional podria inclús representar millor aquestes observacions. Per altra banda, assenyala el mencionat treball de Stoner sobre l'ordenació dels espectres del plom i estany, que s'havia presentat en una sessió a Göttingen poc abans de que Pauli escrigués el seu article, com un exemple d'investigació en

⁶²La publicació [Stoner, 1924], que Pauli cita, sembla que és crucial en la construcció de Pauli per arribar a la formulació del principi d'exclusió. Per a més detall vegeu [Duncan and Janssen, 2023], p.10-13.

curs que podria proporcionar llum sobre les seves propostes. Destaca també que la regla general que proposa per a la coexistència d'electrons equivalents ha demostrat ser compatible amb els resultats experimentals en casos senzills.

El principi d'exclusió de Pauli va ser ràpidament acceptat per la comunitat científica. El motiu és que Pauli hi presentava moltes evidències experimentals. A més, el fet que Bohr i els científics de la corrent de Copenhaguen l'abraçaren de seguida, deia molt a favor seu i va moure a la comunitat científica cap a la seva acceptació⁶³. Com veurem, Heisenberg aplica el principi d'exclusió de Pauli pocs mesos després en la seva publicació de 1926, igual que ho farà Fermi.

⁶³[Mehra and Rechenberg, 1982a], p. 682

Capítol 4

L'estadística quàntica de Fermi

El 24 de març de 1926 Fermi publica a la revista alemanya *Zeitschrift für Physik* l'article "Sobre la quantització del gas ideal monoatòmic"¹, article en el que es disposa a explicar la quantització del gas ideal monoatòmic en el marc de la nova teoria quàntica i partir del qual avui dia podem dir que es va establir el descobriment d'una nova estadística en el marc de la mecànica quàntica, que es coneixerà com "estadística de Fermi". Prèviament, al gener, n'havia publicat una versió més curta en italià a la revista *Rendiconti Lincei*, amb el mateix títol en versió italiana². Presumiblement, Fermi fa aquesta primera versió ràpidament, no tant elaborada com la versió en alemany perquè té interès en publicar ràpid el seu "descobriment" sobre el nou mètode de quantització del gas ideal. En paral·lel, Dirac treballa en una publicació on arribarà als mateixos resultats que Fermi però seguint un camí totalment diferent³. No obstant això, malgrat que la publicació de Dirac és posterior a la de Fermi (i que tot apunta a que Dirac la coneixia a l'agost de 1926 quan va publicar el seu treball, en parlarem més endavant) veurem que Dirac no cita aquesta publicació de Fermi que ens ocupa ara.

A continuació, farem una anàlisi detallada d'aquest treball per tal d'estudiar-ne les seves implicacions i l'impacte que va tenir en l'evolució de l'estadística quàntica.

4.1 La quantització del gas ideal monoatòmic

En aquest article, Fermi explica el seu nou mètode que permet arribar a l'equació del gas ideal quantitzat. Tal i com explica en el resum inicial, la motivació del treball és clara: si el teorema de Nernst ha de continuar sent vàlid per a gasos ideals a baixes temperatures, l'equació clàssica de gas ideal no pot ser certa en aquest rang i la raó per a la degeneració del gas ha de ser la quantització del moviment de les molècules. A més, aquest moviment s'ha de poder quantitzar sense necessitat d'assumir hipòtesis inversemblants o partint de consideracions clàssiques. Fermi diu que només utilitza l'assumpció feta per Pauli i basada en nombroses evidències espectroscòpiques que ell formula de la següent manera⁴:

...en un sistema no hi poden haver dos elements equivalents els nombres quàntics dels quals coincideixin.

¹[Fermi, 1926b]

²[Fermi, 1926a]

³[Dirac, 1926a]

⁴[Fermi, 1926b], pag. 186

Fermi comença explicant que en termodinàmica clàssica la calor molecular a volum constant d'un gas ideal s'expressa com

$$c = \frac{3}{2}k \quad (4.1)$$

No obstant, si ara aplica el Teorema de Nernst al gas, ha de considerar que l'expressió (4.1) és una aproximació a altes temperatures, ja que c ha de ser zero a $T = 0$. Tenint en compte això, un està obligat a considerar que el moviment de les molècules en un gas ideal és quantitzat. Aquesta quantització es manifesta per si sola per a baixes temperatures a través del fenomen de degeneració (entesa com un fenomen que provoca que el gas no compleixi l'equació dels gasos ideals clàssica), de manera que la calor específica i l'equació d'estat s'aparten dels seus homòlegs clàssics⁵.

A continuació, diu que

L'objectiu de l'article és presentar un nou mètode de quantització del gas ideal que sigui tan independent, com sigui possible, d'assumpcions arbitràries sobre l'estadística de les molècules del gas.

Tal com explica, diversos autors han intentat fer aquest exercici per a determinar l'equació d'estat d'un gas ideal i cita els treballs d'Einstein⁶ i de Planck⁷. Fermi explica, en una nota a peu de pàgina⁸, la relació entre el present treball i els desenvolupaments fets per Einstein de la següent manera:

El nostre mètode és similar al d'Einstein en tant en quant s'assumeix que s'abandona la independència estadística de les partícules en ambdós mètodes; tot i que la dependència és una mica diferent en el nostre cas respecte al d'Einstein, i el resultat final per a les desviacions respecte a l'equació d'estat clàssica són inclús oposades.

Aquesta nota a peu de pàgina és rellevant ja que amb això, Fermi explícitament estableix que en el seu mètode se suposa que hi ha algun tipus de dependència estadística entre les partícules, diferenciant el seu mètode del que havia presentat Einstein l'any anterior justament en relació a aquesta dependència. Aquesta afirmació és contradictòria amb les seves pròpies paraules en el resum de l'article, on diu que vol establir un mètode per al que sigui irrellevant quina és la dependència estadística de les partícules. També és rellevant remarcar que en la versió en italià de l'article publicada prèviament, Fermi no menciona la connexió amb els treballs d'Einstein del 1925. A més, les fórmules obtingudes per Planck, Einstein i Fermi són diferents però, segons aquest últim, no és possible distingir experimentalment entre elles. Més endavant ho exposarem amb més detall, però avancem aquí que aquestes consideracions ens fan pensar que la identitat de les partícules (és a dir, si aquestes són "indistingibles" o no) no era un dels aspectes més rellevants a tenir en compte per part de Fermi.

⁵En la versió prèvia i més resumida d'aquest article que es publica en italià (vegeu [Fermi, 1926a]), Fermi explica que: "recentment s'han fet diversos intents per obtenir l'equació d'estat dels gasos ideals. Tots aquests intents donen resultats similars que només difereixen del que fa ell en el treball que estem analitzant en els casos extrems de baixes temperatures o densitats elevades. En aquestes condicions, que es quan es fan paleses les diferències entre els gasos reals i els gasos ideals, és quan és més important tenir una equació d'estat vàlida".

⁶[Einstein, 1924], [Einstein, 1925a], [Einstein, 1925b]

⁷[Planck, 1925]

⁸[Fermi, 1926b], pag. 187, nota 1

Al capítol 2 s'ha analitzat en detall què va fer Einstein, fem ara un incís per veure què és el que fa Planck en el seu treball del 1925 i així poder-ho comparar també amb el present treball de Fermi.

Al citat article del 1925, Planck vol introduir una correcció al seu tractament quàntic previ del gas ideal⁹ (que havia estat qüestionat per Paul Scherrer i Imre Brody), en el que la quantització es limitava a la divisió de l'espai de fases en cel·les, sense afectar al moviment de les partícules. Planck veu necessari modificar dràsticament el seu plantejament després del descobriment fet per Otto Stern i Walther Gerlach, que mostra que només alguns moviments estan permesos quan se sotmet el feix de partícules a un camp magnètic no uniforme.

Planck comença amb un tractament estàndard del gas ideal en col·lectivitat canònica, però considerant que l'energia està quantitzada. Obté que el nombre total d'estats del gas s'escriu com

$$z = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{e}{N} \right)^N V^N \left(\frac{4\pi}{3} \right)^N (2mu)^{3N/2} \quad (4.2)$$

on u és l'energia d'una partícula. Planck procedeix igualant aquesta quantitat z al nombre total d'estats d'una partícula n elevats a N , de manera que l'energia d'una partícula estarà quantitzada de la següent manera:

$$u_n = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} n^{2/3}$$

Amb això, Planck determina que en la regió delimitada per les successives n 's, el valor permès vindrà determinat per un paràmetre α que pot prendre valors entre 0 i 1:

$$u_n = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi eV} \right)^{2/3} (n - \alpha)^{2/3}$$

Per a $\alpha = 0$ trobarem el valor màxim per al punt d'energia nul·la i per a $\alpha = 1$ no hi haurà *Nullpunktsenergie*. Com a últim pas, només li queda sumar (o integrar) per a tots els valors tenint en compte aquest paràmetre i Planck obté l'expressió nova per al càlcul de la pressió:

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{(\alpha - \frac{1}{2})h^3 N}{(2mkT)^{3/2} eV} \right). \quad (4.3)$$

Planck també mostra en la seva publicació que amb aquest tractament s'obté una entropia que satisfà el principi de Nernst. Finalment, Planck discuteix la proposta presentada per Einstein que, com hem vist, per a ell consisteix en eliminar la dependència estadística de les molècules i que implica una “modificació fonamental de les idees habituals sobre la naturalesa i el mode d'acció de les molècules”¹⁰. Acaba l'article tot comparant els seus resultats amb els d'Einstein en el cas del càlcul de l'energia per a cada partícula. En aquest punt, és important dir que la fórmula que utilitza Planck per als càlculs fent servir la teoria d'Einstein conté un error que també podem trobar en la publicació original d'Einstein¹¹.

Si comparem això amb el que fa Fermi, veiem que Planck no diu haver fet cap suposició sobre l'estadística de les partícules. Pel que fa al típic argument emprat per justificar la divisió pel factor $N!$, que normalment s'atribueix a Planck¹², ell el menciona un altre cop en aquesta publicació del

⁹[Planck, 1916]

¹⁰[Planck, 1925], p. 592

¹¹Factor que hem corregit en l'equació (2.31).

¹²[Klein, 1959], p. 389

1925, tot i que amb el nou tractament no necessita aplicar-lo: les partícules ocupen un volum V/N , de manera que les quantitats -com ara l'energia lliure- esdevenen extensives sense necessitat de fer cap tipus de correcció. Planck, doncs, s'oposa a la idea d'Einstein tant pel que fa a les suposicions estadístiques com a les seves implicacions conceptuals. A diferència de Fermi, en aquest cas el contrast és apropiat, ja que Planck opera amb les estadístiques habituals, que inclouen la independència estadística però que incorporen un paràmetre numèric que fixa la posició dels moviments permesos dins les cel·les de l'espai de fases.

Tornant a l'anàlisi de la publicació de Fermi del 1926, veiem que un cop ben assentades les bases sobre les que treballar i establerts els antecedents, adreça la quantització del gas pròpiament dita. Explica que per aplicar les regles quàntiques al moviment de les partícules es pot procedir de diverses formes, obtenint sempre el mateix resultat al final. Ell opta per considerar les molècules com si es trobessin tancades dins d'un paral·lelepípede. D'aquesta manera, es pot considerar que el moviment de les partícules anant i tornant de les parets (les quals les reflecteixen amb xocs elàstics) és condicionalment periòdic i es pot considerar quantitzat. De manera més general, podem considerar que les partícules es troben sota l'acció d'un camp de força extern. L'assumpció que el gas és un gas ideal, ens permet negligir la interacció entre les molècules. Amb això s'està assumint la completa independència de les molècules unes de les altres. Tot i aquesta independència, la quantització del moviment molecular no és suficient per retre compte de la degeneració ni tampoc no justifica que es compleixin ni l'equació d'estat clàssica ni l'estadística de Maxwell-Boltzmann.

Si ara considerem que les parets del contenidor es poden moure, veurem que a mesura que el volum del contenidor augmenta, els nivells energètics dels estats quàntics de cada molècula són més i més propers (ja que la distància entre els nivells energètics dels estats quàntics disminueix a mesura que augmenta el volum amb un factor $2/3$), de manera que per a un recipient de dimensions macroscòpiques totes les influències de la discontinuïtat de l'energia desapareixeran perquè els nivells energètics seran molt propers entre ells. Llavors, Fermi posa èmfasi en una idea en la que ja havia presentat en una publicació prèvia:

Només obtindrem degeneració de la magnitud esperada quan triem un contenidor que sigui tan petit que només contingui una molècula.

Com hem vist, aquesta idea ja havia estat exposada en el treball previ de 1924¹³ que hem analitzat. En aquell treball, per tal d'obtenir la constant de l'entropia, Fermi imposa que ha d'haver-hi una distribució espacial homogènia, tot col·locant cada partícula del gas dins d'un volum $\frac{V}{N}$. Sembla evident que, en la publicació de 1926, Fermi intenta connectar ambdós treballs. En particular, sembla que la imposició feta al 1924 és el punt de connexió entre el present treball i la hipòtesi d'exclusió de Pauli. Aquí és interessant destacar que, en la versió en italià, la referència al treball de 1924 és diferent¹⁴:

Sembla necessari admetre que es necessita afegir algun complement a les regles de quantització de Sommerfeld per al càlcul de sistemes que contenen elements que no es poden diferenciar uns dels altres.¹⁵

¹³[Fermi, 1924a]

¹⁴[Fermi, 1926a], p. 182

¹⁵Com que és important per a la nostra investigació veure quines paraules utilitza Fermi per parlar de la identitat i indistingibilitat de les partícules, a mode d'exemple reproduïm aquí la cita en italià tal com Fermi l'escriu a l'original "*Appare dunque necessario ammettere che occorra qualche complemento alle regole di Sommerfeld, per il calcolo di sistemi che, come il nostro, contengono degli elementi non distinguibili tra di loro.*"

A la versió en italià Fermi no menciona la connexió amb la publicació de 1924. Tal i com explica allà, ha de ser possible aplicar les regles de Sommerfeld al moviment de les partícules del gas. Hi ha diverses formes de fer-ho i, en concret, ell aplica la hipòtesi que el gas ideal ens permet negligir les forces que actuen entre les partícules (per tant, que el moviment mecànic de cadascuna de les partícules es desenvolupa com si no n'hi hagués present cap altra). Tot i això, remarca que se n'adona que la quantització simple del moviment de les partícules considerades com completament independents les unes de les altres, amb les regles de Sommerfeld, no és suficient per obtenir resultats correctes: inclús en el cas que la calor específica tendeixi a zero a temperatura zero, trobem que el seu valor no depèn només de la temperatura i de la densitat del gas, sinó que també depèn de la quantitat total del gas i va al límit $3k/2$ quan, mantenint la densitat constant, la quantitat total de gas tendeix a infinit. En aquest punt, Fermi hipotetitzava que és necessari afegir algun complement a les regles de quantització de Sommerfeld en el cas de sistemes com el que ell detalla, en els quals els elements no són distingibles entre ells.

La versió en alemany, llavors, ens porta a confusió¹⁶, ja que suggereix que la publicació de 1924 podem trobar el complement que li falta a les regles de quantització de Sommerfeld i això no és així segons el nostre punt de vista. Com hem pogut veure a l'anàlisi de l'article de 1924 que hem fet a la secció anterior, la conclusió a la que arriba Fermi en el treball de 1924 és, precisament, que li cal introduir un factor $N!$ que està relacionat amb les permutacions entre les partícules.

Amb tot això, el que queda clar és que Fermi reafirma que la quantització del gas ideal requereix d'una "condició addicional" a les regles de quantització de Sommerfeld quan es tracta de sistemes que contenen partícules que no es poden distingir les unes de les altres, tal i com sí que a havia argumentat a l'any 1924. Com explica a continuació, recentment Pauli havia proposat una regla que deia que si un electró dins de l'àtom té nombres quàntics amb valors definits, llavors no pot existir cap altre electró en l'òrbita de l'àtom caracteritzat pels mateixos nombres quàntics. En altres paraules, "un estat quàntic (en un camp magnètic extern) es troba complet quan està ocupat per un sol electró". Explica que aquesta regla, coneguda com principi d'exclusió de Pauli, ha donat resultats fructífers en el camp de l'espectroscòpia i que per això es disposa a utilitzar-la, per tal de veure si resulta també útil en el problema de la quantització del gas ideal. Podríem dir que Fermi vol mostrar en aquest article que l'aplicació del principi de Pauli permet presentar una teoria completament consistent per a la degeneració d'un gas ideal. En la versió en alemany de l'article, Fermi no dona gaire més detall de en què consisteix aquest principi d'exclusió. A la versió en italià, en canvi, l'explica de la següent manera: a les parts més interiors de l'àtom les forces que actuen entre els diferents electrons són molt petites en comparació de les forces exercides pel nucli. Per això, segons les regles de Sommerfeld, es prediu que en l'estat normal de l'àtom trobaríem un nombre elevat d'electrons en una òrbita de quanta total igual a 1. A la realitat, però, explica Fermi que el que s'observa és que l'anell K el trobem ple quan aquest conté dos electrons. El mateix passa amb l'anell L , que està ple quan conté vuit electrons, etcètera. Fermi explica el principi d'exclusió de la següent manera: es pot caracteritzar una òrbita electrònica per un àtom complex amb 4 nombres quàntics; n, k, j, m que tenen respectivament el significat de nombre quàntic total, nombre quàntic azimutal, nombre quàntic intern i nombre quàntic magnètic. Donades les desigualtats que aquests nombres quàntics han de complir, trobem que per al cas $n = 1$, només existeixen dos triplets de valors k, j, m ; per a $n = 2$, existeixen vuit triplets de valors k, j, m ;... Per adonar-se'n d'aquest fet és suficient assumir que en l'àtom no hi poden haver dos electrons amb l'òrbita descrita pels mateixos nombres quàntics o, en altres paraules, s'ha d'admetre que l'òrbita electrònica es troba "ocupada" quan aquesta conté només un electró.

¹⁶[Fermi, 1926b], p. 187

Abans de seguir, també és important remarcar que en la versió en italià, Fermi assumia que l'atracció nuclear dels electrons atòmics és major que la interacció entre ells, sent això la inspiració per aquesta condició addicional necessària en els sistemes que contenen “*elementi identici*” (és a dir, àtoms amb més d'un electró.) Així és com Fermi introdueix per primer cop el principi de Pauli al seu mètode. A la versió en alemany, en canvi, no trobem cap justificació per descartar la interacció coulombiana entre els electrons. També cal remarcar que quan parla d'elements idèntics o no distingibles al referir-se als electrons dels àtoms multieletrònics, després de la investigació portada a terme estem segurs que la indistingibilitat de les partícules en aquest context té el mateix significat que en l'estadística clàssica, ja que es refereix a les partícules fent ús tant de la paraula “*identici*” com de l'expressió “*non distinguibili tra di loro*” sense distinció.

El plantejament de Fermi del problema és el següent (un cop més, la versió en italià de l'article, que no inclou tant detall dels càlculs matemàtics i és més descriptiva, explica una mica millor com i perquè Fermi escull la configuració del seu sistema): admetem que en el gas hi ha com a molt una molècula el moviment de la qual es caracteritza per certs nombre quàntics. S'ha de demostrar que aquesta hipòtesi ens porta a una teoria consistent per a la quantització del gas i que, en particular, és produeix l'esperat decaïment de la calor específica a baixes temperatures i, a més, anem al valor exacte de la constant de l'entropia del gas ideal. Per fer això, cal assentar les condicions sota les quals el moviment de les molècules del gas estarà quantitzat i, com ja hem dit, això es pot fer de diverses formes. L'escenari que Fermi escull és fixar que existeix una força atractiva cap a un punt fix O que actua sobre les molècules, amb una força proporcional a la distància r entre la molècula i el punt O . D'aquesta manera, cada partícula esdevé un oscil·lador harmònic amb freqüència ν . L'òrbita de la molècula es caracteritza per 3 nombres quàntics s_1, s_2 i s_3 , que estan relacionats amb l'energia a través de la relació $\omega = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = sh\nu$. Estableix doncs que la força és del tipus $4\pi^2\nu^2mr$.

La densitat del gas decreix al decreixer la distància a O i desapareix a l'infinit. Si ν és la freqüència d'oscil·lació, la força exercida sobre les molècules serà $4\pi^2\nu^2mr$, on m és la massa de la molècula i r la distància a O . L'energia potencial d'aquesta força atractiva és, llavors $u = 2\pi^2\nu^2mr^2$. Com va escriure Rasetti en el prefaci dels articles 30-31 dels *Collected Papers* de Fermi¹⁷, posant les partícules sota l'acció d'un potencial harmònic enlloc de considerar-les tancades en una caixa (com era el tractament habitual), Fermi aconseguia d'aquesta manera una simetria esfèrica, monòtonament decreixent amb la densitat del gas (per a radis grans la densitat era sempre suficientment baixa per assegurar la validesa del límit clàssic de Boltzmann i, per tant, per a definir la temperatura de tot el gas). Al contrari del que pensem nosaltres, De Gregorio i Sebastiani¹⁸ defensen Fermi introdueix aquest potencial harmònic perquè li permet utilitzar el principi adiabàtic d'Ehrenfest, que estableix que el nombre quàntic s d'un oscil·lador harmònic d'energia $E = sh\nu$ no canvia sota una variació adiabàtica de la seva constant elàstica d'acord amb aquest principi.

A partir d'aquí, si ens limitem a tenir molècules monoatòmiques, totes en l'estat fonamental, i considerem les nostres partícules com masses puntuals, segons el principi de Pauli en tot el gas només tindrem una sola molècula caracteritzada pels nombres quàntics s_1, s_2, s_3 . L'energia total de la molècula, $sh\nu$, es pot obtenir de diferents maneres. Si calculem el nombre total de possibilitats d'obtenir un s total (on $s = s_1 + s_2 + s_3$) a partir dels tres nombres quàntics, si pensem en que estem parlant de combinacions amb repetició, obtindrem $CR_{3,s} = \frac{(s+3-1)!}{s!(3-1)!} = Q_s$, és a dir, hi ha Q_s partícules amb nombre quàntic total s i energia total $h\nu s$. Simplificant l'expressió anterior Q_s és

¹⁷[Fermi, 1965]

¹⁸[De Gregorio and Sebastiani, 2010]

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2} \quad (4.4)$$

Veiem, doncs, que l'energia 0 es pot obtenir d'una manera, l'energia $h\nu$ de tres maneres, l'energia $2h\nu$ de 6 maneres, etc.

El següent pas que fa Fermi és considerar el cas extrem on la temperatura absoluta del gas és zero. El gas, per tant, es troba en el seu estat energètic més baix. N és el nombre de molècules totals. Si no hi ha cap restricció en el nombre de molècules que poden ocupar cada estat energètic, llavors totes les molècules es trobaran en l'estat d'energia zero ($s_1 = s_2 = s_3 = 0$). Però d'acord amb el que s'ha dit, només una molècula podria tenir energia zero; llavors si $N = 1$ la molècula tindrà energia zero; però si $N = 4$, només una de les molècules es trobarà en l'estat d'energia zero i les altres tres ocuparan les tres places disponibles amb energia $h\nu$. De la mateixa manera, si $N = 10$, una molècula ocuparà l'estat d'energia zero, 3 molècules ocuparan els llocs amb energia $h\nu$ i les altres 6 els llocs amb energia $2h\nu$. Al punt del zero absolut, llavors, el gas de molècules es distribueix a sí mateix en una mena d'estructura de closques (*schalenförmigen Aufbau*, l'anomena en alemany original), que té una certa analogia amb l'arranjament d'electrons en un àtom multielectrònic.

El següent punt és calcular com es distribueix per totes les molècules una certa quantitat d'energia

$$W = Eh\nu$$

on E és un enter.

Si N_s és el nombre de molècules amb energia $sh\nu$, d'acord amb les nostres assumpcions anteriors, podem establir que $N_s \leq Q_s$. A més, tenim els lligams establerts del nombre total de partícules i d'energia total:

$$\sum N_s = N \quad (4.5)$$

$$\sum sN_s = E \quad (4.6)$$

S'ha de calcular el nombre total P d'arranjaments de les N molècules, tenint en compte la configuració explicada: N_0 es troben en llocs d'energia zero, N_1 en llocs d'energia $h\nu$, N_2 en llocs d'energia $2h\nu$, etc. És important destacar que Fermi aquí imposa que dos arranjaments que difereixen entre ells per una permutació entre partícules s'han de considerar idèntics, de manera que el nombre total de possibilitat de distribuir N_s molècules al llarg de Q_s llocs d'energia $sh\nu$ és donat per

$$\binom{Q_s}{N_s} = \frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!} \quad (4.7)$$

Per a calcular les P possibilitats totals, calculem el productori de la probabilitat de trobar per cada s -energia:

$$P = \binom{Q_0}{N_0} \binom{Q_1}{N_1} \binom{Q_2}{N_2} \dots = \prod \binom{Q_s}{N_s} \quad (4.8)$$

Aplicant el teorema d'Stirling

$$\log P = - \sum \left[N_s \log \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \log \frac{Q_s - N_s}{Q_s} \right] \quad (4.9)$$

podem trobar el valor més probable de N_s calculant el màxim de P amb els lligams establerts a (4.5) i (4.6):

$$\alpha e^{-\beta s}(Q_s - N_s) = N_s \Rightarrow Q_s \alpha e^{-\beta s} = N_s[1 + \alpha e^{\beta s}]$$

on α i β són constants. Amb aquests càlculs, Fermi obté que el nombre de molècules amb nombre quàntic total s és:

$$N_s = Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}.$$

Els valors de α i de β els trobem de les equacions (4.5) i (4.6) o podem considerar α i β com a valors donats, de manera que a partir de l'expressió anterior es pot expressar el nombre total de partícules i l'energia total com:

$$N = \sum_0^{\infty} Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \quad (4.10)$$

$$\frac{W}{h\nu} = E = \sum_0^{\infty} s Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \quad (4.11)$$

A partir d'aquí, Fermi ha d'introduir la temperatura per tal de trobar l'equació d'estat del gas. La temperatura absoluta del gas és funció de N i de E , o també de α i β . Fins aquí, Fermi hauria fet més o menys (més endavant comentarem les diferències amb més detall) el mateix que Einstein. Ara Fermi podria calcular el valor de l'entropia a partir de l'expressió $S = k \log P$, d'acord amb el principi de Boltzmann, i després calcular la temperatura amb la fórmula $T = \frac{dW}{dS}$. Però no segueix més el mètode d'Einstein i opta per un camí diferent perquè diu que no vol usar el principi de Boltzmann ja que aquest es basa en una assumptió arbitrària sobre la probabilitat d'un estat¹⁹.

Sense poder fer servir el principi de Boltzmann, procedeix de la següent manera: la densitat del gas és una funció de la distància, de manera que esdevé zero a distància infinita. Per a r infinitament gran, el fenomen de degeneració també desapareix i l'estadística del nostre gas esdevé estadística clàssica (distribució de Maxwell-Boltzmann). D'aquesta manera, podrem determinar la temperatura en aquesta regió i, com que el gas es troba en equilibri termodinàmic, sabem que la temperatura és la mateixa per a tot el gas (també per a regions situades r petites).

En particular, per a $r = \infty$, ens trobarem en el règim clàssic: l'energia cinètica mitjana de la molècula ha de ser $\frac{3}{2}kT$ i la velocitat de distribució és la maxwelliana serà

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}kT &= \langle mv^2/2 \rangle \\ \sqrt{v^2} &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = v_{rms} \end{aligned}$$

Partint de l'expressió anterior podem obtenir la temperatura a partir de la distribució de velocitats a la regió de densitats infinitesimals i, com que el gas sencer es troba tot ell a la mateixa temperatura, sabrem també la temperatura de la zona més densa del gas, on ja no serveix la teoria clàssica. Alguns autors, com De Gregorio i Sebastiani²⁰, defensen que amb aquest raonament Fermi el que fa és aplicar d'una manera original del principi de correspondència de Bohr. El principi de correspondència de

¹⁹[Fermi, 1926b], p. 191

²⁰[De Gregorio and Sebastiani, 2010], p. 91

Bohr estableix que les lleis de la física quàntica han de coincidir amb les de la física clàssica quan s'apliquen a sistemes molt més grans o quan s'observen fenòmens a escales molt superiors. En aquest cas, es podria pensar que Fermi està aplicant precisament la suposició que per marxar a una zona llunyana on $r \rightarrow \infty$, està observant el fenomen a una escala molt superior a la que té lloc. Però des del nostre punt de vista això està una mica agafat amb pinces i seria un intent d'atribuir-li a Fermi més mèrits dels que caldria.

Fermi calcula la densitat de molècules amb energia cinètica entre L i $L + dL$ a la distància r . D'acord amb (4.1) i a partir del càlcul del hamiltonià $H = L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2$, l'energia total de les molècules ha d'estar entre

$$L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 \text{ i } L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 + dL$$

L'energia total d'una molècula, com ja hem dit, és $sh\nu$, per tant,

$$s = \frac{L}{h\nu} + \frac{2\pi^2 \nu^2 m r^2}{h} \quad ds = \frac{dL}{h\nu} \quad (4.12)$$

Si ara es considera una molècula caracteritzada pels nombres quàntics s_1, s_2, s_3 , de manera que $s = s_1 + s_2 + s_3$, les seves coordenades x, y, z estan donades per

$$x = \sqrt{Hs_1} \cos(2\pi \nu t - \alpha_i) \quad (4.13)$$

on α_i són constants de fase i H ve donat per

$$H = \frac{h}{2\pi^2 \nu m}. \quad (4.14)$$

I de manera similar per a y i z . Amb tot això, la probabilitat que x, y, z estiguin entre x i $x + dx$, y i $y + dy$ i z i $z + dz$ és:

$$\frac{dx dy dz}{\pi^3 \sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}$$

Per arribar a la fórmula anterior, s'ha de calcular dx/dt , dy/dt i dz/dt a partir de les expressions donades per 4.13. Si a partir d'aquí s'escriu dt/T per a una oscil·lació tenint en compte que $\nu = 1/T$, i entenent que en un període complet d'oscil·lació la partícula passarà dos cops per cada posició de la coordenada degut a que el moviment és sinusoidal (per la qual cosa hem d'afegir un factor 2 implícit).

$$\frac{dt}{T} = \frac{dx}{\sqrt{Hs_1 - x^2} 2\pi} = \frac{dx}{\sqrt{Hs_1 - x^2} \pi}$$

No es coneixen els valors individuals de s_1, s_2 i s_3 , però sí el total s , de manera que la probabilitat total estarà donada per

$$\frac{1}{Q_s} \frac{dx dy dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}. \quad (4.15)$$

Al multiplicar la probabilitat donada per (4.15) amb el número N_s de les s -molècules, s'obté el número de s -molècules que hi ha en l'element de volum $dx dy dz$. D'acord amb (4.10), la densitat de s -molècules a la posició x, y, z està donada per

$$N_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \frac{1}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}.$$

Tot i que no ens n'hem sortit al intentar reproduir el càlcul, Fermi diu que per s suficientment grans es pot substituir la suma per una doble integral. Llavors ell després d'integrar obté

$$N_s = \frac{2}{\pi^2 H^2} \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \sqrt{Hs - r^2}.$$

A partir de (4.12) i (4.14) es pot trobar la densitat de molècules amb energia entre L i $L + dL$ a la posició x, y, z :

$$N(L)dL = N_s ds = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L} dL \frac{\alpha e^{\frac{-2\pi^2}{h} \gamma m \beta r^2} e^{\frac{-\beta L}{h\nu}}}{1 + \alpha e^{\frac{-2\pi^2}{h} \gamma m \beta r^2} e^{\frac{-\beta L}{h\nu}}} \quad (4.16)$$

El següent pas que fa Fermi és comparar aquesta fórmula amb l'expressió clàssica per a la distribució de Maxwell, que te la forma

$$N^*(L)dL = K \sqrt{L} dL e^{-L/kt} \quad (4.17)$$

Segons Fermi, en el límit $r \rightarrow \infty$, l'equació (4.16) esdevé (4.17) només establint que

$$\beta = \frac{h\nu}{kT}. \quad (4.18)$$

En aquest punt ens qüestionem si l'argument utilitzat per Fermi per arribar al límit clàssic és del tot adient. Segons Amaldi²¹ "Fermi calcula el nombre de molècules amb energia cinètica entre L i $L + dL$ i imposa que per a $r \rightarrow \infty$, on la densitat del gas és infinitesimalment petita, la seva expressió esdevé idèntica a la de Maxwell". El nostre raonament és que en el moment en que $r \rightarrow \infty$ estem tan lluny del camp de força extern que no tindrem oscil·lació. Si ens disposem a calcular el límit quan $r \rightarrow \infty$ en el cas de l'equació (4.16) trobarem

$$\lim_{r \rightarrow \infty} N(L)dL = K \sqrt{L} dL \frac{\alpha \frac{1}{e^\infty} e^{\frac{-\beta L}{h\nu}}}{1 + \alpha \frac{1}{e^\infty} e^{\frac{-\beta L}{h\nu}}} = K \sqrt{L} dL \frac{\alpha \cdot 0}{1 + \alpha \cdot 0} = 0. \quad (4.19)$$

Amb aquesta suposició s'elimina l'equació, per la qual cosa interpretem que el que Fermi vol dir és el cas límit de r molt grans, ja no hi ha oscil·lació i es pot suposar que la dependència amb la r ja no intervé: en el cas que fem el límit quan $L \rightarrow 0$ (és a dir, per a energies cinètiques molt petites tindrem que la velocitat pràcticament nul·la i això implica que estem a r molt grans) ens quedarà una dependència amb r que formarà part de la constant. Pel que fa a r^2 que és l'energia potencial de la molla, a valors de r molt elevats la molla no oscil·larà, per la qual cosa l'equació no dependrà dels valors de r^2 , sinó que serà constant.

Per al cas de r petites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} N(L)dL = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L} dL \frac{\alpha e^{-\beta L/h\nu}}{1 + \alpha e^{-\beta L/h\nu}}$$

²¹[Amaldi, 1987]

I com que $e^{-\beta L/h\nu}$ és molt més petit que 1, obtenim

$$K\sqrt{L}dLe^{-\beta L/h\nu} \quad (4.20)$$

on veiem que l'equació 4.20 coincideix amb l'equació de distribució de Maxwell si establim 4.18.

A partir de les reflexions anteriors, la densitat total de molècules a distància r esdevé

$$N = \int_0^\infty N(L)dL = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} F(A) \quad (4.21)$$

i l'energia cinètica mitjana de les molècules a distància r serà

$$\bar{L} = \frac{1}{N} \int_0^\infty LN(L)dL = \frac{3}{2} kT \frac{G(A)}{F(A)} \quad (4.22)$$

on

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{A\sqrt{x}e^{-x}dx}{1+Ae^{-x}} \quad (4.23)$$

$$G(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{Ax^{3/2}e^{-x}dx}{1+Ae^{-x}} \quad (4.24)$$

A partir de l'equació (4.22), podem obtenir l'equació d'estat aplicant el Teorema del Virial i, per a temperatures altes (és a dir, degeneració petita), Fermi obté

$$p = \frac{2}{3} N\bar{L} = NkT \frac{G(A)}{F(A)} \quad (4.25)$$

En el límit de baixes degeneracions (T gran i N petita) l'expressió a la que arriba Fermi és major que la predita per l'equació d'estat clàssica $p = NkT$:

$$p = nkT \left(1 + \frac{1}{16} \frac{h^3 n}{\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right) \quad (4.26)$$

En el límit d'altres degeneracions:

$$p = \frac{1}{20} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2 N^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}}{3^{5/2}} \pi^{8/3} \frac{mN^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \dots \quad (4.27)$$

$$\bar{L} = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2 N^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3}}{3^{2/3}} \pi^{8/3} \frac{mk^2 T^3}{h^2 N^{2/3}} + \dots \quad (4.28)$$

on veiem que la degeneració porta a un punt de pressió zero i a un punt d'energia zero.

A més, també pot calcular la calor específica a baixes temperatures. Fermi troba l'expressió

$$C_v = \frac{d\bar{L}}{dT} = \frac{2^{4/3} \pi^{8/3}}{3^{2/3}} \frac{mk^2 T}{h^2 N^{2/3}} + \dots \quad (4.29)$$

on es pot veure que la calor específica desapareix al zero absolut i que és proporcional a la temperatura absoluta per baixes temperatures.

Fermi aplica els resultats obtinguts al cas concret d'un gas del pes atòmic de l'heli, a $T = 5$ i pressió de 10 atm, i mostra que la diferència amb els resultats clàssics és del 15%.

Finalment, Fermi demostra que la seva teoria condueix al valor de l'entropia absoluta del gas donat per Stern i Tetrode. D'entrada es troba l'expressió

$$S = n \int_0^T \frac{d\bar{L}}{T} = \frac{3}{2}nk \int_0^\Theta \frac{P'(\Theta)d\Theta}{\Theta} \quad (4.30)$$

que li dona

$$S = nk \left[\frac{5}{2} \frac{G(A)}{F(A)} - \log A \right] \quad (4.31)$$

En l'expressió anterior es pot prendre el valor de A de (4.21) i, per a altes temperatures, es poden utilitzar les propietats de les funcions $F(A)$ i $G(A)$

$$A = \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{2/3}}, \quad \frac{G(A)}{F(A)} = 1 \quad (4.32)$$

que, aplicades a (4.31), donen

$$S = nk \left[\log \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{nh^3} + \frac{5}{2} \right] = nk \left[\frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right] \quad (4.33)$$

que coincideix amb el valor de l'entropia donat per Stern i Tetrode.

4.1.1 Aspectes destacats del mètode de Fermi

Hi ha alguns punts que seria important destacar i en els quals cal aprofundir una mica més un cop finalitzada l'anàlisi de l'article.

Fermi utilitza un potencial harmònic, de manera que el sistema sobre el que ell vol quantitzar el moviment és un sistema d'oscil·ladors i no un sistema de partícules lliures. Tot i que aquesta manera de procedir no afecta al resultat final, no estem d'acord amb el plantejament fet pels historiadors De Gregorio i Sebastiani, que suggereixen que Fermi utilitza un potencial harmònic per poder fer ús de la hipòtesi adiabàtica²², ja que aquesta no s'aplica en la publicació de Fermi de 1926. Pensem com Parisi²³ i Rasetti²⁴ que el motiu pel qual Fermi utilitzaria aquest potencial harmònic es només per poder aplicar el límit clàssic d'una manera més simple, ja que lluny de l'equilibri la densitat és baixa i s'han de recuperar els resultats clàssics. En canvi, és remarcable apuntar que els treballs previs d'Einstein ja mostraven com arribar al límit clàssic sense necessitat d'utilitzar un potencial. És si més no curiós que Fermi, que cita els treballs d'Einstein i sembla coneixedor dels desenvolupaments fets per aquest en el mateix sentit que el que ell vol fer, no utilitzi el procediment d'Einstein per arribar al límit clàssic i vulgui seguir treballant amb la introducció d'un potencial, que trenca l'homogeneïtat i fa adoptar certes assumpcions que poden posar en dubte el desenvolupament de la nova teoria que està intentant establir. Sigui com sigui, pensem que l'objectiu d'introduir un camp extern com el que

²²[De Gregorio and Sebastiani, 2010], p. 8

²³[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 72, nota al peu n. 8

²⁴[Fermi, 1965], p. 180

Fermi planteja és el de poder treballar amb quantitats d'energia quantitzades (com ell explícitament admet). Això també allunya el desenvolupament de Fermi del que havia fet Einstein prèviament, ja que com hem vist a la secció 2.2, Einstein utilitza la quantització de l'espai de fases, d'acord amb el mètode proposat per Bose, i la quantització de l'energia no apareix en cap moment en els treballs d'Einstein. A la secció 4.2.3 analitzarem amb més detalls les similituds i diferències entre el mètode presentat per Fermi en aquesta publicació i els treballs previs d'Einstein.

Una altra peculiaritat del mètode de Fermi és que el volum no apareix enlloc. El gas, doncs, no estaria confinat. Aparentment, al no haver-hi cap expressió amb el factor V^n , això solucionaria el problema de l'extensivitat de les expressions obtingudes d'acord amb el famós terme $N!$ o algun altre terme del tipus $N^n e^{aN}$. En canvi, com ja passava en el cas de l'estadística de Bose-Einstein, el que evita el problema que porta a la paradoxa de Gibbs és el fet de canviar el focus del problema combinatori, passant de les partícules als estats monoparticulars. Recordem que, com hem vist a la secció en la que hem parlat de l'estada de Fermi a Göttingen, Fermi és ben coneixedor del problema de l' $N!$, ja que havia estat treballant en el gas ideal i en el problema de l' $N!$ i l'extensivitat de l'entropia alguns anys abans. Respecte a aquest punt, estem completament d'acord amb Belloni (i, conseqüentment, en desacord amb Segrè) quan afirma que la motivació darrera la publicació de Fermi és l'estadística dels sistemes de diverses partícules i no la teoria dels metalls²⁵, en part, degut a la influència que l'estada a Göttingen va tenir sobre el jove Fermi tenint en compte que, com ja hem comentat, allà Born i alguns dels seus col·laboradors estaven treballant en el problema dels gasos.

Un altre aspecte destacable del mètode de Fermi és que connecta el gas ideal i els àtoms multi-electrònics a través de l'espectroscòpia utilitzant el principi d'exclusió de Pauli. Per tal de poder fer això, ha d'ignorar la interacció coulombiana entre els electrons, com explícitament menciona en la versió en italià de l'article. Tot i que ho justifica dient que la interacció amb el nucli és molt més gran que la influència que poden exercir uns electrons sobre els altres, en el cas dels electrons més interns de l'àtom, això no sembla suficient per justificar el tractament dels electrons a l'interior de l'àtom com a partícules lliures.

L'ús que fa Fermi del teorema del Virial també ens crida l'atenció. Al final de l'article, Fermi utilitza el teorema del Virial per obtenir l'equació d'estat, fet que ens mostra que ell encara manté la interpretació corpuscular de la pressió. El teorema ens diu que

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} \quad (4.34)$$

on les barres sobre cada factor denoten les mitjanes temporals, T és l'energia cinètica, $\vec{F}_i$ són les forces que actuen sobre les partícules i $\vec{r}_i$ són les posicions de les partícules.

Aquesta expressió es pot utilitzar per a trobar l'equació d'estat, en el cas del gas ideal, tenint en compte que l'única força que existeix és la que exerceix el contenidor sobre les molècules de gas que conté. Fermi, no obstant, utilitza aquesta expressió per a trobar l'equació d'estat del seu gas tot i que, com hem dit, no està confinat. A més, no comenta quina influència podria tenir el camp de forces extern sobre el Virial del sistema que ell està considerant. En el cas d'un potencial harmònic tridimensional com el que ell proposa, les mitjanes temporals de l'equació (4.34) serien zero sobre cada un dels eixos, per això el Virial només pot tenir en compte les forces exercides per les parets

²⁵[Belloni, 1999]

del contenidor.

Arribats a aquest punt, també voldríem parlar sobre el lligam que Fermi intenta fer entre la seva publicació seminal de 1926 i el seu treball anterior de 1924 sobre sistemes que contenen partícules idèntiques. Com hem vist, a l'inici de la publicació Fermi intenta connectar ambdues publicacions. No obstant això, un cop analitzats ambdós articles podem veure que l'única connexió que hi ha entre els dos és que en els dos casos es veu la necessitat d'afegir alguna condició addicional a les condicions de Sommerfeld per a la quantització en aquells casos en els que es tracti amb sistemes formats per partícules idèntiques. La nostra opinió és que en cap cas podem considerar l'article de 1924 com un precedent de la publicació de 1926, que es refereix a estats monoparticulars i no fa referència a cel·les espacials imaginàries. Sí que podem, però, extreure una lliçó sobre la manera que té Fermi de veure les coses: el gas ideal és un sistema sobre el que podem testejar mètodes per al tractament dels àtoms multieletrònics.

4.1.2 La identitat de les partícules

Si ens centrem en l'aspecte de la identitat de les partícules, que és l'objectiu principal d'aquesta tesi, les consideracions de Fermi en aquest aspecte són, en certa manera, desconcertants. Primer, com hem vist, en el resum inicial de la publicació relaciona l'estadística i les hipòtesis quàntiques a través del principi d'exclusió de Pauli. Per altra banda, també és remarcable l'afirmació que fa sobre que en el cas de dues configuracions que es diferenciïn una de l'altra només pel que fa a una permutació de dues partícules, no s'han de considerar com a dues configuracions diferents, ja que degut a que les partícules són idèntiques les unes a les altres, no hi ha manera de poder distingir una configuració de l'altra. Escollint aquesta manera de comptar es deixa molt clar el tractament de les partícules com a entitats idèntiques i podríem entendre que aquesta seria la manera que té Fermi d'interpretar la indistingibilitat en el seu mètode. No obstant això, a la vegada, Fermi diu que el fet de considerar les configuracions com a dues diferents, això no alteraria el resultat final. Aquest apunt és molt sorprenent, ja que com sabem avui dia (i com es pot comprovar si es fa servir el mètode desenvolupat per Einstein, que es presenta de manera molt més rigorosa que el de Fermi pel que fa als càlculs estadístics), el fet de considerar una permutació com a una modificació de la configuració de partícules, sí que altera el resultat final. Tenint en compte aquesta segona afirmació, no ens queda gens clar que Fermi vulgui tractar expressament les partícules com a entitats indistingibles entre elles o si simplement ho fa per casualitat. Ni tan sols podem afirmar que consideri la "indistingibilitat" com un propietat a tenir en compte i que marca realment la diferència pel que fa als càlculs estadístics.

4.2 Intencionalitat de Fermi i influències

Ens preguntem quina era la intenció de Fermi en la seva publicació de 1926 a l'hora de desenvolupar el seu mètode de la manera que ho fa, tant diferent al que havia fet Einstein un any abans. Aquesta pregunta no té una resposta simple. Per això, en el marc de la investigació que s'ha portant a terme en aquest treball, en els següents apartats mirarem de donar resposta a les qüestions següents:

- Quin paper van tenir les influències externes en el desenvolupament de la nova estadística de Fermi? Quina influència van tenir sobre ell les estades a l'estranger?
- Fins a quin punt Fermi és coneixedor dels treballs previs d'Einstein? Què el porta a desenvolupar un mètode diferent al que havia desenvolupat Einstein? Per què no introdueix el principi

d'exclusió de Pauli directament al mètode d'Einstein?

- Sabia Fermi el que estava fent quan desenvolupava el seu treball creant una nova l'estadística quàntica el 1926? Hi arriba de manera intencionada?
- Quin paper juga el principi d'exclusió de Pauli en el mètode de Fermi i en quin punt de la seva investigació el coneix i l'introdueix?

4.2.1 Influència de les estades a l'estranger

Per analitzar quines van ser les influències que va rebre Fermi per arribar a desenvolupar el seu mètode per a la quantització del gas ideal, que esdevindria una nova estadística quàntica, en primer lloc veurem quin paper van tenir les estades a Alemanya i a Holanda. Ens interessarà veure com va poder influenciar en Fermi el contacte amb els científics que hi havia allà durant la seva estada i també, si conèixer de primera mà alguns dels avenços que es produïen en el tractament del gas ideal i el càlcul de la constant absoluta de l'entropia van tenir alguna cosa a veure amb els desenvolupaments posteriors del *aleshores* jove científic. Pel que fa a altres publicacions de científics contemporanis, també ens interessarà analitzar quina influència van poder tenir sobre Fermi, especialment les d'Einstein.

Com ja hem explicat, uns anys abans de la publicació de la seva estadística, Fermi va passar 9 mesos a Göttingen amb Born. S'hi va estar entre el gener i l'agost de 1923. Hem vist que alguns dels amics i col·legues de Fermi (Rasetti i Persico) i també alguns dels autors estudiats per nosaltres (com Emilio Segrè o Laura Fermi), defensen que l'estada a Göttingen no va ser gaire profitosa per Fermi. A Göttingen, Fermi s'hauria sentit menysvalorat pel seu mentor Born i els seus col·legues (Heisenberg, Jordan, Pauli,...) i també va sofrir una falta d'estimulació. A més, li desagradava el tipus de física que es feia a Alemanya en aquell moment (mecànica matricial), en el seu parer massa centrada en l'aspecte matemàtic i plena de subterfugis matemàtics. Tot i això, com hem vist al llarg d'aquest treball, durant la seva estada a Alemanya, Fermi va publicar tres articles importants:

- El principi adiabàtic i els sistemes que no admeten coordenades angulars (Febrer 1923)
- Prova que un sistema mecànic normal és quasi-ergòdic (Abril 1923)
- Alguns teoremes de mecànica analítica importants per a la teoria quàntica (Abril 1923)

Quina va ser la influència alemanya sobre aquests tres treballs? En el segon article, Fermi repassa la teoria de Poincaré²⁶ i el principi d'ergodicitat per acabar demostrant que tots els sistemes mecànics normals són quasi-ergòdics. Recordem que com ja hem dit²⁷, segons els historiadors Cordella i Sebastiani, Poincaré també havia sigut objecte d'estudi de Born (i Heisenberg) mentre Fermi estava amb ell a Göttingen.

Addicionalment, quan va tornar a Roma provinent d'Alemanya, sabem que va publicar tres articles més que són l'avançament o els precursors del treball de 1926. Tots tres estan relacionats directament amb la seva estada a Göttingen:

²⁶Com hem explicat a la secció sobre l'estada de Fermi a Göttingen, Fermi es va dedicar a generalitzar el teorema de Poincaré que serveix de premissa per poder demostrar que els sistemes normals són en general quasi-ergòdics.

²⁷Vegeu la secció anterior del capítol introductori a la part II sobre l'estada de Fermi a Göttingen.

- Sobre la teoria d'Stern per a la constant absoluta de l'entropia d'un gas ideal monoatòmic (Desembre 1923).
- Sobre la probabilitat dels estats quàntics (Desembre 1923).
- Consideracions sobre la quantització dels sistemes que contenen partícules idèntiques (Gener 1924).

Ja hem vist que en el primer d'aquests articles, Fermi millora el mètode d'Stern per al càlcul de la constant absoluta de l'entropia en el cas de gasos ideals monoatòmics. Hem explicat que, durant el temps en el que Fermi va estar a Göttingen, Born estava treballant en una extensa publicació sobre les propietats dels sòlids [Born, 1923]. No és d'estranyar doncs que Fermi agafés interès pel mètode d'Stern a partir dels treballs de Born sobre aquest tema. Com hem dit, també sabem que pel que fa a l'estudi de les entropies, Enskog i Nordheim estaven treballant en el problema de l'additivitat de les entropies a Göttingen just en el moment en el que van coincidir allà amb Fermi.

Respecte al tractament quàntic de sistemes que contenen partícules idèntiques, hem pogut veure que Fermi es basa en els desenvolupaments de Brody de 1921 i ja s'ha explicat que durant els anys previs Born havia estat treballant i profunditzant precisament en aquests desenvolupaments de Brody.

Tot això ens fa concloure que l'estada de Fermi a Göttingen va tenir molta més influència que la que molts autors com Segrè o Sebastiani i Cordella, entre d'altres, defensen. La investigació portada a terme permet afirmar que l'estada a Göttingen va tenir una forta influència en Fermi i en la seva publicació seminal de 1926. Les referències al mètode de Brody ens permeten afirmar que, sense cap mena de dubte, Fermi va ser coneixedor de primera mà del problema de la constant absoluta de l'entropia, ja que l'article de Brody conté una bona mostra dels molts dels treballs rellevants en aquest aspecte i dels quals Fermi va poder aprendre. A partir de la seva estada a Alemanya també va poder ser coneixedor del problema existent amb el factor $N!$ i l'extensivitat de l'entropia.

Sobre l'estada a Leiden, es pot concloure que el contacte amb el grup de recerca d'Ehrenfest li va permetre a Fermi estar al dia sobre els treballs i discussions referents a la constant de l'entropia. Podria ser inclús que, durant la seva estada allà, Fermi fos testimoni dels primers esbossos de la teoria quàntica del gas ideal d'Einstein. Tot i això, la investigació portada a terme només ens permet afirmar que, com a mínim, la seva publicació de 1926 estava alineada amb el treball que s'estava fent a Leiden i en la línia de la recerca que els científics estaven portant a terme allà. Res del que hem trobat en la nostra investigació permet afirmar que Fermi havia previst alguna cosa similar al que va esdevenir el principi d'exclusió (formulat per Pauli). Per altra banda, sabem que aquest període a fora d'Itàlia no va ser tant productiu com l'anterior. Fermi no va publicar res mentre es trobava a Leiden amb Ehrenfest. Tot i això, és notori que l'estada holandesa va ser molt més profitosa que l'alemanya en l'àrea personal. A Holanda Fermi va mantenir una bona relació amb els seus joves col·legues i també amb el seu mentor Ehrenfest. És remarcable la bona amistat que es va establir en aquell curt període entre Fermi i Kronig, que queda ben reflectida en la correspondència intercanviada entre els dos. Alguns autors defensen (i nosaltres estem d'acord amb ells) que aquesta amistat amb Kronig, que al seu temps també era íntimament amic de Pauli, va poder tenir alguna influència en el moment de conèixer el principi d'exclusió (crucial en el treball de Fermi de 1926): potser Fermi n'era coneixedor molt abans de la seva publicació.

4.2.2 El principi d'exclusió en l'estadística de Fermi

Després de la investigació portada a terme podem afirmar rotundament que el principi d'exclusió era la peça que li faltava a Fermi per poder acabar de construir la seva teoria per al gas ideal monoatòmic. Recordem que al 1924, Fermi ja havia publicat un treball on demostrava que les regles de quantització de Sommerfeld eren insuficients per poder quantitzar sistemes constituïts per elements idèntics²⁸. Alguns dels autors, com Cordella i Sebastiani²⁹ o Bonolis³⁰, defensen que, en el citat treball de 1924, Fermi havia estat a punt de formular el principi d'exclusió o que, almenys, s'hi havia quedat a les portes. Segons Cordella i Sebastiani, quan Fermi divideix l'espai de fases en cel·les de volum h^3 i demostra que el resultat només coincidirà amb la fórmula de Sackur-Tetrode per a la constant absoluta de l'entropia en el cas en que només hi hagi una partícula ocupant cadascuna de les cel·les, implícitament tenia al cap una mena de principi d'exclusió. Segons aquests autors, aquesta manera de distribuir les partícules entre les cel·les podria arribar a ser equivalent a dir que només un electró pot ocupar cadascun dels estats quàntics. En el llibre citat Bonolis afirma que, dos anys abans d'escriure el seu famós treball sobre l'estadística del gas ideal, Fermi estava inconscientment anticipant el principi d'exclusió (tot i que per a molècules genèriques) quan va afirmar en la conclusió del seu article que³¹:

El fracàs de les regles de quantització de Sommerfeld per a calcular el valor absolut de l'entropia del gas s'evita quantitzant el moviment de les molècules idèntiques només en els casos en els que cada cel·la conté només una partícula, mentre que si el gas és una mescla de dos tipus de molècules i es quantitza al tancar les molècules en cel·les, de manera que cada cel·la contingui dues molècules, una de cada tipus, el resultat correcte s'obté de nou.

Segons Bonolis, Fermi sabia on estava el problema (en les condicions de quantització) i va ser molt a prop del resultat correcte (una partícula per cel·la). En la publicació citada, també defensa la hipòtesis que tan bon punt va veure la publicació del principi d'exclusió de Pauli, Fermi va entendre que aquella era la peça clau que li faltava per poder completar la seva nova teoria sobre la quantització del gas ideal i poder completar la seva estadística. També assegura que Fermi va quedar tan a prop del principi d'exclusió que Pontecorvo, en la seva biografia, diu que³²:

Ell [Fermi] estava molt descontent pel fet de no haver estat capaç de formular ell mateix el principi de Pauli.

Malgrat aquestes reflexions, nosaltres no estem d'acord amb aquest argument. Pensem que el recurs emprat per Fermi de dividir l'espai de fases en cel·les més petites, posant una sola partícula en cadascuna de les cel·les, és un recurs matemàtico-estadístic que va utilitzar i que no està relacionat amb els estats permesos de les partícules. La divisió del volum total en cel·les de volum més petit era una mètode ja emprat per Brody a l'any 1921, tal i com Fermi explica en la seva publicació. De la mateixa manera, creiem que en el moment d'establir aquesta hipòtesis no va pensar que pogués tenir implicacions físiques, sinó que només tenia un impacte sobre les matemàtiques i que el conduïa al resultat buscat (la fórmula de l'entropia de Sackur-Tetrode que l'experiència ja havia demostrat

²⁸[Fermi, 1924a]

²⁹[Sebastiani and Cordella, 2000], [Sebastiani and Cordella, 2001]

³⁰[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 323

³¹[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 329

³²[Bernardini and Bonolis, 2001], p.330

que era correcta). De fet, aquesta va ser la manera com Fermi va poder el·ludir hipòtesis absurdes i evitar forçar la divisió per $N!$ que havia utilitzat Brody al 1921. L'assumpció que la manera correcta de repartir les partícules entre les diferents cel·les es posar-ne només una a cada cel·la la fa, simplement, pel fet que qualsevol altra manera de distribuir-les porta a resultats incorrectes, com demostra en el seu article. Per altra banda, com hem vist a la secció 3.1.2.1, en la derivació de la constant absoluta de l'entropia, Stern ja fa un raonament similar a l'hora de distribuir les partícules en l'espai. Si considerem vàlid l'argument de Sebastiani, Cordella i altres autors que afirma que Fermi podria haver quedat prop de formular el principi d'exclusió degut a la seva decisió de distribuir les molècules posant-ne només una a cada cel·la, també podríem considerar que implícitament Stern està considerant una mena de principi d'exclusió, en una versió més primitiva si es vol, quan veu necessària l'assumpció de distribuir els seus àtoms de manera que només n'hi hagi un en cada esfera (com s'ha vist a la secció 3.1.2.1 quan hem explicat quin era el mètode plantejat per Stern). Des del nostre punt de vista, aquesta mena d'arguments que potser *a posteriori* es veu que tenen unes implicacions físiques més o menys rellevants, en el moment de ser formulats pels seus autors són recursos per tal de fer encaixar els resultats obtinguts amb els resultats esperats. No es pot deduir què estava pensant l'autor a l'hora de formular-ho, si no ho ha dit explícitament, o extrapolar-ho a l'anticipació d'un descobriment que no es formularà de manera consistent i argumentada fins a un temps més tard.

Per altra banda, no està del tot clar quan va ser que Fermi va entrar en contacte per primer cop amb el principi d'exclusió de Pauli. Sebastiani i Cordella defensen que va ser poc després de la lectura del treball de Pauli³³, quan Fermi va presentar la versió italiana d'aquest treball sobre el nou mètode de quantització del gas ideal. Sebastiani i Cordella exposen que és com si el principi d'exclusió de Pauli fos la peça clau que Fermi havia estat esperant per poder elaborar el seu nou mètode i ens vénen a dir que la seva opinió és que Fermi ja tenia el principi d'exclusió d'alguna manera formulat en la seva ment i en el seu mètode de treball, però que per excés de cautela no es va atrevir a formular-lo. Aquesta conjectura també la fan altres autors italians com Rasetti o Segrè en les seves publicacions sobre Fermi, citades al llarg del nostre treball.

Per altra banda, val a destacar el comentari de Rasetti en la introducció dels articles 30 i 31 dels *Collected Papers* de Fermi³⁴, on diu que un temps després de la publicació de la seva estadística, Fermi li va dir a Segrè que la divisió de l'espai de fases en cel·les de volum més petit era un tema que li havia estat ocupant molt intensament els seus pensaments i que

...si Pauli no hagués descobert el principi d'exclusió, ell hagués pogut arribar-hi d'una altra manera a través de la constant de l'entropia.

Cal reconèixer que aquesta nota de Rasetti és un dels punts on recolzar la hipòtesi que defensen alguns autors afirmant que Fermi va quedar molt prop de descobrir per la seva banda el principi d'exclusió, independentment dels treballs de Pauli. Rasetti, com alguns dels altres autors, també afirma que tan aviat com va llegir el treball de Pauli sobre el principi d'exclusió, Fermi se'n va adonar que ja posseïa tots els elements que necessitava per a una teoria del gas ideal completa que satisfés el principi de Nernst en el cas del zero absolut i pogués donar la fórmula de Sackur-Tetrode correcta per a l'entropia absoluta en el límit de baixes densitats i altes temperatures. Rasetti en aquesta revisió també afirma que no sembla que Fermi estigués gaire influenciat per la teoria d'Einstein sobre la

³³Sebastiani i Cordella conjecturen que la lectura de l'article de Pauli va ser al voltant de setembre de 1925. Vegeu la seva argumentació a [Sebastiani and Cordella, 2001] (p. 93)

³⁴[Fermi, 1965]

quantització basada en el treball de Bose, tot i que ell mateix n'assenyala l'analogia entre totes dues. D'això, que va en la línia del que nosaltres pensem, en parlarem a la secció 4.2.3.

Una afirmació similar la fa Pontecorvo qui, segons podem trobar en el treball de Parisi "Fermi's Statistics" publicat dins el llibre sobre Fermi de Bernardini i Bonolis, va afirmar que³⁵:

Fermi havia estat elaborant la idea del seu treball durant un llarg període de temps: potser el que li faltava era el principi d'exclusió de Pauli. Tan aviat com el principi va ser formulat, va enviar el seu article a publicar. Un podria dir en aquest sentit que Fermi estava més aviat disgustat pel fet de no haver estat capaç de formular el principi de Pauli ell mateix, tot i que - com es pot veure pel seu treball - s'hi havia quedat ben a prop.

El nostre punt de vista, no obstant, és diferent. Com s'ha explicat anteriorment, sabem que Fermi durant la seva estada a Leiden va estar en contacte amb Einstein, qui tenia una molt bona relació amb Pauli. També, com hem dit, va passar les vacances d'estiu de 1925 amb Kronig. Durant aquestes vacances podria ser que Fermi hagués estat discutint amb Kronig sobre la idea de Pauli del seu principi d'exclusió (ja hem explicat que Kronig i Pauli tenien un contacte proper durant aquella època, com es veuria corroborat a través de l'anàlisi de la correspondència de Pauli³⁶). En la publicació que conté el recopil·latori de cartes de Pauli³⁷, s'explica com després d'una curta estada a Munich a finals de 1924, on probablement Pauli es va reunir amb Heisenberg i Sommerfeld i hauria pogut haver discutit amb ells la seva idea del principi d'exclusió, Pauli va anar a fer una visita Tübingen durant el gener de 1925. Al mateix temps, Kronig, que llavors era un jove estudiant de la Universitat de Columbia, també va viatjar a Tübingen. Allà es va produir un debat entre Pauli i Kronig sobre "la importància del tipus d'ambigüitat clàssica no identificable de les propietats teòriques quàntiques de l'electró emissor de llum". També s'explica que la carta enviada per Pauli a Landé, on fa el primer relat del principi d'exclusió, va portar a que el mateix dia Kronig descrigués les característiques de l'electró emissor de llum, tan curosament descrit per Pauli. Amb això, es pot afirmar que Kronig era un bon coneixedor de la feina que estava fent Pauli, ja mesos abans de la publicació del principi d'exclusió. Aquest coneixement previ per part de Kronig junt amb la seva amistat íntima amb Fermi podrien explicar perquè Fermi va publicar l'article tant aviat després del moment en que suposadament va llegir la publicació sobre el principi d'exclusió. La hipòtesi seria: ell ja en coneixia la seva formulació preliminar i era un principi sobre el que havia pogut estar reflexionant. A l'espera de la seva maduració, podia haver pensat en totes les implicacions que tindria el principi d'exclusió si Pauli podia acabar mostrant que allò era cert i també com això encaixaria en el seu nou mètode de quantització del gas ideal. Addicionalment, analitzant la correspondència de Pauli d'aquella època trobem una carta a Goudsmit escrita el 13 de gener de 1925³⁸, on Landé explicava com al matí següent de l'arribada de Pauli a Tübingen, aquest va continuar parlant-li sobre el seu principi d'exclusió³⁹. Aquesta missiva mostra com Pauli havia madurat i comentat amb els seus col·legues la idea

³⁵[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 67-74

³⁶La bona relació entre Pauli i Kronig de la que parlen els autors Sebastiani i Cordella, també hem vist que es veuria verificada en les cartes intercanviades entre els dos durant el mes de maig de 1925 i a través de comentaris que Kronig fa a Heisenberg en algunes cartes (com la del setembre de 1925) on cita converses amb Kronig en les que tots dos intercanvien idees sobre la seva feina. Heisenberg també mostra en aquestes cartes que ell a la vegada també manté contacte amb Kronig per la seva banda.

³⁷[Hermann et al., 1979]

³⁸Disponible a AHQP

³⁹Anys més tard, en una carta del 14 de desembre de 1962 a la senyora de Pauli, Franca Pauli, Landé explica que se'n recordava molt de quan Pauli va arribar a Tübingen i que van estar analitzant imatges de les línies espectrals des del punt de vista del seu principi d'exclusió.

del principi d'exclusió abans que aquest veiés la llum en forma de publicació.

Per acabar, voldríem destacar que desafortunadament no se sap més del que nosaltres hem relatat sobre les circumstàncies que van portar a Fermi a fer un dels seus descobriments més importants en la física teòrica. En canvi, hi ha bona constància dels seus descobriments experimentals. Segurament, com apunta Rasetti en la mencionada nota als *Collected papers* de Fermi, la raó de que coneguem bé els resultats experimentals de Fermi és que els seus col·laboradors els anaven seguint dia a dia; en canvi, com a teòric Fermi era molt autosuficient i poques vegades explicava les seves idees i el que li passava pel cap fins que no tenia ben formada una teoria.

4.2.3 Diferències amb els treballs previs d'Einstein

Hi ha bastantes diferències entre la teoria desenvolupada per Fermi i el mètode d'Einstein. Al capítol 2 s'ha explicat amb detall i precisió com una carta de Bose va desbloquejar el camí que va portar a Einstein a formular la teoria del gas ideal quàntic⁴⁰. Tot i que Einstein no era el primer cop que es preocupava pels problemes existents en els intents de quantització del gas ideal i en l'obtenció de la constant absoluta de l'entropia, sinó que hi havia tornat de manera recurrent, veurem que no sembla que Fermi fes ús del camí que Einstein havia obert. Hem vist que Fermi parteix d'alguns dels aspectes descoberts pel seu predecessor, i això ens obliga un cop més a subratllar la rellevància que va tenir per a Fermi la visita a Leiden, que es va produir just quan Einstein estava acabant la seva teoria.

La principal diferència entre ambdós mètodes radica en la clara intenció de Fermi de separar la seva contribució de qualsevol hipòtesi estadística. Les afirmacions de Fermi en aquest sentit no són gaire clares i sembla més aviat que volia apartar les peculiars qüestions estadístiques de les noves partícules. És probable que Ehrenfest assenyalés aquestes peculiaritats a Einstein just quan Fermi era a Leiden. Quan va explicar els pros i els contres de les estadístiques clàssiques i quàntiques als seus articles, Einstein va argumentar magistralment que de la mateixa manera que en la teoria clàssica calia triar entre obtenir magnituds extensives i el principi de Nernst, en les noves estadístiques aquests dos requisits es satisfan alhora. Fermi, al rebutjar com a irrellevant l'addició d'un factor $N!$ ⁴¹, va demostrar que no era conscient d'aquestes reflexions o no volia entrar en aquestes consideracions. Va preferir fer el límit de baixes densitats i identificar la temperatura amb l'ajuda de la distribució de velocitat de Maxwell-Boltzmann. Va argumentar que en el cas d'utilitzar el principi de Boltzmann calia fer hipòtesis sobre la probabilitat dels estats i que ell, per tant, no seguiria aquest camí.

El mètode que va utilitzar en el seu treball anterior sobre "elements idèntics" probablement ens pugui donar una pista per interpretar aquesta estratègia. En aquell treball, va corregir l'entropia mitjançant un factor combinatori (3.9) relacionat amb la permutabilitat de les molècules. En canvi, en la publicació seminal de 1926, Fermi va evitar explícitament aquest procediment. Cal dir que si hagués seguit el camí marcat per Einstein (i Bose) hauria obtingut el mateix resultat, però no hauria pogut afirmar que afegir un factorial de N no canviaria res. És important aturar-nos un moment en aquest punt crucial. Einstein utilitza el principi de Boltzmann però no utilitza l'*Anordnungen* de Fermi, sinó el que ell anomena *Verteilungen*. Com hem vist a la secció 2.2, el que fa Einstein inspirat per Bose és dir que la probabilitat d'un esdeveniment ve donada per la distribució de les partícules entre els diferents estats i, a més, considerar com a equivalents aquells estats on el nombre de cel·les

⁴⁰[Pais, 1982], p. 423

⁴¹Recordem que en la publicació va dir que el resultat no canviava tant si es tenia en compte aquest factor com si no.

amb energia ϵ_s (amb degeneració g_s) i k elements és el mateix. D'aquesta manera un estat queda totalment determinat amb el conjunt de nombres s_k^s , que indica la quantitat de cel·les amb energia ϵ_s que contenen k partícules. Seguint el raonament de Bose, Einstein argumenta com es pot obtenir la permutabilitat d'un estat⁴²:

$$\frac{g_s!}{s_0^s!s_1^s!s_2^s!\dots} \quad (4.35)$$

De manera que amb els lligams habituals sobre l'energia i el número de partícules i , a més, tenint en compte que $\sum_k s_k^s = g_s$, s'arriba a una expressió per a s_k^s que maximitza (4.35). Tot seguit, Einstein calcula el nombre d'ocupació mitjana obtenint un número $\bar{n}_s = \sum_k s_k^s k$ que és una mitjana d'ocupació de totes les cèl·lules amb energia ϵ_s (sent s_k^s el valor més probable).

Fermi, en canvi, obté directament el número d'ocupació més probable sense haver de considerar com equiprobables dos estats amb la mateixa energia i mateix nombre de partícules. Com ja s'ha comentat, pensem que no ha utilitzat el “descobriment” que introdueix la contribució de Bose, com sí que va fer Einstein.

Si Fermi hagués procedit amb el mètode d'Einstein, l'expressió que hagués hagut de maximitzar seria:

$$\frac{g_s!}{s_0^s!s_1^s!} \quad (4.36)$$

on hi ha només dos termes al denominador enlloc de termes infinits com en (4.35).

Per altra banda, si Einstein hagués seguit el mètode de Fermi, l'expressió que hagués hagut de maximitzar hauria estat

$$\frac{g_s!}{n_s!(g_s - n_s)!} \quad (4.37)$$

ja que en el problema plantejat per Fermi s'havien de distribuir n_s partícules entre g_s estats d'energia ϵ_s :

$$\frac{(g_s + n_s - 1)!}{(g_s - 1)!n_s!} \quad (4.38)$$

La diferència entre els dos mètodes es deu bàsicament a que Einstein considera estats equiprobables i Fermi no. És remarcable el fet que Einstein utilitza la fórmula (4.38) en la seva segona publicació sobre el gas ideal, precisament per aclarir la divergència de les noves estadístiques amb la de Boltzmann⁴³.

En resum, podem dir que Einstein utilitza les fórmules (4.37) i (4.38) per a mostrar les diferències de la seva nova estadística amb la que té el punt de vista corpuscular. A partir de les explicacions i desenvolupaments fets per Einstein, queda clar que afegir un factor $N!$ a la fórmula (4.38), com va proposar Fermi, canviaria el resultat obtingut si calculem l'entropia a partir d'aquesta expressió. I el mateix passa amb l'expressió (4.37). Des del nostre punt de vista, això demostra una vegada més que Fermi o bé no coneixia aquests treballs molt bé, o simplement no volia seguir el mètode d'Einstein per algun motiu que desconexem i que no explica. En la mateixa línia, recordem que Einstein, sens dubte gràcies a les observacions d'Ehrenfest i els seus propis esforços en els anys (dècades) anteriors,

⁴²És remarcable notar que no estem fent servir la notació original que fa servir Einstein en la seva publicació.

⁴³[Einstein, 1925b], p. 6

tenia un coneixement profund de les implicacions de la nova teoria i va intentar relacionar-la amb la seva ara famosa proposta de la doble naturalesa de la matèria i la radiació de 1909, de la que n'hem fet un petit esbós al capítol 2⁴⁴. Fermi sembla ignorar tot això o, al menys, no ho té en compte en els seus treballs.

En aquest sentit, és revelador comparar el paper del teorema del Virial en ambdues contribucions. Aquest teorema va ser formulat per Rudolf Clausius per establir una analogia entre sistemes mecànics i tèrmics i la seva aplicació als gasos ideals implica una interpretació cinètica de la pressió. Einstein només va afirmar i subratllar que el resultat obtingut coincidia amb el que es podia deduir del teorema. Fermi, en canvi, hem vist que el va utilitzar per obtenir l'equació d'estat. Einstein va obtenir l'entropia i a partir d'aquí va obtenir les propietats termodinàmiques; Fermi, en canvi, una vegada havia calculat l'energia cinètica va utilitzar el teorema del Virial per obtenir l'equació d'estat i va calcular l'entropia a partir de la seva definició termodinàmica (4.30). Cal assenyalar que, a partir d'aquest resultat, hauria pogut obtenir la pressió sense recórrer al teorema del Virial, com havia fet Einstein. En recórrer al teorema del Virial, però, Fermi manté la concepció clàssica del gas (tot i que el gas de Fermi presenta una pressió tan gran que, en cap cas, podria estar justificada pels impactes contra les parets del contenidor).

Per acabar, cal mencionar l'elecció d'un potencial harmònic per part de Fermi. Aquesta és sens dubte la característica més desconcertant i el que més contrasta entre els plantejaments de Fermi i d'Einstein. Fermi deixa molt clar que la raó per la qual va fer ús d'aquest potencial és perquè vol poder justificar la quantització basada en les regles de quantització de Sommerfeld i poder convertir el gas en un sistema amb moviments quasi-periòdics. Això posa de manifest el seu interès en els àtoms multieletrònics per davant dels gasos ideals. Per la seva banda, els anys que Einstein havia estat investigant els quanta d'energia i, especialment, l'efecte que va tenir sobre ell la brillant idea de Bose, li van permetre no haver de justificar la quantització del gas ideal amb la periodicitat o quasi-periodicitat dels seus moviments. Sens dubte, Einstein era conscient que al 1924 estava clar que les regles de quantització deixaven molt que desitjar, per no dir que s'havien demostrat invàlides⁴⁵.

En resum, es pot concloure que la contribució de Fermi no pot comparar-se amb la d'Einstein. Fermi va evitar tots els aspectes problemàtics i intrigants de les noves estadístiques i gairebé no va desenvolupar cap comentari sobre les propietats desconcertants del gas quàntic.

4.2.4 Quins eren els objectius de Fermi?

Després d'haver analitzat les possibles influències que havia rebut Fermi i els seus coneixements previs, ens fem la mateixa pregunta que ja s'han plantejat altres autors: en què estava pensant Fermi quan fa que les seves partícules del gas es comportin com electrons? En realitat, els gasos degenerats no es troben a la naturalesa. De vegades un gas, abans d'esdevenir líquid, pot suposar-se degenerat⁴⁶. Lamentablement, l'estat líquid s'assoleix massa ràpid i el règim degenerat no s'observa. També ens preguntem, què pretenia trobar Fermi quan desenvolupa el mètode que el porta a la seva nova estadística? En aquell moment, després dels treballs de Bose i Einstein, el mètode per a la quantització d'un gas ideal estava resolt. Res apunta a que Fermi volgués fer una cosa diferent

⁴⁴Més detall a [Duncan and Janssen, 2019], p. 117

⁴⁵[Duncan and Janssen, 2019], p. 300

⁴⁶Un cop més, degenerat aquí significa que té un comportament que s'allunya del que presenta un gas ideal.

a la que ja havia fet Einstein el 1924 a partir del treball de Bose (com el mateix Fermi remarca en la introducció de la versió alemanya del seu propi article del 1926). Avui dia es que considera l'estadística de Bose-Einstein i la de Fermi-Dirac no són la mateixa i, de fet, gràcies a la feina de Dirac, les partícules es classificaran posteriorment en *fermions* si compleixen l'estadística de Fermi-Dirac i en *bosons* si compleixen l'estadística de Bose-Einstein; però això no era conegut per Fermi al 1926. Per tant, ens preguntem per què Fermi va dedicar temps i esforços en resoldre un problema, que ja estava resolt, per una via diferent a la ja existent? Després d'haver aprofundit en el treball i la vida de Fermi, pensem que la seva motivació segurament va ser la voluntat de resoldre el problema de l'àtom d'heli.

La segona pregunta que volem respondre ara és: volia Fermi crear una estadística quàntica específica per al tractament de partícules indistingibles? Era aquesta la seva intenció amb el seu treball de 1926? La resposta a la que arribem després de la investigació duta a terme és que no. La hipòtesi que defensarem a continuació és que Fermi no era conscient que estava creant una nova estadística per a partícules indistingibles. Els arguments a favor d'aquesta hipòtesi són els següents:

1. Fermi fa un ús indiscriminat de les paraules “idèntiques” i “no distingibles”. Ell utilitza aquestes paraules com a sinònims, sense tindre en compte els matisos que avui dia sabem que infereix la física quàntica al terme “indistingibles”. Podríem dir que Fermi parla de partícules indistingibles no en el sentit quàntic, sinó en el sentit clàssic del terme.
2. En el resum inicial de la versió en alemany de la publicació de 1926, Fermi remarca la importància de trobar un mètode per a la quantització del gas ideal que sigui tan independent de l'estadística del gas com sigui possible. Estableix que aquest és el punt central del treball i Fermi no menciona la indistingibilitat de les partícules en aquest resum inicial. Al cos de la publicació, també es refereix a partícules idèntiques i indistingibles de manera indiscriminada.
3. En la nota al peu del mateix article en alemany de 1926, Fermi es referix al treball d'Einstein de 1925 sobre la teoria quàntica del gas ideal. L'afirmació a la nota al peu és completament contradictòria respecte a la reflexió que fa al resum inicial de l'article i que hem vist en el punt anterior: al resum inicial Fermi defensa que el seu objectiu principal és trobar un mètode per a la quantització del gas ideal, que no tingui en compte l'estadística del gas. En canvi, a la nota a peu de pàgina, defensa que està procedint de la mateixa manera que ho va fer Einstein, en el sentit que es considera que les partícules no són estadísticament independents. És a dir, en aquesta nota al peu ens està dient que el mètode té en compte quina és l'estadística del gas i, per tant, no és independent d'ella com s'havia dit en el resum de la mateixa publicació.
4. Com hem vist, a la cinquena pàgina de la versió en alemany de l'article de 1926, discutint sobre el nombre W de possibles configuracions per a les N molècules, Fermi literalment ens diu: “Dues d'aquestes configuracions s'han de considerar idèntiques si els llocs ocupats per les molècules són els mateixos; per tant, dues configuracions que difereixen únicament en una permutació entre les molècules en les seves posicions, han de ser considerades com una única configuració. Si consideréssim que aquestes dues configuracions són diferents, hauríem de multiplicar W per la constant $N!$; tot i que podem veure fàcilment que això no tindria cap influència en el resultat final. Aquest punt el considerem la confirmació final de la hipòtesi sobre la no intencionalitat de Fermi a l'hora de construir una estadística quàntica específica per a les partícules indistingibles: com ja hem mencionat, a Fermi no li importa si les partícules són indistingibles o no, perquè tant en un cas com en l'altre, siguin les partícules indistingibles o no, l'única diferència és la necessitat d'afegir un factor $N!$ que acaba desapareixent i el resultat final dels càlculs, tal com els fa ell, serà el mateix.

Part III

El naixement de l'estadística quàntica en la mecànica quàntica: els treballs de Heisenberg i Dirac

Capítol 5

Introducció

Per tal de poder entendre bé el contingut i les implicacions de les publicacions de Heisenberg i Dirac que ens interessin en la nostra investigació, que són aquelles en les que tracten el sistema de partícules idèntiques i que juguen algun paper en el naixement i formulació de les estadístiques quàntiques¹, en aquest capítol que és una introducció a la part III de la nostra investigació, escrivim un breu resum de quina va ser la trajectòria que van seguir Heisenberg i Dirac. Les seccions d'aquest capítol introductori a la part III són útils per entendre la notació que faran servir tant Heisenberg com Dirac, així com per tenir coneixement de quin és el context que envolta la construcció dels nous formalismes que van desenvolupar al 1926.

5.1 La trajectòria de Heisenberg

Werner Heisenberg² va ser un destacat físic alemany conegut, entre altres coses, per les seves contribucions fonamentals a la mecànica quàntica l'any 1925 i per formular el principi d'incertesa al 1927. Va néixer el 5 de desembre de 1901 a Würzburg, Alemanya, en una família acadèmica. Durant els seus anys formatius, Heisenberg va mostrar un gran interès i talent en matemàtiques i ciències. Això el va portar a estudiar física a la Universitat de Munich, on va finalitzar els seus estudis de doctorat sota la supervisió d'Arnold Sommerfeld a l'any 1923, amb una tesi sobre la teoria de la turbulència en els fluids.

Heisenberg va visitar Göttingen per primera vegada a l'estiu de 1922 per assistir a la conferència de Bohr coneguda com "*Bohr-Festspiele*"³ i durant l'hivern 1922-1923 va fer una estada allà per col·laborar amb Born. A l'estiu de 1923 va tornar a Munich per acabar d'escriure la seva tesi i va ser a l'octubre d'aquell any quan va començar a treballar com assistent de Born a Göttingen, substituint a Pauli. Al 1926, finalment, va ocupar una plaça a l'Institut Bohr de Copenhaguen per substituir a Kramers (que havia estat col·laborant estretament amb de Bohr des del 1916)⁴ quan aquest va marxar per ocupar una plaça de professor en física a la Universitat d'Utrecht. D'aquesta manera, Heisenberg va portar cap a Copenhaguen part dels mètodes dels físics teòrics de Göttingen. En el seu nou rol, va haver d'assumir moltes de les tasques que portava a terme Kramers i una d'elles va ser

¹[Heisenberg, 1926a] i [Dirac, 1926a].

²Els detalls biogràfics de la vida Heisenberg els hem extret de la biografia escrita per David Cassidy [Cassidy, 1992] i del llibre autobiogràfic escrit per Heisenberg [Heisenberg, 1972].

³[Van der Waerden, 1967], p. 19

⁴[Cassidy, 1992], p. 217

impartir classes i conferències a joves físics que visitaven l'Institut. D'aquesta manera, Copenhaguen va esdevenir un dels llocs on es va portar a terme la recerca més activa en el camp de la mecànica matricial. Al 1927, Heisenberg va tornar a Alemanya com a professor de física teòrica a la Universitat de Leipzig. Durant aquest període, va continuar desenvolupant i refinant la seva formulació de la mecànica quàntica, així com el seu treball en teoria matricial, contribuint significativament al creixement i desenvolupament de la física teòrica a Alemanya. Després de la primera formulació rigorosa de la mecànica quàntica, per la qual cosa va rebre el premi Nobel al 1933⁵, Heisenberg va formular el seu famós principi d'incertesa al febrer de 1927⁶. Aquest famós principi estableix que és impossible conèixer simultàniament amb precisió la posició i el moment d'una partícula subatòmica, la qual cosa marcaria un canvi radical en la comprensió de la física fonamental.

A pesar de les moltes contribucions de Heisenberg a la física, en aquesta investigació ens volem centrar en aquelles relacionades amb les estadístiques quàntiques. Al 1925 i 1926 hi ha una sèrie de treballs previs que considerem que estan directament relacionades amb els posterior treballs de Heisenberg de 1926 i 1927. Aquestes publicacions que hem considerat antecedents són el treball de Max Born i Pasqual Jordan del 1925⁷ i la publicació dels dos autors amb Heisenberg del mateix any⁸, on s'assenten les bases de la mecànica matricial. A més, veiem també com un antecedent directe l'article de Heisenberg de 1925 on reinterpreta les relacions cinemàtiques i mecàniques en el marc de la teoria quàntica i desenvolupa la primera formulació de la mecànica quàntica⁹; així com el d'ell amb Jordan del 1926 sobre l'efecte Zeeman¹⁰, on s'integra per primer cop el principi d'exclusió en el nou context de la mecànica matricial. Els analitzem tots quatre a les seccions que venen a continuació.

5.1.1 La reinterpretació quàntica de Heisenberg

Després d'una estada a Heligoland a principis d'estiu del 1925¹¹, Heisenberg va escriure un article que s'inclou entre els articles fundacionals de la mecànica quàntica. L'article, que rebé el títol "Reinterpretació teoricoquàntica de les relacions cinemàtiques i mecàniques"¹² es va publicar a la revista *Zeitschrift für Physik* al juliol del 1925. Per comoditat i per abreviar ens referirem a aquest article com *Umdeutung* (pel seu títol en alemany), ja que també és conegut així en la literatura.

Pensem que és excel·lent la descripció que fa David Cassidy sobre aquesta publicació, tenint en compte que es tracta de la primera formulació de la mecànica quàntica i la gran transcendència que ha tingut en la història de la física del segle XX:

*In the September 1925 [...] Heisenberg published a 15-page paper with the harmless-sounding title, 'On the Quantum-theoretical Reinterpretation of Kinematic and Mechanical Relations'. The paper was far from harmless.*¹³

⁵[Cassidy, 1992], p. 220

⁶[Heisenberg, 1927b]

⁷[Born and Jordan, 1925]

⁸[Born et al., 1926]

⁹[Heisenberg, 1925b]

¹⁰[Heisenberg and Jordan, 1926]

¹¹En aquell moment, Heligoland era el lloc on Sommerfeld organitzava un seminari en física teòrica i sembla que Heisenberg va marxar allà uns dies per recuperar-se d'una forta febrada (vegeu [Van der Waerden, 1967], p. 25).

¹²[Heisenberg, 1925b]

¹³[Cassidy, 1992], p. 134

En aquest article, Heisenberg intenta “establir una mecànica quàntica teòrica, anàloga a la mecànica clàssica, però en la qual només es produeixin relacions entre quantitats observables”. Després d’establir algunes d’aquestes relacions noves voldrà aplicar-les al tractament dels problemes, puntualitzant que es limitarà a tractar problemes que impliquen només un sol grau de llibertat. L’objectiu principal de la publicació és, doncs, construir una teoria que estigui basada completament en quantitats observables, com les freqüències i amplituds de la radiació emesa i absorbida i la clau estaria en que se n’adona que les freqüències observades es podien expressar en termes de la suma d’amplituds i freqüències d’oscil·ladors virtuals imaginaris. La motivació per fer això l’explica Heisenberg en la introducció a l’article, quan diu que¹⁴:

La condició de freqüència d’Einstein-Bohr (que és vàlida en tots els casos) ja representa una desviació completa de la mecànica clàssica, o més bé (des del punt de vista de la teoria ondulatoria) de la cinemàtica subjacent a aquesta mecànica, que inclús per als problemes més simples de la teoria quàntica la validesa de la mecànica no es pot sostenir.

En aquest paràgraf, la frase “des del punt de vista de la teoria ondulatoria” segons Heisenberg es referia a la teoria ondulatoria de la llum o a les ones de De Broglie¹⁵:

He volgut dir amb certesa la teoria ondulatoria de la llum i expressar que aquestes ones de llum han de ser generades per una font de radiació que tingui la freqüència correcta i no, per exemple, la freqüència dels electrons en les òrbites de Bohr de l’àtom. Aquest punt ja m’havia agitat durant molt de temps (vegeu la meua conversa amb Bohr al Festival de Bohr de 1922 a Göttingen) i havia confiat en la teoria ondulatoria de la llum al menys fins al punt de que em vaig dir a mi mateix: llavors, quelcom en l’àtom té a veure amb aquest freqüència correcta d’oscil·lació i això ha de significar que un ha d’introduir alguna cinemàtica estranya per a l’electró, que produeix aquesta freqüència mitjançant la combinació de dos estat estacionaris.

Per fer un avançament a un dels resultats de la nostra investigació, veurem que aquesta idea sobre una “freqüència d’oscil·lació correcta” serà important en la construcció de la nova teoria mecànica de Heisenberg per a l’àtom i que el portarà a construir el comportament del sistema formats per partícules idèntiques al voltant d’una ressonància. Aquesta ressonància, des del punt de vista de Heisenberg, explica la degeneració energètica deguda a que el sistema macroscòpic resulta invariant sota una permutació de les partícules en aquests casos. Segons van der Waerden¹⁶, aquesta idea serà també el motiu pel que a partir d’aquell moment, per a tractar un problema d’aquest tipus sempre es substituïa l’àtom per un conjunt d’“oscil·ladors virtuals” (per exemple, Bohr, Kramers, Slater o Born entre d’altres.)

Heisenberg és crític amb les regles de la teoria quàntica per calcular quantitats observables en el rang atòmic (com per exemple l’energia en l’àtom d’hidrogen), ja que utilitzen relacions entre quantitats que no són, en principi, observables (com ara la posició i el període revolució de l’electró). Per a Heisenberg, i d’acord amb els físics teòrics de les escoles de Göttinguen i Copenhaguen¹⁷, aquestes

¹⁴[Heisenberg, 1925b], p. 880

¹⁵[Van der Waerden, 1967], p. 28, citant una carta que Heisenberg li va enviar a ell mateix a l’octubre de 1963.

¹⁶[Van der Waerden, 1967], p. 29

¹⁷[Van der Waerden, 1967], p. 28

regles no tenen una fonamentació física evident i, a més, ni tan sols són internament consistents ni aplicables a una àmplia gamma de problemes de la teoria quàntica sinó que només han servit per a tractar l'àtom d'hidrogen i l'efecte Stark. Aquestes regles formals no serveixen per tractar els problemes de camps elèctrics i magnètics "creuats" o la reacció dels àtoms sotmesos a camps que varien periòdicament i fallen completament al intentar estendre-les per tractar quànticament els àtoms que contenen més d'un electró. En paraules de Heisenberg:

...inclús en el cas dels problemes més simples de la teoria quàntica, no es pot considerar que la mecànica clàssica sigui vàlida.

En la primera secció de la publicació es tracten els aspectes relacionats amb la cinemàtica. Heisenberg assumeix que l'equació del moviment d'un electró

$$\ddot{x} + f(x) = 0 \quad (5.1)$$

seguirà sent vàlida en el marc de la nova mecànica, tot i que s'ha de rebutjar la idea d'una quantitat x com la representació de la posició de l'electró en funció del temps. Llavors la qüestió principal és: quin tipus de quantitats han de substituir la x en el marc de la teoria quàntica. El moviment de l'electró és pot donar en clàssica mitjançant una expansió de Fourier i és molt fàcil calcular les aproximacions d'ordre superior i s'espera que passi el mateix en el cas de la quàntica. La pregunta que es fa Heisenberg és: si enlloc de la quantitat clàssica $x(t)$ tenim una quantitat teoricoquàntica, què apareixerà en el lloc de $x(t)^2$?

Si considerem ara la quantitat $x(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}_{\alpha} e^{i\omega_{\alpha} t}$ en teoria clàssica i volem representar-la en termes del coeficient $\mathfrak{U}_{\alpha}$ i la freqüència, que depenen ara del nombre quàntic n , els coeficients de la sèries de Fourier s'escriurien com

$$\mathfrak{U}_{\alpha}(n) e^{i\omega(n)\alpha t}$$

Però Heisenberg substitueix aquests termes de la sèrie de Fourier per un nou tipus de termes que corresponen a les transicions de n a $n - \alpha$:

$$\mathfrak{U}(n, n - \alpha) e^{i\omega(n, n - \alpha) t}$$

sent $\omega(n, n - \alpha)$ igual a 2π vegades la freqüència de la llum emesa en la transició ($n \rightarrow n - \alpha$), de manera que¹⁸

$$x(n, t) = \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}_{\alpha}(n) e^{i\omega(n)\alpha t} \quad (5.2)$$

Tenint en compte tot això, la quantitat $x(t)^2$, en la teoria clàssica seria:

$$x(t)^2 = \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{B}_{\beta}(n) e^{i\omega(n)\beta t} \quad (5.3)$$

on

$$\mathfrak{B}_{\beta}(n) e^{i\omega(n)\beta t} = \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}_{\alpha} \mathfrak{U}_{\beta - \alpha} e^{i\omega(n)(\alpha + \beta - \alpha)t} \quad (5.4)$$

¹⁸Heisenberg mostra que totes les expressions que es poden escriure com una suma o una integral depenent si el moviment és periòdic o no. Per simplificar, reproduïm aquí només les expressions amb el sumatori.

En quàntica, Heisenberg substitueix (5.4) per

$$\mathfrak{B}(n, n - \beta) e^{i\omega(n, n - \beta)t} = \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}(n, n - \alpha) \mathfrak{U}(n - \alpha, n - \beta) e^{i\omega(n, n - \beta)t} \quad (5.5)$$

i aquestes expressions haurien de ser suficient per a expressar la interacció dels electrons en un àtom en termes de les amplituds característiques dels electrons. Amb paraules de Heisenberg, aquest tipus de combinació és una conseqüència “quasi necessària” de les regles de combinació de freqüències que veurem a continuació.

Malgrat que en la teoria quàntica no es pot assignar a l'electró una posició com a funció del temps, mitjançant quantitats observables sí que se li pot atribuir l'emissió de radiació. Per tal de caracteritzar aquesta radiació es necessari identificar les freqüències. En la teoria clàssica, tenint en compte les variables acció-angle ($J = nh$ on J és una de les constants canòniques)¹⁹, les freqüències s'escriuen de la forma

$$\nu(n, \alpha) = \alpha \nu(n) = \alpha \frac{1}{h} \frac{dW}{dn}$$

i en teoria quàntica aquestes funcions Heisenberg les escriu com

$$\nu(n, n - \alpha) = \frac{1}{h} W(n) - W(n - \alpha).$$

A partir d'això, les relacions de combinació que escriu Heisenberg són les següents²⁰:

$$\begin{aligned} &\text{Clàssica:} \\ &\nu(n, \alpha) + \nu(n, \beta) = \nu(n, \alpha + \beta) \\ &\text{Teoricoquàntica:} \\ &\nu(n, n - \alpha) + \nu(n - \alpha, n - \alpha - \beta) = \nu(n, n - \alpha - \beta) \\ &\quad \text{o bé} \\ &\nu(n - \beta, n - \alpha - \beta) + \nu(n, n - \beta) = \nu(n, n - \alpha - \beta) \end{aligned}$$

Per tal de caracteritzar la radiació, a més de les freqüències també es necessiten les amplituds, que es poden tractar com a vectors complexos dels quals ens interessa la part real:

$$\begin{aligned} &\text{Clàssica:} \\ &Re[\mathfrak{U}_\alpha(n) e^{i\omega(n)\alpha t}] \\ &\text{Teoricoquàntica:} \\ &Re[\mathfrak{U}(n, n - \alpha) e^{i\omega(n, n - \alpha)t}] \end{aligned}$$

Semblaria que la fase en $\mathfrak{U}$ de l'expressió anterior està desproveïda de significat físic, ja que en general les freqüències no són commensurables amb els seus harmònics. No obstant, en la teoria quàntica la fase té un significat i és el mateix que el que té en la teoria clàssica.

Per altra banda, serà important veure en el cas que es consideren dues quantitats diferents $x(t), y(t)$ què passa amb el producte $x(t)y(t)$. Si $x(t)$ està caracteritzada per $\mathfrak{U}$ i $y(t)$ per $\mathfrak{B}$, aquest producte s'expressarà de la següent manera:

¹⁹Més informació sobre aquestes variables a l'annex E.

²⁰Veurem al capítol 7 que són les que fa servir Dirac al seu article de l'octubre de 1926 [Dirac, 1926a].

$$\begin{aligned} &\text{Clàssica:} \\ \mathfrak{T}_\beta(n) &= \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}_\alpha(n) \mathfrak{B}_{\beta-\alpha}(n) \\ &\text{Teoricoquàntica:} \\ \mathfrak{T}(n, n-\beta) &= \sum_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{U}(n, n-\alpha) \mathfrak{B}(n-\alpha, n-\beta) \end{aligned}$$

D'aquí es veu que mentre que en clàssica sempre s'obté el mateix resultat al calcular $x(t)y(t)$ que al calcular $y(t)x(t)$, això no és així al operar amb quantitats quàntiques. De la mateixa manera, si estem interessats en productes de la forma $v(t)\dot{v}(t)$, en quàntica el producte $v\dot{v}$ s'ha de substituir per $\frac{1}{2}(v\dot{v} + \dot{v}v)$. Aquesta pèrdua de la propietat commutativa del producte de dues funcions, veurem que té implicacions importants en la interpretació física de la teoria.

A continuació, Heisenberg tracta les qüestions relacionades amb la dinàmica. Voldrà resoldre el problema dinàmic per determinar $\mathfrak{U}, v, W$ a partir de les forces del sistema.

En clàssica aquest problema es resolvia amb dos passos, el primer pas consistia en la integració de l'equació del moviment (5.1) i el segon pas en la determinació de les constants del moviment periòdic, a través de resoldre

$$\oint p dq = \oint m \dot{x} dx = J (= nh) \quad (5.6)$$

En quàntica es podria pensar que només cal agafar l'expressió (5.1) i substituir-ne les quantitats que hi apareixen pels seus equivalents teoricoquàntics, però hem vist que en la teoria quàntica no és possible definir una quantitat directament anàloga a $x(n, t)$. Llavors, tal i com apunta Heisenberg, només podrem obtenir una solució quàntica de l'equació del moviment en els casos de problemes simples.

Al substituir x per la nova expressió que s'ha obtingut, l'equació (5.6) esdevé

$$\oint m \dot{x} dx = \oint m \dot{x}^2 dt = 2\pi m \sum_{-\infty}^{\infty} |a_\alpha(n)|^2 \alpha^2 \omega_n. \quad (5.7)$$

De les regles de quantització de Sommerfeld, en la teoria antiga s'obtindria que aquesta integral de fase hauria de ser igual a nh , però aquesta regla no es pot introduir de manera natural en els càlculs dinàmics. Per a Heisenberg, té més sentit derivar-ho a partir de les variables acció-angle, ja que llavors com que J ha de ser un múltiple de h , es té que

$$\frac{d}{dn}(nh) = \frac{d}{dn} \oint m \dot{x}^2 dt \rightarrow h = 2\pi m \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dn} (\alpha \omega_n |a_\alpha|^2) \quad (5.8)$$

que determina la a només dins d'una constant i a la pràctica aquesta indeterminació ha donat lloc a dificultats a causa de l'aparició de nombres quàntics semi-integrals. Heisenberg substitueix aquesta fórmula per una altra i que és coneguda com condició quàntica de Heisenberg²¹:

$$h = 4\pi m \sum_0^{\infty} [|a(n, n+\alpha)|^2 \omega(n, n+\alpha) - |a(n, n-\alpha)|^2 \omega(n, n-\alpha)]. \quad (5.9)$$

Degut a que l'electró en l'estat fonamental ($n = n_0$) no hauria d'emetre radiació, tindríem que $a(n_0, n_0 - \alpha) = 0$ per a tots els casos en que $\alpha > 0$. Amb això podem esperar que la qüestió de la

²¹[Van der Waerden, 1967], p. 35

quantificació semientera o entera no aparegui en aquesta mecànica matricial basada únicament en relacions entre quantitats observables.

La primera conclusió que extreu Heisenberg en aquest treball és que amb les equacions (5.1) i (5.8), si són solubles, es poden obtenir tant els valors de l'energia i les freqüències com les probabilitats quàntiques de transició. No obstant això, les solucions matemàtiques d'aquestes equacions només es poden calcular per als casos més simples. L'opinió de Heisenberg és que les equacions (5.1) i (5.8) serien una solució satisfactòria del problema dinàmic si es pogués demostrar que aquesta solució està d'acord amb les relacions quàntiques que es coneixen fins aquell moment (per exemple, s'hauria de poder establir que la introducció de pertorbacions petites porta a termes addicionals de l'energia del tipus dels que van trobar Kramers i Born, però no del tipus dels que preveu la teoria clàssica).

Heisenberg és conscient que la investigació que ha portat a terme, encara no dona la solució a tots els problemes, faltaria investigar:

...si l'equació (5.1) de la forma teoricoquàntica actual donaria lloc, en general, a una integral per a l'energia $\frac{1}{2}m\dot{x}^2 + U(x) = \text{const.}$, i si l'energia derivada d'aquesta forma satisfà la condició $\Delta W = h\nu$ en analogia amb la condició clàssica $\nu = \frac{\partial W}{\partial J}$.

Segons Heisenberg, la resposta general a aquestes qüestions podria elucidar les connexions intrínseques amb les investigacions prèvies i construir el camí cap a una teoria quàntica sòlida basada només en quantitats observables. En aquell moment, no obstant, només es poden respondre en casos molt especials excepte pel que fa a la connexió general entre la fórmula de dispersió de Kramers i les equacions (5.1) i (5.8). A continuació, per acabar la secció, Heisenberg mostra quina és aquesta connexió general de les equacions que ha trobat amb la fórmula de dispersió de Kramers.

El següent pas de la investigació és l'aplicació del mètode descrit a les seccions 1 i 2 al cas concret d'un oscil·lador anharmonic. A la secció 3, per a un oscil·lador del tipus $\ddot{x} + \omega_0^2 x + \lambda x^2 = 0$, troba la solució escrita en termes quàntics. No reproduïm aquí els càlculs fets per Heisenberg a l'article ja que són molt laboriosos i no aporten valor a la investigació que estem portant a terme en aquesta tesi.

Només remarcarem que el resultat al que arriba per a l'energia W , és coincident amb el que obté aplicant el mètode de Kramers i Born per a una pertorbació del tipus $\frac{1}{4}m\lambda x^4$ sobre l'oscil·lador harmònic:

$$\omega(n, n-1) = \frac{2\pi}{h}[W(n) - W(n-1)] \quad (5.10)$$

Aquest resultat és la prova suficient per a Heisenberg de que la formulació quàntica que està exposant en aquesta publicació és correcta i dona per demostrada la validesa de la seva teoria.

Per acabar l'article, es fixarà ara en el cas d'un rotor, posant atenció a les expressions donades per (5.5) en el cas de les fórmules per a les intensitats de l'efecte Zeeman. Senyala que l'energia que obté torna a satisfer la condició de Kramers i Born (5.10). El rotor el representa un electró que gira al voltant d'un nucli a una distància a d'aquest. Tant en el cas clàssic com en el quàntic, la solució de l'equació del moviment dona com a resultat que l'electró descriu un pla girant amb velocitat ω . La condició quàntica, trobada a partir de (5.6) i (5.8) serà

$$h = \frac{d}{dn}(2\pi m a^2 \omega) \quad (5.11)$$

d'on $\omega(n, n-1) = \frac{h(n + \text{const})}{2\pi m a^2}$ i com que la radiació ha de ser 0 a l'estat fonamental

$$\omega(n, n-1) = \frac{hn}{2\pi m a^2} \quad (5.12)$$

L'energia $W = \frac{1}{2}mv^2$ a partir de (5.5) ara és

$$W = \frac{m}{2}a^2 \frac{\omega^2(n, n-1) + \omega^2(n+1, n)}{2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2}\right) \quad (5.13)$$

que apunta que torna a satisfer la condició de Kramers i Born (5.10). També menciona que si s'apliquen les consideracions anteriors al cas de la fórmula per a la intensitat del multiplet, el resultat concorda amb les equacions (5.5) i (5.8). Per a Heisenberg això es pot considerar una prova de la validesa de l'equació cinemàtica (5.5).

A l'últim paràgraf de l'article Heisenberg deixa clar que aquest article només és la primera part d'una investigació que ha de ser més extensa²²:

Si un mètode per determinar dades teòriques quàntiques mitjançant relacions entre quantitats observables, com el proposat aquí, pot ser considerat satisfactori en principi, o si aquest mètode, després de tot, representa un enfocament massa rudimentari pel problema físic de construir una mecànica quàntica teòrica, un problema evidentment molt complex en aquest moment, només es pot decidir mitjançant una investigació matemàtica més intensiva del mètode que ha estat emprat de manera molt superficial aquí.

5.1.2 Els treballs amb Born i Jordan

Després de la publicació on establia els mecanismes matemàtics que havien de regir la nova teoria quàntica, Heisenberg va seguir treballant en la formulació de la nova teoria quàntica. La culminació d'aquesta recerca l'assolirà amb la publicació conjunta amb Born i Jordan²³ i un article posterior amb Jordan on comproven que la mecànica matricial explica l'efecte Zeeman anòmal²⁴, però abans d'arribar aquí convé que parlem del treball previ en aquest camp que Born i Jordan ja havien iniciat²⁵, com veurem a continuació.

Durant l'absència de Heisenberg (que havia marxat a Anglaterra per donar una conferència a Cambridge i, posteriorment, fer una estada d'uns mesos a Copenhaguen), a Göttingen Born i el seu assistent Jordan van publicar un treball conjunt que rebé per títol "Sobre la mecànica quàntica". Es va enviar a la revista *Zeitschrift für Physik* el 27 de setembre de 1925 i va veure la llum un mes més tard, el 28 de novembre. Duncan i Janssen²⁶ resumeixen de la següent manera aquesta contribució de Born i Jordan: el treball consistia en reiterar, sense alterar-ne el contingut físic ni una mica, els principis ja expressats per Heisenberg a l'*Umdeutung* però ara amb llenguatge matricial, de la següent manera:

1) La coordenada i moment d'una partícula que es mou en una dimensió, expressats com una funció real del temps en la teoria clàssica, s'han de representar en la mecànica quàntica com una matriu, sent els elements d'aquesta matriu funcions complexes del temps. A més, l'equació clàssica

²²[Heisenberg, 1925b], p. 893

²³[Born et al., 1926]

²⁴[Heisenberg and Jordan, 1926]

²⁵[Born and Jordan, 1925]

²⁶[Duncan and Janssen, 2023], p. 44

del moviment de la partícula (i aquesta és l'essència principal de l'*Umdeutung*), que dona la taxa de canvi del moment com una funció de la coordenada (a través de l'energia potencial), romandrà formalment vàlida si es substitueix en les funcions de la coordenada i del moment per les seves formes matricials.

2) La teoria introdueix el quàntum d'acció de Planck exigint que la diferència entre les matrius de coordenada i moment, multiplicades en ordre oposat (el "commutador"), sigui igual a $h/2\pi i$ la matriu identitat (que té el número 1 als elements diagonals i 0 a la resta)²⁷.

En la introducció de l'article, Born i Jordan escriuen que Heisenberg recentment ha publicat una teoria que sembla assentar el formalisme d'una nova mecànica i una nova cinemàtica d'acord amb els requeriments bàsics de la teoria quàntica. Afegeixen que²⁸

sembla que té una considerable importància potencial [...] Els raonaments físics que han portat a Heisenberg a aquests desenvolupaments estan tan ben descrits per ell que qualsevol comentari addicional seria superflu. Però, com ell mateix diu, pel que fa a l'aspecte formal, els aspectes matemàtics de la seva aproximació està en l'estat inicial. [...] ara nosaltres voldrem (després que les seves investigacions hagin acabat) clarificar matemàticament el contingut formal de la seva aproximació i presentar alguns resultats aquí.

Abans de marxar cap a Anglaterra, Heisenberg havia entregat el manuscrit de l'*Umdeutung* a Born en algun moment de la tercera setmana de juliol, abans de marxar cap a Leiden, dient-li que l'enviaria a publicar si l'opinió de Born era favorable²⁹. Segons van der Waerden³⁰, Born hauria llegit la publicació de Heisenberg al voltant del 15 de juliol i s'hauria quedat fascinat per la formulació proposada per Heisenberg. Born sembla que estava tan convençut que formular la teoria de Heisenberg amb el formalisme matricial faria avançar significativament la teoria atòmica, que no podien esperar a que Heisenberg acabés el seu període vacacional. I a principis d'agost li va escriure una carta a Heisenberg on li informava sobre la seva col·laboració amb Jordan, com menciona Heisenberg en la carta que envia a Jordan el 20 d'agost de 1925. En aquesta carta, Heisenberg li demana a Jordan si el pot mantenir informat dels progressos que vagin fent³¹.

La notació que van fer servir Born i Jordan era lleugerament diferent que la que s'havia fet servir fins llavors per a l'àlgebra amb matrius. Representaven les matrius infinites amb lletra negreta per diferenciar-la de la resta de quantitats i denominaven els elements de matriu con $a(nm)$, on els índex n i m indiquen la fila i la columna de la matriu, respectivament. També van substituir les dobles barres per parèntesis rodons, en principi per tal d'indicar la seva relació amb les amplituds de transició de Heisenberg i també per poder afegir-hi subíndex i superíndex en cas que fos necessari.

A més, la reformulació de les equacions de la mecànica al llenguatge matricial requeria de dues eines que no estaven definides encara: la diferenciació d'una variable dinàmica expressada com una matriu respecte el temps i la diferenciació d'una funció matriu respecte a una de les seves variables que sigui també una matriu. Amb la nova notació establerta, Born i Jordan defineixen la suma de dues matrius com l'addició dels coeficients corresponents a la mateixa posició en ambdues $c =$

²⁷Aquesta seria la transcripció formal de Born i Jordan de l'ús que va fer Heisenberg de la regla de suma de Thomas-Kuhn per a introduir la quantització a la teoria.

²⁸[Born and Jordan, 1925], p. 858

²⁹[Duncan and Janssen, 2023], p. 255

³⁰[Van der Waerden, 1967], p. 36-37

³¹[Mehra and Rechenberg, 1982c], p. 62

$a + b \rightarrow c(nm) = a(nm) + b(nm)$ i la multiplicació per un paràmetre com $\lambda a \rightarrow (\lambda a(nm))$. Tot i que aquestes operacions sí que satisfan les lleis de l'aritmètica habitual, la multiplicació de matrius no és commutativa (com ja havia trobat Heisenberg en la seva publicació *Umdeutung*), mentre que sí que manté la propietat distributiva i l'associativa. Els autors escriuen el producte de dues matrius infinites a i b com

$$\mathbf{ab} = \mathbf{c} = (c(nm)), \quad n, m = 0, 1, 2, \dots$$

on

$$c(nm) = \sum_{k=0}^{\infty} a(nk)b(km). \quad (5.14)$$

Pel que fa a la variable temps, van assumir que tenia el mateix rol que en la teoria clàssica i que les derivades respecte el temps d'una matriu, correspondrien a derivades respecte el temps de variables clàssiques. Van definir la derivada temporal d'una matriu a com

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \dot{\mathbf{a}} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{a(t + \tau) - a(t)}{\tau}. \quad (5.15)$$

on τ representa un moment temporal molt proper a t .

D'acord amb la definició del producte matricial, llavors

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{ab}) = \dot{\mathbf{a}}\mathbf{b} + \mathbf{a}\dot{\mathbf{b}}. \quad (5.16)$$

Amb això, la derivada temporal d'una matriu quedava ben definida.

Pel que fa a la derivada d'una matriu respecte d'una altra matriu, la cosa no va ser tan simple. Born i Jordan van introduir la “diferenciació simbòlica”, ja que segons les seves pròpies paraules “només en alguns pocs aspectes aquest procés mostra similituds amb l'anàlisi ordinari de la diferenciació. Per exemple, les regles de diferenciació d'un producte o una funció d'una funció no s'apliquen aquí en general.”

Born i Jordan van definir també el concepte de “suma diagonal”, que és la suma dels elements diagonals de la matriu

$$D(y) = \sum_{n=0}^{\infty} y(nn) \quad (5.17)$$

on $y(nn)$ denota els elements diagonals de la matriu $\mathbf{y}$, i van utilitzar aquest concepte per definir la derivació de les matrius: l'element de matriu de la fila m i columna n de la derivada $\frac{\partial y}{\partial x_k}$ serà idèntic a la derivada de $D(y)$ respecte a $x_k(nm)$ en la fila n i la columna m de la matriu x_k :

$$\frac{\partial y}{\partial x_k}(mn) = \frac{\partial D(y)}{\partial x_k(nm)}, \quad n, m = 0, 1, \dots \quad (5.18)$$

Aquesta notació i definició de la suma diagonal els hi va permetre, a més de compactar i simplificar les expressions per a les derivades de les matrius, formular el principi variacional de la mecànica clàssica de manera simple i compacta en el marc de la nova mecànica matricial.

Una propietat important que van ressaltar també és que

Tota equació de matrius que impliquen matrius $x_1, x_2, \dots, x_r$ romandrà vàlida si en totes les matrius x_j es porta a terme una i la mateixa permutació de totes les files i columnes.

Un cop afegides aquestes definicions i conceptes matemàtics, miren les expressions de l'*Umdeutung* de Heisenberg i les generalitzen en llenguatge matricial. Descobreixen que enlloc d'usar les equacions del moviment de Newton com havia fet Heisenberg, poden partir de l'esquema Hamiltonià i mostren que les lleis de la dinàmica quàntica tenen el seu origen en el principi variacional. Per a les coordenades de posició escriuen

$$\mathbf{q} = (q(nm)e^{2\pi i \nu(nm)t}) \quad (5.19)$$

i per al moment conjugat

$$\mathbf{p} = (p(nm)e^{2\pi i \nu(nm)t}) \quad (5.20)$$

que seran matrius hermitiques.

Per al cas de l'únic sistema físic examinat per Born i Jordan, que té un Hamiltonià del tipus $H(p, q) = p^2/2m + V(q)$ (una partícula de massa m movent-se en una dimensió en un potencial $V(q)$), les equacions del moviment tenen la mateixa estructura que en dinàmica clàssica:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{m} \mathbf{p} \quad (5.21)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}} \quad (5.22)$$

Troben, a més, que la llei de conservació de l'energia també es compleix en mecànica quàntica i que la condició quàntica sobre les freqüències sorgeix automàticament de l'esquema matricial $h\nu(nm) = W_n - W_m$, on W_n i W_m denoten l'energia dels estats n i m , respectivament. En la tercera secció de l'article, Born i Jordan agafen com exemple un oscil·lador anharmònic per il·lustrar com el mètode matricial funciona. Procedeixen en dos passos: primer troben la seqüència d'estats energètics de l'oscil·lador harmònic i després apliquen la teoria de pertorbacions per obtenir els estats d'energia de l'oscil·lador anharmònic. Per acabar porten el mètode desenvolupat més enllà, ja que pensen que es pot aplicar a casos i problemes que no s'han tractat fins llavors i apliquen l'esquema matricial a la teoria de la radiació. Obtenen que la interpretació de Heisenberg de les $q(nm)$ com a amplituds de transició seria correcta. Els resultats que obtenen també donen les bases per formular la teoria de dispersió en mecànica matricial.

Com ja hem comentat, Heisenberg estava assabentat més o menys dels progressos que anaven fent Born i Jordan i en les cartes que envia a Jordan a finals d'agost i principis de setembre de 1925 li demana varies vegades que li enviïn a Copenhaguen (on ell es dirigeix) el material amb els progressos que van obtenint³². En una carta que data del 13 de setembre, Heisenberg li diu a Jordan que ha estat capaç de formular una derivació simple de la teoria de dispersió de Kramers. Només uns dies després, el 18 de setembre, en una carta a Pauli escriu en detall els càlculs que ha fet en aquesta formulació de la dispersió i també la teoria de pertorbació per a sistemes amb un grau de llibertat. També li presenta a Pauli una reformulació de l'esquema de pertorbació clàssic per a sistemes multi-periòdics, en el que consistia un treball de Born amb Pauli publicat el 1922. Finalment, el dia 21 de setembre, en una carta a Jordan, trobem la culminació d'aquesta recerca per part de Heisenberg en

³²[Duncan and Janssen, 2023], p. 293

relació a la formulació matricial. En aquesta carta, Heisenberg li vol mostrar a Jordan com ha anat més enllà en l'esquema matricial: escriu les equacions quàntiques per a un sistema amb diversos graus de llibertat descrits per p_k i q_k com

$$p_k q_l - q_l p_k = \begin{cases} \frac{h}{2\pi i} & \text{per a } k = l \\ 0 & \text{per a } k \neq l \end{cases} \quad (5.23)$$

És a dir, que ha trobat que la multiplicació de dos matrius quàntiques de variables conjugades dóna un resultat diferent si es multiplica de dreta a esquerra que si es fa d'esquerra a dreta i, a més, la diferència està determinada per la constant de Planck h . En el treball de Born i Jordan, es mostraria com sorgeixen de manera natural la conservació de l'energia, la condició de Bohr per a la freqüència i les equacions del moviment a partir d'aquesta condició quàntica, expressada per ells com

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{I} \quad (5.24)$$

on $\mathbf{I}$ és la matriu unitat.

Com a curiositat, cal mencionar que en una entrevista a Kuhn³³ Heisenberg li va explicar que en aquell moment ell no tenia coneixement en matrius i que la no-commutabilitat li semblava un problema al principi, perquè no se n'havia adonat què implicava en relació al commutador de p i q (que com veurem serà fonamental en els seus treballs posteriors i també en la formulació de l'estadística quàntica per part de Dirac):

He de mencionar que en el meu primer article sobre mecànica quàntica el fet que xy no fos igual que yx va ser molt desagradable per a mi. Vaig sentir que era l'únic punt de dificultat en l'esquema global, d'altra manera m'hagués sentit perfectament feliç. Però aquesta dificultat d'alguna manera em va preocupar, i no podia resoldre-la [...] Havia escrit, com la regla de quantització de la suma de Thomas-Kuhn, però no havia reconegut que era simplement pq menys qp .

La reformulació de les idees de l'*Umdeutung* en llenguatge de matrius va resultar un èxit, tant des del punt de vista conceptual com pràctic, ja que va reduir la complexitat dels càlculs que prèviament havia presentat Heisenberg. Es pot resumir el contingut de l'article dient que usant la formulació matricial Born i Jordan van poder provar en l'espai de poques pàgines que³⁴: la condició de quantització (5.24) és preserva degut a la dinàmica de la teoria un cop s'ha imposat a $t = 0$, hi ha una correspondència entre la teoria clàssica i la quàntica que es pot formular simplement substituint les derivades clàssiques d'una quantitat mecànica per commutadors d'aquesta quantitat multiplicats per $2\pi i/h$, la variació en el temps de qualsevol quantitat mecànica es pot obtenir si es multiplica per $2\pi i/h$ el commutador de la quantitat amb l'energia, la matriu energia és automàticament independent del temps i diagonal i, per últim, s'obté la condició de Bohr per a la freqüència si es considera el commutador de la matriu energia i de la coordenada (o moment) i d'aquesta manera s'assegura que els elements diagonals de la matriu energia s'interpreten com les energies dels estats estacionaris permesos. Ja hem mencionat que, a més, Born i Jordan també van comprovar els resultats que havia obtingut Heisenberg amb la teoria de pertorbacions i van ampliar-los calculant el segon ordre per a l'energia en el cas de l'oscil·lador cúbic.

³³AHQP. Entrevista a Heisenberg del 15/II/1963, p. 11-12

³⁴Per a més detall vegeu [Duncan and Janssen, 2023], p. 255-276

A la tardor de 1925, finalment Born se n'assabenta dels progressos que fa Heisenberg en la formulació matricial i se n'alegra³⁵, de manera que expressa el seu interès en trobar-se amb ell i Jordan i mirar d'escriure un nou article entre els tres. En una carta a Bohr del 10 d'octubre de 1925, li demana ajuda per tal de concertar aquesta cita a tres a Göttingen.

Tant dominava Heisenberg el formalisme matricial en aquell moment que, durant la tardor de 1925, David Hilbert li va demanar que donés una sèrie de conferències dirigides als matemàtics de la facultat. El resum d'aquestes conferències va donar lloc a un article amb nom "Sobre cinemàtica i mecànica mecanicoquàntiques"³⁶, que es va enviar a publicar a finals de desembre de 1925. És paradoxal que Heisenberg que s'havia queixat a Pauli, en una carta enviada a mitjans de novembre de 1925, que la mecànica quàntica estava convertint-se en una teoria massa matemàtica a causa de Born i Jordan³⁷, es prengué tantes molèsties en presentar la teoria a la comunitat matemàtica, però si ho va fer va ser, en gran part, per la seva admiració cap a Hilbert. En la mateixa carta a Pauli, Heisenberg també li va expressar que no li agradava gens que la mecànica quàntica s'anomenés "física matricial". Inclús va suggerir treure la paraula matriu de tota teoria i substituir-la per "magnitud teoricoquàntica" (*quantentheoretische Größe*). En part ho va fer en la seva publicació dirigida als matemàtics, on va utilitzar la paraula matriu molt poques vegades. De fet, fins molts anys després Heisenberg va mantenir la seva crítica sobre el caràcter massa matemàtic de la nova mecànica quàntica. Com es pot llegir en l'entrevista que li va fer Kuhn el 15 de febrer de 1963³⁸ diu:

Born em va semblar, quan vaig anar a Göttingen, un matemàtic extremadament bo que estava interessat en els mètodes matemàtics de la física, però que no en sabia gaires detalls. Ell no tenia massa "sensacions" de com eren les coses en la física atòmica.

Born, Heisenberg i Jordan acabarien escrivint aquest treball conjunt amb la formulació millorada de la mecànica matricial. Aquesta publicació de Born, Heisenberg i Jordan del 1926 avui dia es coneix popularment com *Die Dreimännerarbeit* (que significa en alemany: "El treball dels tres homes") i l'analitzarem a continuació.

El mateix mes en el que sortia publicat el treball de Born i Jordan, es va enviar a la revista *Zeitschrift für Physik*³⁹ un llarg treball que portava per títol "Sobre la mecànica quàntica II"⁴⁰ on hi constaven els autors Born, Heisenberg i Jordan. En aquest extens document es presentava una formulació explícita i completa dels principis de la mecànica matricial a més de l'aplicació d'aquests principis a molts dels problemes que presentaven dificultats per ser solucionats amb la OQT. Heisenberg, que com dèiem estava realitzant una estada a l'Institut Bohr en aquella època, va ser alliberat de les seves obligacions a Copenhaguen una mica abans del que estava previst (a petició de Born) i va retornar a Göttingen a finals d'octubre, just a temps per ajudar en la preparació final del manuscrit⁴¹.

Abans d'entrar a analitzar la publicació, val la pena comentar que en un primer moment hi havia algunes discrepàncies entre Heisenberg i Born sobre com havia de ser el principi variacional en la mecànica quàntica i com se n'havien de derivar les equacions del moviment⁴². En el seu article, Born i Jordan havien proposat una definició per a la derivada parcial de la funció matricial y respecte a una

³⁵[Mehra and Rechenberg, 1982c], p.95

³⁶[Heisenberg, 1925a]

³⁷AHQ. Carta de Heisenberg a Pauli, 16/XI/1925

³⁸AHQ. Entrevista a Heisenberg amb data 15/II/1963, p. 6.

³⁹Data de recepció del treball: 16 de novembre de 1925.

⁴⁰[Born et al., 1926]

⁴¹[Duncan and Janssen, 2023], p. 49

⁴²Sembla que és a causa d'aquestes desavinences que Born li escrigué a Bohr demanat-li que deixés tornar a

de les variables x_k . Ells havien argumentat a favor d'aquesta definició perquè el quocient diferencial $\frac{\partial y}{\partial x_k}$ podia ser reformulat en termes de la suma diagonal $D(y)$ i aquesta definició alternativa semblava molt més simple. Heisenberg, però, en una carta enviada a Born el 5 d'octubre de 1925 li escriu⁴³:

He pensat en més detall sobre la qüestió de la definició de $\frac{\partial f}{\partial q}$ i $\frac{\partial f}{\partial p}$, respectivament, i ara estic convençut que la vostra definició no és correcta [...] l'objecció definitiva contra la vostra definició és que amb ella $(h/2\pi) = pq - qp = PQ - QP$ no pot representar una transformació canònica en general. En el cas d'aquesta transformació, el Hamiltonià hauria de passar, en general, per fer una transformació complicada de les variables de posició i moment p i q , que també conté a més termes creuats $p \cdot q$ i, llavors, les equacions del moviment no es satisfan.

La definició proposada per Heisenberg venia donada, per al cas d'una funció F que és funció de p_k i q_k , de manera que les equacions del moviment eren:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{2\pi i}{h}(Hq_k - q_k H) \quad (5.25)$$

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = \frac{2\pi i}{h}(Hp_k - p_k H) = \frac{2\pi i}{h}(Wp_k - p_k W) \quad (5.26)$$

on W és la matriu diagonal dels valors propis del sistema i $WH - HW = 0$, de manera que porta a la conservació de l'energia.

En la mateixa carta Heisenberg li diu a Born que, tot i que aquesta nova formulació li sembla la ideal, potser n'hi hauria prou en que reformulessin el principi variacional per tal d'introduir la nova definició $\partial/\partial p'$. Malgrat això, pel seu comentari a la postdata sembla evident que ell preferia que el descartessin⁴⁴:

És el principi vàlid d'alguna manera? Suposem que faig una transformació arbitrària de p, q , cap a P, Q , de manera que $PQ - QP = pq - qp$, llavors les equacions del moviment no s'aguanten amb la seva definició de $\partial H/\partial p$. Això significaria que aquest principi no és vàlid en aquestes coordenades (per exemple, en P i Q). Però si això és així, llavors què significa?

Això va significar que els primers moments de treballar junts fossin durs. Born recorda que quan Heisenberg va arribar a Göttingen, estava una mica agitat⁴⁵. No obstant, el treball en comú es va veure simplificat ràpidament pel fet que Jordan ja havia preparat un manuscrit que va servir com a base per a la discussió. Jordan ja havia inclòs a l'esborrany fins i tot la contribució més important de Heisenberg, les regles de commutació per a diversos graus de llibertat⁴⁶. A partir d'aquesta primera versió, els tres autors van discutir sobre les dues definicions de derivació matricial (la primera de Born-Jordan i la proposada per Heisenberg) i al final, després de veure que les dues portaven al mateix resultat, van decidir quedar-se amb la primera.

Heisenberg cap a Copenhaguen abans que finalitzés el període inicialment previst, especialment perquè Born se n'havia d'anar a Estats Units per donar una sèrie de conferències al MIT (Massachusetts) cap a principis de novembre. Vegeu [Duncan and Janssen, 2023], p. 296

⁴³Cita reproduïda a [Mehra and Rechenberg, 1982c], p. 97

⁴⁴Cita reproduïda a [Mehra and Rechenberg, 1982c], p. 99

⁴⁵[Mehra and Rechenberg, 1982c], p. 100

⁴⁶[Van der Waerden, 1967] (p. 29). Carta de Jordan a van der Waerden del 8 d'octubre de 1964.

Com expliquen Duncan i Jansen⁴⁷, la publicació consta d'una introducció i quatre capítols, els tres primers dels quals amplifiquen i aprofundeixen en el marc formal construït per Born i Jordan en la seva publicació anterior implementant les idees físiques de l'*Umdeutung* de Heisenberg, mentre que l'últim capítol es dedica a descriure les possibles aplicacions de la teoria. Les contribucions principals als tres primers capítols van ser: l'extensió del formalisme a sistemes amb diversos graus de llibertat, la introducció d'un anàleg quàntic de les transformacions canòniques, l'aplicació d'aquestes transformacions al desenvolupament d'una teoria de pertorbacions quàntica i la connexió del formalisme amb la teoria de formes quadràtiques d'infinites variables⁴⁸, que permetia un tractament unificat dels espectres tant discrets com continus.

Si ens centrem ara en el contingut de la publicació, veiem que en primer lloc s'estableixen quines són les regles de derivació i a partir d'aquí es dedueix, com hem dit, la llei de conservació de l'energia ($\dot{H} = 0$) i la condició per a les freqüències a partir de les equacions canòniques. També es defineixen les transformacions canòniques, regides per la relació de commutació

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \mapsto pq - qp = \frac{\hbar}{2\pi i}. \quad (5.27)$$

Els autors generalitzen la teoria de pertorbacions. Per a fer-ho, apliquen la teoria de pertorbacions sobre un Hamiltonià del tipus $H = H_0(pq) + \lambda H_1(pq) + \lambda^2 H_2(pq) + \dots$ sobre les condicions que han de satisfer H, p, q amb la funció S . Mostren que p i q són funcions hermítiques

$$q^* = q^T, \quad p^* = p^T$$

i arriben a la fórmula de dispersió de Kramers.

En l'estudi de les components del moment angular, la conclusió a la que arriben Born, Heisenberg i Jordan és que, per a cada salt quàntic, M_{zn} canvia o bé 0 o bé $\pm\hbar/2\pi$. La llum emesa en el primer cas és linealment polaritzada en paral·lel a l'eix z i en el segon cas és circularment polaritzada. Si hi ha estats per als que el seu moment angular no quadra amb això, significa que no han d'existir aquests estats ni aquestes transicions. Fan les mateixes reflexions en relació al moment lineal, p . El teorema del centre de masses és com en el cas clàssic i a partir de les relacions de commutació troben que el teorema de conservació del moment angular és manté invariable per al menys un eix (sinó en tots), com passa en la teoria clàssica. Llavors, per a un sistema on el teorema de conservació de moment angular aplica per a les tres components, el sistema és necessàriament degenerat.

Al tornar a considerar el sistema que venia donat pel Hamiltonià $H = H_0 + \lambda H_1 + \dots$ per al cas $\lambda = 0$, poden afirmar que necessàriament els tres teoremes de conservació per al moment angular es mantenen i $\lambda \neq 0$ és un sistema no degenerat per al que M_z és constant. Amb aquests resultats els autors afirmen que els salts del tipus $j \rightarrow j + 1$ donen les mateixes intensitats i que els salts $\Delta j = 0$ només ocorren en la direcció z_l . Si es considera el moviment d'un sol electró al voltant d'un nucli, z desapareix, per la qual cosa els salts $\Delta j = 0$ no tindran mai lloc.

La part més interessant de l'article és la tercera secció, en la que estudien també què passa en el cas d'un sistema format per dos oscil·ladors harmònics acoblats. Ens centrarem en analitzar aquesta part de la publicació ja que és la que té una relació directa amb la nostra investigació i els desenvolupaments posteriors de Heisenberg que veurem al capítol 6. Aquesta secció va ser concebuda i escrita completament per part de Jordan (com ell mateix diria diverses vegades en el futur i com els altres coautors van corroborar varies vegades)⁴⁹.

En aquest cas, el Hamiltonià del sistema serà

⁴⁷[Duncan and Janssen, 2023], p. 296

⁴⁸Formulada principalment per David Hilbert i Ernst Hellinger.

⁴⁹[Duncan and Janssen, 2023], p. 52

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f \frac{p_k^2}{m_k} + V(q)$$

L'equació anterior representa un sistema d'oscil·ladors harmònics acoblats que es pot transformar en un sistema d'oscil·ladors harmònics desacoblats, igual que en la teoria clàssica. L'oscil·lador harmònic representa el problema més simple que es pot tractar amb el mètode desenvolupat en aquest article. Per una banda, segons els resultats obtinguts per Heisenberg a l'*Umdeutung* se sap que l'energia de la vibració pròpia ha de ser un múltiple enter de $h\nu$. Per altra banda, expliquen que Debye havia intentat fer una forma d'estadística, començant des d'una distribució de quanta de llum individuals al llarg de les vibracions pròpies de la cavitat. Aquest mixt de teoria d'ones i quanta de llum sembla que no es pot ajustar de cap manera en la realitat. Born, Heisenberg i Jordan opinen que s'hauria de separar l'aspecte ondulatori del puntual. Apunten que l'estadística dels corpuscles de llum és la de Bose-Einstein tot i que l'assumpció dels corpuscles estadísticament independents no casa correctament. Amb tot això, el tractament de la radiació en una cavitat amb la teoria quàntica portava a la llei de radiació de Planck però no donava un valor correcte per a la desviació quadràtica mitjana de l'energia ($|E|^2 - \bar{E}^2$). En aquest treball, els autors arriben a un valor correcte per a la desviació quadràtica mitjana de l'energia i també a la fórmula de Planck. Per a ells, això és prova suficient que el seu mètode és correcte. No obstant això, Born, Heisenberg i Jordan reconeixen que aquesta teoria no serà completa ja que no incorpora les forces externes que en la teoria clàssica estan associades a la resistència a la radiació.

Procedeixen de la següent manera: els estats del sistema d'oscil·ladors es caracteritzen pels nombres quàntics $n_1, n_2, n_3, \dots$ dels oscil·ladors individuals, de manera que obtenen que, exceptuant una constant, les energies dels estats individuals (és a dir, l'energia tèrmica per a cada estat) vindran donades per

$$E_n = h \sum_k \nu_k n_k \quad (5.28)$$

i la constant serà l'energia del punt zero valdrà

$$C = \frac{1}{2} h \sum_k \nu_k. \quad (5.29)$$

Per altra banda, el pes estadístic de cada un dels estats del sistema ha de ser el mateix i que les ones es propaguen a velocitat ν per una part de l'espai s -dimensional isotròpica $V = l^s$. A més, les vibracions pròpies en un rang de freqüències $d\nu$ és igual al nombre de cel·les de mida h^s (en el sentit de Bose-Einstein) en el volum $V = l^s$ (i això és vàlid per a qualsevol valor de s).

Si no es té en compte la polarització, el nombre de vibracions pròpies en el rang $d\nu$ equival a la solució del problema de determinar el número de maneres en que podem seleccionar un conjunt d'enters positius $(m_1, \dots, m_s)$ és:

$$\frac{2l}{\nu} \nu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + \dots + m_s^2},$$

de manera que s'obté que el nombre de vibracions pròpies de freqüència menor que ν serà

$$\frac{V}{\nu^s} K_s(\nu), \quad (5.30)$$

on $K_s(a)$ és el volum d'una esfera s -dimensional de radi a . En aquest cas el nombre de cel·les serà $\frac{h\nu}{\nu} = \sqrt{p_1^2 + \dots + p_s^2}$.

De la fórmula que havien obtingut per a l'energia tèrmica (5.28), es dedueix que el nombre quàntic d'un oscil·lador ha de ser igual al nombre de quanta continguts en la cel·la equivalent. Això porta al postulat bàsic de l'estadística de Bose-Einstein, ja que les complexions equiprobables es defineixen a partir del número de quanta continguts en cada cel·la. Expliquen que en l'estadística desenvolupada per Debye, s'arriba a una llei de Planck que només és vàlida per a $r > 0$ i dóna oscil·ladors que no contenen cap quàntum. Substituint aquesta estadística per la de Bose, els autors obtenen una fórmula de Planck amb forma

$$\sum_{r=0}^{\infty} r (1 - e^{h\nu/kT}) e^{-r(h\nu/kT)} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Per últim, voldran calcular la desviació quadràtica mitjana de l'energia.

1) D'acord amb Einstein $\overline{\Delta^2} = \overline{(E - \bar{E})^2}$ es pot obtenir a partir de la inversió del principi de Boltzmann.

$$\bar{E} = \frac{Z_\nu h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1} \quad (5.31)$$

on $z_\nu d\nu$ és el nombre cel·les disponibles (que ells anomenen vibracions pròpies en el rang $d\nu$ per unitat de volum). S'obté llavors que

$$\overline{\Delta^2} = h\nu\bar{E} + \frac{\bar{E}^2}{Z_\nu V} \quad (5.32)$$

2) D'acord amb la teoria clàssica:

Expliquen que si es calcula a partir de les interferències en el camp d'ones, la teoria clàssica porta només al segon terme de l'equació (5.32) (tal i com va mostrar Lorentz en el seu treball de 1916⁵⁰).

Segons Ehrenfest, la diferència entre el resultat obtingut per la teoria clàssica i el que obté Einstein ve donada perquè en el cas d'Einstein s'assumeix una additivitat de les entropies i volums V grans. Però d'acord amb la teoria clàssica l'additivitat de les entropies és només vàlida en la regió de validesa de la llei de Rayleigh-Jeans. Segons Born, Heisenberg i Jordan, precisament la pèrdua de la independència estadística en els elements de volum és un resultat tan antinatural de la teoria de la radiació del cos negre que obliga a concloure que la teoria no val ni tan sols per al cas tan simple d'un oscil·lador harmònic.

3) D'acord amb la mecànica quàntica: Per a calcular $\overline{\Delta^2}$ a partir de la mecànica quàntica, els autors parteixen del cas més simple possible: una corda vibrant agafada pels dos extrems.

Per a una corda de longitud l , el seu desplaçament lateral s'escriurà com

$$u(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \sin k \frac{\pi}{l} x.$$

Per a longituds l de la corda grans i freqüències de vibració ($\omega_k = \frac{\pi}{l}$) molt properes entre sí, per a un volum $v = a$ gran troben que $\overline{\dot{q}_\omega^2} = \omega^2 \overline{q_\omega^2}$ i

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\bar{E}^2}{2v} \quad (5.33)$$

⁵⁰Citen el treball de H. A. Lorentz titulat en francès *Les Théories Statistiques en Thermodynamique* (Leipzig, 1926), p. 59

Si f és el nombre de vibracions pròpies, la matriu $q_k(nm)$ és $2f$ -dimensional. Aquesta matriu tindrà tots els components 0 excepte en aquells casos en que $j = k$:

$$q_k(nm) \begin{cases} n_j - m_j = 0 & \text{for } j \neq k \\ n_k - m_k = \pm 1 \end{cases} \quad (5.34)$$

i arriben a

$$\overline{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} = \frac{\overline{E^{*2}}}{2\nu}$$

on E^* ja no és l'energia tèrmica sinó que és la suma de l'energia tèrmica més l'energia del punt zero. A partir de les fórmules elementals de l'oscil·lador, l'energia del punt zero s'escriu com $\overline{E^*} = h\nu V + \overline{E}$

$$\text{i } \overline{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} = \frac{1}{2}(h\nu)^2 + h\nu\overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{2V}$$

De manera que aplicant les regles de commutació arriben a la fórmula (5.32) obtinguda per Einstein, que no inclou cap principi mecànic. Els autors remarquen que la qüestió que s'ha considerat aquí està una mica allunyada dels problemes que van conduir al desenvolupament de la mecànica quàntica. No obstant, el resultat que han obtingut i que reproduïx (5.32) consideren que es pot considerar prou alentador com per a continuar desenvolupant la teoria.

Veïem doncs que els resultats del càlcul de Jordan sobre les fluctuacions de l'energia de la radiació van ser impressionants. Va aconseguir reproduir la famosa fórmula d'Einstein de 1909 que mostrava que les fluctuacions quadràtiques mitjanes de l'energia de la radiació d'un cos negre en un subvolum d'una cavitat es donen per una combinació additiva de dos termes que coincideixen exactament (en forma) amb les fluctuacions que s'esperarien si el camp fos una ona clàssica o si l'energia del camp estigués distribuïda en partícules discretes⁵¹. L'estranya dualitat ona-partícula detectada per Einstein 16 anys enrere, ara sorgia dels desenvolupaments de Jordan a partir d'un únic marc dinàmic unificat⁵². Només calia reinterpretar matricialment les components de Fourier de l'ona igual que es feia amb les coordenades d'un oscil·lador de Planck i els resultats d'Einstein reapareixien com per art de màgia⁵³.

L'extensió de la mecànica matricial a un sistema Hamiltonià amb un número infinit de graus de llibertat portada a terme per Born, Heisenberg i Jordan en aquest treball mira doncs tant cap enrere, cap al teorema de fluctuacions de l'energia d'Einstein, com cap endavant, cap al desenvolupament gradual de la moderna teoria de camps relativista que desenvoluparan posteriorment Jordan, Dirac, Heisenberg o Pauli, entre d'altres. Per a nosaltres un dels aspectes més rellevants d'aquesta publicació és la manera com els autors descriuen la mecànica matricial: “un sistema de relacions teoricoquàntiques entre quantitats observables” que no es poden interpretar directament d'una manera “geomètricament visualitzable” perquè en aquest nou marc el moviment dels electrons no es pot “descriure en termes dels conceptes habituals d'espai i temps”⁵⁴. A partir d'aquestes idees Heisenberg construirà el seu mètode, considerant que un dels aspectes més importants de la nova teoria quàntica és que “està basada en una concepció corpuscular de la matèria”⁵⁵. Per acabar, al final de

⁵¹[Einstein, 1909a], [Einstein, 1909b]. Vegeu secció 2.2.1.

⁵²[Duncan and Janssen, 2023], p. 53

⁵³Per a més detalls sobre la construcció de la fórmula de fluctuacions d'Einstein per part de Jordan vegeu [Duncan and Janssen, 2008] i [Bacciagaluppi et al., 2017].

⁵⁴[Born et al., 1926], p. 558

⁵⁵[Heisenberg, 1926a], p. 412

la publicació els autors diuen que si la mecànica matricial proposada resultés ser correcta, es podria considerar que l'avenç més important d'aquesta teoria respecte a la teoria anterior (referint-se a la OQT) és que en la seva, la cinemàtica i la mecànica han tornat a ser posades en pràctica en una relació tan estreta com la que preval en el marc clàssic i que els nous punts de vista fonamentals troben l'expressió adequada tant en la cinemàtica com en la mecànica i en la connexió entre totes dues.

Per finalitzar aquesta anàlisi sobre el *Dreimännerarbeit*, volem explicar una mica com es va portar a terme la difusió d'aquesta nova teoria. Alfred Landé, que era conegut per les seves contribucions en la teoria atòmica, va esdevenir l'interpret de les idees de Bohr, Heisenberg i Jordan i els seus mètodes matemàtics poc habituals⁵⁶. En un article que va anomenar “Nous camins en la teoria quàntica”, publicat al maig de 1926 a *Naturwissenschaften*, discuteix l'exemple de l'oscil·lador anharmònic i remarca els principals passos del tractament d'aquest problema mitjançant els mètodes matricials, mostrant també la connexió entre la teoria semiclàssica de Bohr-Sommerfeld amb la mecànica quàntica, interpretant les noves equacions algebraïques en termes de les imatges clàssiques que s'havien usat en la teoria de la radiació de Bohr, Kramers i Slater.

Durant l'estada de Heisenberg a Copenhaguen després d'escriure aquest article, ell i Bohr van arribar a un opinió comú sobre la nova mecànica matricial. Bohr acceptava els resultats obtinguts per Born, Heisenberg i Jordan com un “pas de probablement una importància fonamental” i respecte a l'aparell sencer de la nova teoria la seva opinió és que era “una formulació precisa de les tendències implícites en el principi de correspondència”⁵⁷. Heisenberg estava d'acord amb ell que el *Dreimännerarbeit* suposava la culminació final del principi de correspondència, tal i com ell mateix escriu en la part final de l'article.

Uns mesos després que el *Dreimännerarbeit* sortís publicat, el 16 de març de 1926 Heisenberg i Jordan van enviar un article a la revista *Zeitschrift für Physik* amb títol “Aplicació de la mecànica quàntica al problema de l'efecte Zeeman anòmal” i que va sortir publicat a la revista al mes d'abril. En aquest article, els autors diuen que George Uhlenbeck i Samuel Goudsmit han invocat la hipòtesis d'Arthur Compton de l'electró rotant per tal d'intentar explicar l'efecte Zeeman anòmal i que ells, en aquesta publicació, volen examinar quin és el comportament quàntic del model atòmic que es caracteritza amb aquesta hipòtesis. L'objectiu principal de Heisenberg i Jordan es pot dir que és, doncs, aplicar la mecànica matricial a la hipòtesis d'Uhlenbeck i Goudsmit sobre l'electró rotant, per tal d'explicar l'efecte Zeeman anòmal⁵⁸. El resultat que obtenen és⁵⁹:

...l'efecte Zeeman i l'estructura fina del doble espectre, es pot explicar completament amb la hipòtesis mencionada.

El procediment fet servir per Heisenberg i Jordan implica càlculs molt detallats i desenvolupaments matemàtics extensos, considerant diverses assumpcions sobre els moments magnètics de l'electró i l'impuls angular.

Els principals resultats indiquen que tant l'efecte Zeeman com l'estructura fina del doblet es poden explicar completament a partir de la hipòtesi de l'espín i la nova teoria quàntica, resolent així les contradiccions amb els experiments que s'havien obtingut aplicant les regles quàntiques antigues. Examinen també quin és el comportament quàntic dels models atòmics caracteritzats per un moment

⁵⁶[Mehra and Rechenberg, 1984], p. 247.

⁵⁷[Mehra and Rechenberg, 1982c], p. 102

⁵⁸L'efecte Zeeman descriu la divisió de les línies espectrals en presència d'un camp magnètic.

⁵⁹[Heisenberg and Jordan, 1926], p. 263

magnètic i un moment angular, derivant equacions que permeten calcular els nivells energètics i les intensitats en presència d'un camp magnètic extern.

Al final de l'article els autors comparen els resultats obtinguts mitjançant el marc matemàtic desenvolupat en aquest treball amb les dades experimentals de les observacions de l'efecte Zeeman, demostrant que la teoria és capaç de predir de manera acurada els fenòmens observats. Heisenberg i Jordan van presentar, doncs, un tractament matemàtic rigorós que serveix com a base fonamental per a entendre i explicar l'efecte Zeeman anòmal a través de la mecànica matricial.

5.2 La trajectòria de Dirac

Paul Adrien Maurice Dirac va néixer el 8 d'agost de 1902 a Bristol, Anglaterra. Com explica Helge Kragh en la biografia que en va fer⁶⁰, des de ben petit va mostrar un talent excepcional en matemàtiques i podríem dir que va acabar investigant en el camp de la física per casualitat. Tal com el mateix Dirac li explica a Kuhn en una de les entrevistes que es poden trobar als AHQP⁶¹, Paul Dirac va estudiar enginyeria elèctrica a la Universitat de Bristol. Un cop acabada la carrera no trobava feina, de manera que un dels seus professors, David Robertson, el va convèncer per fer un curs de matemàtiques i dedicar-se a la recerca. Va ser a partir d'aquí quan Dirac es va començar a interessar per les matemàtiques, de manera que va passar dos anys estudiant un curs de matemàtiques a la Universitat de Bristol amb el professor Charles Fraser i després, es va traslladar a Cambridge com a estudiant de doctorat. Dirac va intentar treballar en l'àrea de la relativitat amb Edward Cunningham, però no el van acceptar al programa⁶². Per això Dirac va acabar treballant amb el físic i astrònom Ralph Fowler, que era un dels pocs físics britànics interessats en la nova teoria quàntica que s'estava desenvolupant i, a més, era el punt de contacte amb els físics experimentals de Cavendish. Com veurem, Fowler va acabar tenint un paper molt important en el desenvolupament de la carrera de Dirac, per començar empenyent-lo a investigar en la vessant teòrica de la física quàntica i la física estadística. La tesi doctoral de Dirac es va titular "Els principis de la mecànica quàntica", on va presentar un nou formalisme per representar els estats quàntics i els observables⁶³.

Dirac va realitzar contribucions significatives en diversos camps de la física, especialment en la mecànica quàntica i la teoria quàntica de camps. Els primers anys de la seva carrera estan marcats per l'aplicació de mètodes matemàtics avançats per a resoldre problemes fonamentals de la física. Un dels seus treballs més destacats va ser la seva investigació per integrar els principis de la relativitat amb la mecànica quàntica el 1928, que inclou la formulació de l'equació de Dirac (equació que descriu el comportament relativista de les partícules subatòmiques d'espín 1/2, com els electrons). Una altra de les contribucions importants en els primers anys de la seva carrera va ser el desenvolupament de la teoria quàntica del camp electromagnètic. Amb aquesta teoria va introduir el concepte d'anti-partícules, postulant l'existència de partícules amb càrregues oposades a les conegudes, resultat que seria confirmat experimentalment anys més tard. En la nostra investigació, posarem el focus en la feina de Dirac centrada a entendre i desenvolupar la teoria quàntica emergent i en el seu paper en la formulació de les estadístiques quàntiques.

⁶⁰[Kragh, 1990]

⁶¹Entrevista a Dirac amb data 1/IV/1963.

⁶²Segons explica Kragh, tot i que va ser un dels pioners en el camp de la relativitat a Anglaterra, Cunningham trobava difícil entendre la nova física i no volia acceptar nous estudiants (vegeu [Kragh, 1990] p. 7).

⁶³Com ja hem dit en la introducció, recordem aquí que Dirac de vegades anomena mecànica quàntica a la mecànica matricial, tot i que avui en dia s'entén que sota el nom de mecànica quàntica s'engloba tant la mecànica matricial de Born-Heisenberg-Jordan com la mecànica ondulatòria de Schrödinger.

Pel que fa a la seva carrera professional, durant la major part de la dècada de 1930, Dirac va treballar com a professor a la Universitat de Cambridge, compaginant aquesta feina amb col·laboracions i estades a l'Institut d'Estudis Avançats de Princeton. Abans de 1930, va treballar principalment com a investigador i acadèmic en diverses institucions del Regne Unit. Entre setembre de 1926 i fins l'estiu de 1927 va passar un període investigant a Copenhaguen, on va interactuar amb Bohr i Heisenberg entre d'altres, la qual cosa segurament va influenciar en el seu pensament i enfocament científic. Allà va publicar els dos primers articles que fonamenten l'electrodinàmica quàntica, tot i que la seqüela es va escriure a Göttingen, cap on va continuar el seu viatge⁶⁴.

P. A. M. Dirac va rebre el Premi Nobel de Física al 1933, premi que va ser compartit amb el físic austríac Erwin Schrödinger. El prestigiós reconeixement se li va atorgar “pel descobriment de noves formes productives de la teoria atòmica”, de manera que les seves contribucions fonamentals en la formulació de la mecànica quàntica i l'equació relativista per a l'electró van ser aspectes crucials en la concessió d'aquest guardó. Després de passar la major part de la seva carrera associat a la Universitat de Cambridge, finalment, a la dècada de 1970 es va traslladar a Florida. Allà va unir-se al departament de física de la Universitat Estatal de Florida, on va continuar impartint docència i investigant fins que es va retirar. A Florida va ser també on va morir el 20 de octubre de 1984.

A continuació, volem analitzar a trajectòria de Dirac cap a l'estadística quàntica que porta el seu nom. Volem veure què va portar a Dirac a interessar-se per la mecànica quàntica i, en concret, per les estadístiques quàntiques i veure si el camí que va seguir va ser anàleg al de Fermi o completament diferent.

Com hem comentat, abans d'esdevenir estudiant de Fowler al 1923 Dirac gairebé no tenia coneixements sobre la física atòmica, la teoria Hamilton o la teoria general de transformacions. Però després d'estar un any a Cambridge ja dominava plenament tan la física quàntica com la mecànica estadística. Tant era així que a l'estiu del 1925, Paul Dirac ja havia publicat prou treballs com per ser reconegut com un físic talentós que tenia gran habilitat per resoldre problemes teòrics i per a l'ús dels mètodes matemàtics; i s'havia guanyat un nom com a “físic teòric prometedor a Cambridge”⁶⁵.

La trajectòria de Dirac que a nosaltres ens interessa comença el 28 de juliol de 1925, quan Heisenberg va donar una conferència al club Kapitza de Cambridge titulada “*Termzoologie und Zeemanbotanik*”. En aquesta conferència, Heisenberg va parlar de l'espectroscòpia en el marc de la OQT de Bohr i Sommerfeld i encara no va presentar els nous resultats que acabava de descobrir (el treball sobre la reinterpretació cinemàtica i dinàmica encara no s'havia publicat). Tot i que no està clar si Dirac va assistir a la conferència de Heisenberg⁶⁶, Fowler sí que va assistir a la conferència i sembla que Heisenberg va mantenir xerrades informals en les que Fowler va participar i així va assabentar-se que el jove físic havia formulat noves lleis espectroscòpiques⁶⁷. A l'agost, Fowler va rebre les proves d'impremta de l'article *Umdeutung* de Heisenberg i li va fer arribar a Dirac⁶⁸ amb una nota dalt de tot de la primera pàgina que deia: “*What do you think of this? I shall be glad to hear*”⁶⁹. Cap a finals d'agost sembla que Dirac ja havia entès les novedoses idees del físic alemany

⁶⁴[Pais et al., 1998], p. 7

⁶⁵[Kragh, 1990], p. 8-11

⁶⁶Segons explica Kragh a [Kragh, 1990] (p. 14 i nota a peu de pàgina número 1), Dirac ha donat diverses versions contradictòries sobre aquest episodi. En alguna ocasió va assegurar que no havia assistit a la *lecture* de Heisenberg, però en una altra ocasió sembla que va dir que sí que havia assistit però que no recordava si Heisenberg va parlar allà sobre la nova teoria.

⁶⁷[Van der Waerden, 1967], p. 41

⁶⁸[Kragh, 1990], p. 14

⁶⁹[Kragh, 1990], p. 318

i va desenvolupar la teoria portant-la més enllà del que ho havia fet Heisenberg, al donar-se'n de les implicacions que podia tenir que les relacions de Heisenberg fossin molt similars als parèntesis de Poisson⁷⁰. D'aquesta manera, el 7 de novembre es va rebre a la revista *Proceedings of the Royal Society* un article de Dirac titulat "Sobre la teoria de la mecànica quàntica" (el tercer article sobre la mecànica quàntica en ordre cronològic i que és crucial en la nostra investigació) només 9 dies abans que Heisenberg, junt a Born i Jordan, enviessin a publicar la formulació millorada de la mecànica matricial.

En les següents seccions, analitzarem breument les publicacions prèvies a aquest article per veure quin és el camí que va seguir Dirac cap a la construcció de la teoria de la mecànica quàntica. En contrast amb els articles de Heisenberg que hem analitzat al capítol anterior, els treballs de Dirac són clars, directes, concisos i fàcils de seguir, tot i la dificultat dels conceptes que desenvolupen⁷¹.

5.2.1 Les equacions fonamentals de Dirac

En aquest apartat analitzem la publicació de Dirac de desembre de 1925, on tracta per primera vegada temes relacionats directament amb la mecànica quàntica. El treball porta per títol "Les equacions fonamentals de la mecànica quàntica"⁷². Com que en aquell moment Dirac era un estudiant de del *Saint John's College* a Cambridge, l'article va ser comunicat per Fowler a *The Proceedings of the Royal Society of London*.

Com ja hem dit, sembla que tan aviat com va llegir l'article de Heisenberg on reinterpretava les equacions de cinemàtiques i mecàniques en el marc de la teoria quàntica⁷³ se'n va adonar de les implicacions que podia tenir i va construir una teoria quàntica de manera paral·lela a Born i Jordan⁷⁴ a partir de l'*Umdeutung* de Heisenberg. En una carta que li va enviar a van der Waerden el 26 de juny de 1961, Dirac digué que primer no va copsar la rellevància del treball de Heisenberg, però que dues setmanes després d'estudiar-lo, va veure que donava la clau per resoldre el problema de la mecànica quàntica⁷⁵. Sembla també que Dirac trobava la formulació de Heisenberg complicada i va pensar que seria possible reformular-la utilitzant l'esquema de la teoria de Hamilton que, a més, es podria casar amb la teoria de la relativitat⁷⁶.

Amb la teoria de Bohr com a punt de partida, que implica les assumpcions especials que existeixen estats estacionaris en els quals l'àtom no radia i que existeixen unes certes regles (anomenades condicions quàntiques) que fixen aquests estats estacionaris i la freqüència de radiació emesa en les transicions, Dirac explica que la idea general que sosté la teoria clàssica és que les lleis clàssiques són bones per a la descripció dels estats estacionaris, tot i que fallen en el moment de les transicions. A més, hi ha el principi de correspondència, que diu que la teoria clàssica dona el resultat correcte en el cas límit en el que l'acció és gran en comparació amb la constant de Planck h . A partir d'aquestes consideracions, al llarg del següent apartat de l'article Dirac construeix una "Àlgebra Quàntica":

⁷⁰[Cassidy, 1992], p. 206

⁷¹Així mateix ho corroboraria Bohr segons la reconstrucció de les seves paraules feta per Heisenberg a [Heisenberg, 1972] (p. 87) que afirmava que Dirac es disgustava molt quan se li proposava alguna correcció ja que el seu mètode de treball consistia en pensar molt bé tot el que volia explicar i com havia de fer-ho abans de redactar.

⁷²[Dirac, 1925]

⁷³[Heisenberg, 1925b]

⁷⁴[Born and Jordan, 1925]

⁷⁵[Van der Waerden, 1967], p. 41

⁷⁶[Kragh, 1990], p. 16

Suposa que partim d'un sistema dinàmic múltiple periòdic i no-degenerat, amb u graus de llibertat, definit per equacions que connecten les seves coordenades i els seus coeficients diferencials de temps. Podrem resoldre el problema en la teoria clàssica a partir d'assumir que les seves coordenades x poden ser expandides com a sèrie de Fourier en el temps t , de manera que $x(t) = \sum_a x_a e^{i(\alpha\omega t)}$. Si es substitueix aquest valor de x en les equacions dels moviments i s'equiparen els coeficients a banda i banda de cada terme harmònic, les equacions obtingudes d'aquesta manera (anomenades equacions A) poden determinar cadascuna de les amplituds x_a i les freqüències $(\alpha\omega)$. La solució obtinguda no és única, hi ha un feix u d'infinites solucions, que poden ser etiquetades agafant les amplituds i les freqüències com a funcions de u constants $k_1 \dots k_u$. Cada amplitud x_a i freqüència $(\alpha\omega)$ és funció de dos conjunts de números, els α 's i les k 's i poden ser escrites com $x_{\alpha k}$, $(\alpha\omega)_k$. En la solució quàntica del problema, d'acord amb els resultats obtinguts per Heisenberg, encara s'assumeix que cada coordenada pot ser representada per les components harmòniques, amb amplitud i freqüència depenent cadascuna de dos conjunts de números $n_1 \dots n_u$ i $m_1 \dots m_u$, en aquest cas tot enters i que s'escrueixen com $x(nm)$, $\omega(nm)$. Les solucions quàntiques estan totes entrelaçades i s'han de considerar com un tot. L'efecte matemàtic d'això és que, mentre que en el cas clàssic cadascuna de les equacions A és una relació entre amplituds i freqüències donat un particular conjunt de k 's, les amplituds i freqüències en una equació quàntica A no tenen un conjunt particular de n 's, o per a qualsevol funció de les n 's i les m 's, sinó que tenen les seves n 's i m 's relacionades d'una forma especial, que es veurà més endavant.

Seguint Heisenberg, en la teoria quàntica la relació entre les freqüències de dues transicions s'escriurà com

$$\omega(nm) + \omega(mk) = \omega(nk) \quad (5.35)$$

i $\omega(nm)$ és de la forma $\Omega(n) - \Omega(m)$, on Ω 's són els nivells de freqüència.

Dirac mostra a continuació que en la teoria clàssica podem multiplicar els components de dos harmònics relacionats amb el mateix conjunt de k 's:

$$a_{\alpha k} e^{i(\alpha\omega)_k t} b_{\beta k} e^{i(\beta\omega)_k t} = (ab)_{\alpha+\beta, k} e^{i(\alpha+\beta, \omega)_k t} \quad (5.36)$$

on $(ab)_{\alpha+\beta, k} = a_{\alpha k} b_{\beta k}$.

En la teoria quàntica, de manera corresponent, podem multiplicar una component (nm) i una component (mk) de la següent forma

$$a(nm) e^{i\omega(nm)t} \cdot b(mk) e^{i\omega(mk)t} = ab(nk) e^{i\omega(nk)t} \quad (5.37)$$

on $ab(nk) = a(nm) \cdot b(mk)$, de manera que el producte de dues components d'amplitud $a(nm)$ i $a(mk)$ equival a una amplitud $a(nk)$. Això, junt amb la regla que només les amplituds relacionades amb el mateix parell de conjunts de nombres poden ocórrer a la vegada en una equació A, reemplaça la regla clàssica que totes les amplituds que trobem en una equació A tenen el mateix conjunt de k 's.

En aquest punt, Dirac exposa que ja es poden realitzar les operacions algebraïques ordinàries amb variables quàntiques. D'aquesta manera, la suma de x i y ve determinada per

$$(x + y)(nm) = x(nm) + y(nm)$$

i el producte per

$$xy(nm) = \sum_k x(nk)y(km) \quad (5.38)$$

similar al producte clàssic, que escriu com $(xy)_{ak} = \sum_r x_{rk}y_{a-r,k}$. Hi una diferència important entre els dues àlgebres, ja que en general

$$xy(nm) \neq yx(nm) \quad (5.39)$$

per tant, el producte quàntic no és commutatiu (tot i que sí que és associatiu i distributiu). A la quantitat amb components $xy(nm)$ definida per (5.38), Dirac l'anomena producte de Heisenberg de x i y , i l'escriu simplement com xy .

Un cop establert tot això, ja som capaços de fer-nos càrrec de les equacions del moviment en el marc de la teoria quàntica, decidint l'ordre correcte de les quantitats que intervenen en cadascun dels productes (ja que al ser el producte no commutatiu en la teoria quàntica, l'ordre de les quantitats farà variar el resultat final). Malgrat això, les equacions del moviment no seran suficients per a solucionar el problema quàntic. En la teoria clàssica, les equacions del moviment no determinen les x_{ak} , ω_{ak} com a funcions de les k 's fins que no s'assumeix algun aspecte de les k 's que ajudi a definir-les. Podríem, si volguéssim, completar la solució triant les k 's que fan que $\frac{\partial E}{\partial k_r} = \frac{\omega}{2\pi}$, on E és l'energia que fa la k_r igual a la variable d'acció J_r . Explica Dirac que han d'existir, doncs, equacions equivalents en la teoria quàntica i que aquestes equacions constitueixen les condicions quàntiques.

A partir de tot el que hem vist, la següent pregunta que es formula Dirac és: com es deriva en la teoria quàntica? En l'apartat 3, analitza la derivació quàntica més enllà de les variacions respecte al temps t . Vol determinar la forma més general de l'operació quàntica $\frac{d}{dv}$ que satisfaci les lleis

$$\frac{d}{dv}(x+y) = \frac{d}{dv}x + \frac{d}{dv}y \quad (5.40)$$

i

$$\frac{d}{dv}(xy) = \left(\frac{d}{dv}x\right)y + x\left(\frac{d}{dv}y\right). \quad (5.41)$$

La primera de les lleis anteriors donada per (5.40), requereix que les amplituds dels component de $\frac{dx}{dv}$ siguin funcions lineals de x :

$$\frac{dx}{dv}(nm) = \sum_{nm} a(nm; n'm')x(n'm') \quad (5.42)$$

que es redueix a

$$\frac{dx}{dv}(nm) = \sum_k x(nk)a(km) - a(nk)x(km).$$

Per tant, Dirac escriu que l'operació més general que es pot realitzar sobre una variable quàntica i que compleix les lleis (5.40) i (5.41) és la de prendre la diferència dels seus productes de Heisenberg amb alguna altra variable quàntica:

$$\frac{dx}{dv} = xa - ax. \quad (5.43)$$

En el següent apartat de la publicació, vol estudiar quines són les condicions quàntiques. Comença preguntant-se a què correspon l'expressió $(xy - yx)$ en la teoria clàssica. Per a fer-ho, suposa que $x(n, n - \alpha) = x_{\alpha k}$ varia lentament amb les n (és a dir, n representa un nombre gran enfront a α). Per a la y tindrem que la variació és fa en funció de β , de manera que $y(n, n - \beta) = y_{\beta k}$. Podem dir que $k_r = n_r h$ és pràcticament equivalent a $(n_r + \alpha_r)h$. Podem escriure l'expressió $xy - yx$ en termes d'aquestes n , α i β :

$$\begin{aligned} x(n, n - \alpha)y(n - \alpha, n - \alpha - \beta) - y(n, n - \beta)x(n - \beta, n - \alpha - \beta) = \\ = h \sum_r \left\{ \beta_r \frac{\partial x_{\alpha k}}{\partial k_r} y_{\beta k} - \alpha_r \frac{\partial y_{\beta k}}{\partial k_r} x_{\alpha k} \right\}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

De les variables acció-angle⁷⁷, sabem que

$$2\pi i \beta y_{\beta} \exp i(\beta \omega) t = \frac{\partial}{\partial \omega_r} y_{\beta} \exp i(\beta \omega) t$$

on ω_r son les variables d'angle, igual a $\omega_r t = 2\pi$. Llavors $(xy - yx)$ correspon a

$$-\frac{i\hbar}{2\pi} \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial k_r} \frac{\partial y}{\partial \omega_r} - \frac{\partial y}{\partial k_r} \frac{\partial x}{\partial \omega_r} \right\}.$$

En aquest punt Dirac veu que si iguaem les k_r amb les variables d'acció J_r , l'expressió anterior esdevé $\frac{i\hbar}{2\pi}$ cops el parèntesi de Poisson (que és una notació clàssica inventada un segle abans per Siméon Poisson):

$$[x, y] = \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial \omega_r} \frac{\partial y}{\partial J_r} - \frac{\partial y}{\partial \omega_r} \frac{\partial x}{\partial J_r} \right\} = \sum_r \left\{ \frac{\partial x}{\partial q_r} \frac{\partial y}{\partial p_r} - \frac{\partial y}{\partial q_r} \frac{\partial x}{\partial p_r} \right\}$$

on les p 's i les q 's són

$$\begin{aligned} [q_r, q_s] &= 0 & [p_r, p_s] &= 0, \\ [q_r, p_s] &= \delta_{rs} = 0 & (r \neq s) \\ &= 1 & (r = s) \end{aligned} \quad (5.45)$$

on δ_{rs} és la delta de Kronecker que val 1 quan $r = s$ i 0 en cas contrari.

Els parèntesis de Poisson, a més, han de satisfer les lleis de la derivació quàntica (5.40) i (5.41), que ara poden ser reescrites com

$$[x, z] + [y, z] = [x + y, z] \quad (5.40)'$$

$$[xy, z] = [x, z]y + x[y, z] \quad (5.41)'$$

Llavors, l'expressió $[x, y]$ té un significat en la teoria quàntica quan x i y són variables quàntiques si prenem l'expressió elemental donada per (5.45). S'ha de fer l'assumpció fonamental que les diferències entre els productes de Heisenberg de dos quantitats quàntiques és igual a $\frac{i\hbar}{2\pi}$ vegades el seu parèntesi de Poisson. Matemàticament, això s'expressa:

⁷⁷Per a més detall sobre el formalisme de Hamilton-Jacobi i les variables acció-angle, vegeu l'apèndix E.

$$xy - yx = \frac{i\hbar}{2\pi}[x, y] \quad (5.46)$$

Com hem vist, sabem que aquesta expressió és equivalent en el cas límit de la teoria clàssica a agafar les quantitats arbitràries k 's que etiqueten una solució igual que J_r , per la qual cosa sembla raonable prendre (5.46) com l'expressió de les condicions quàntiques generals. Aquesta expressió serà molt important en el desenvolupament de la teoria quàntica que fa Dirac en els següents dos articles, on assenta les bases de la nova estadística quàntica i que analitzarem més endavant.

No és obvi que la informació donada per l'expressió (5.46) sigui consistent. A causa de que les quantitats en ambdós costats de (5.46) han de satisfer les lleis (5.40) i (5.41) o, equivalentment (5.40)' i (5.41)', Dirac acaba exposant que les úniques condicions independents que ens dona l'expressió (5.46) són aquelles en les que x i y són p i q :

$$pq - qp = \frac{\hbar}{2\pi i}[p, q] \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r &= 0 \\ p_r p_s - p_s p_r &= 0 \\ q_r p_s - p_s q_r &= \delta_{rs} i\hbar/2\pi \end{aligned} \quad (5.48)$$

Per a raonar si les condicions quàntiques anteriors són consistents entre elles i amb les equacions del moviment, ens explica que hem de pensar que la correspondència entre la teoria quàntica i la teoria clàssica no es troba tant en el límit de $\hbar \rightarrow 0$ com en el fet que les operacions matemàtiques en les dues teories obeeixen en molts casos les mateixes lleis. Són les operacions clàssiques i les quàntiques les que no són iguals.

Com hem vist, Born i Jordan havien derivat poc abans la mateixa relació (5.47), tot i que tant ells com Dirac no eren conscients que havien publicat la mateixa relació pràcticament a la vegada⁷⁸. Ells també havien deduït la llei de conservació de l'energia però no van arribar a veure la connexió amb els parèntesis de Poisson. Sembla que també el físic americà John Slater va arribar als mateixos resultats que Dirac quan va llegir la publicació de Born i Jordan mesos més tard (degut al temps que tardaven a arribar a Amèrica les noves publicacions)⁷⁹. Pel que fa a la identitat (5.48), Kramers també hauria copsat la relació entre el parèntesis de Poisson i els commutadors quàntics, tot i això, no li va semblar que això tingués cap implicació i només li va servir per confirmar la seva creença que els problemes en la mecànica quàntica tenien sempre un equivalent clàssic⁸⁰. Van der Waerden explica que li va preguntar a Dirac com havia arribat a la fórmula (5.46), si ho havia fet seguint el camí indicat a l'article i si primer havia arribat a la fórmula (5.46) i després als casos especials (5.48) o a la inversa. Dirac li va respondre⁸¹:

Vaig obtenir la fórmula per al parèntesi de Poisson abans que els casos especials. Vaig obtenir la fórmula general seguint la línia indicada a l'article, treballant amb el cas de nombres quàntics grans. En aquell moment, jo estava esperant trobar algun tipus de connexió entre la nova mecànica i la dinàmica de Hamilton (ja que la dinàmica de Hamilton s'utilitzava molt amb el desenvolupament de Sommerfeld de la teoria de Bohr) i em va semblar que aquesta connexió es podia demostrar millor amb nombres quàntics grans.

⁷⁸[Pais et al., 1998], p. 5

⁷⁹[Kragh, 1990], p. 21

⁸⁰[Kragh, 1990], p. 22

⁸¹Fragment de la carta de Dirac a Van der Waerden del 21 d'agost de 1961, reproduït a [Van der Waerden, 1967], p. 42

Les condicions quàntiques de l'expressió (5.48) resolen, en la major part dels casos, les dificultats derivades de l'ordre de les quantitats que intervenen en les equacions del moviment: l'ordre no importa, a no ser que p_r i q_r siguin multiplicades entre elles, i això mai passa en un sistema que pugui ser descrit per una funció potencial que depengui només de les q 's i una energia cinètica que sigui funció només de les p 's. Dirac conclou que cap expressió clàssica que es troba en la teoria de Kramers i Heisenberg sobre la dispersió dels àtoms té components que siguin de la forma que em vist en (5.43), amb $k_r = J_r$ interpretada en la teoria quàntica tal i com es fa en aquest article. Dit això, cap quantitat clàssica que involucri coeficients diferencials pot ser interpretada en termes de la teoria quàntica si no es pot posar en aquesta forma.

És important veure quines propietats tenen els parèntesis de Poisson quàntics i Dirac es disposa a fer-ho en l'apartat 5 de la publicació, on vol deduir alguns resultats que són independents de l'assumpció de les condicions quàntiques (5.46) i (5.48).

Comença explicant que els parèntesis de Poisson, satisfan la identitat clàssica

$$[x, y, z] \equiv [[x, y], z] + [[y, z], x] + [[z, x], y] = 0 \quad (5.49)$$

i, en el marc de la teoria quàntica, l'expressió anterior és certa quan x , y i z són p 's o q 's.

Si H és el Hamiltonià del sistema, les equacions del moviment clàssicament s'escriuen com:

$$\dot{p}_r = [p_r, H] \quad \dot{q}_r = [q_r, H]$$

Dirac mostra que de les lleis (5.40)' i (5.41)' en la teoria quàntica tenim que:

$$\dot{x} = [x, H] \quad (5.50)$$

per a qualsevol x . I que si A és una integral de les equacions del moviments en la teoria quàntica, llavors $[A, H] = 0$ i les variables d'acció J_r han de satisfer també aquesta condició. A més, les variables P_r i Q_r han de ser canòniques:

$$[Q_r, Q_s] = 0, \quad [P_r, P_s] = 0 \quad (5.51)$$

$$[Q_r, P_s] = \delta_{rs} \quad (5.52)$$

i aquestes condicions també s'han de prendre en la teoria quàntica com les condicions que fan que les variables P_r i Q_r siguin canòniques.

Finalment Dirac analitza el cas dels estats estacionaris, és a dir, estats que no varien amb el temps. En el cas de tenir una quantitat C que no varia amb el temps, aquesta té totes les seves components (nm) igual a zero excepte aquelles que compleixen $n = m$. Cadascun d'aquestes components $C(nn)$, diu Dirac, pertany a un estat de la mateixa manera que una energia pertany a una configuració en la teoria clàssica. Els components d'una quantitat quàntica variable estan tan entrellaçats, però, que és impossible associar la suma d'alguns amb un estat determinat. En el cas de tenir totes les quantitats constants, la relació entre aquestes quantitats quàntiques es pot reduir a una relació entre $C(nn)$'s que pertanyen a un estat definit n , que és estacionari. Aquesta relació serà la mateixa que en el marc de la teoria clàssica, ja que Dirac recorda que les lleis clàssiques continuen sent vàlides per a la descripció d'estats estacionaris. En particular, l'energia serà la mateixa funció de les J 's que en el cas clàssic. Segons Dirac, aquesta és la justificació de perquè Bohr assumeix la naturalesa mecànica dels estats estacionaris. No obstant, és important remarcar que les variables quàntiques associades a un estat estacionari de Bohr, que són les amplituds i freqüències del moviment orbital, no tenen

significat físic i, per tant, no tenen importància matemàtica. Establert això, Dirac aplica l'expressió (5.50) a l'equació (5.46) i arriba a

$$H(nn) - H(mm) = \frac{h}{2\pi} \omega(nm). \quad (5.53)$$

que és justament la relació de Bohr que connecta les freqüències amb la diferència energètica entre dos estats. Com que aquesta relació tenia l'estatus de postulat en la OQT, Dirac es va sentir molt satisfet d'haver pogut arribar-hi mitjançant la seva teoria.

Per acabar, Dirac remarca que tot i que només s'han considerat sistemes periòdics múltiples, no sembla que hi hagi cap raó per pensar que les equacions fonamentals (5.46) i (5.48) no apliquen en el cas de sistemes no-periòdics.

És important remarcar que les relacions de commutació es van obtenir per diversos físics a la vegada. A part de Heisenberg i Dirac, Wolfgang Pauli i Hermann Weyl també havien proposat les noves relacions de commutació (tot i que no es va arribar a publicar)⁸².

5.2.2 La investigació preliminar de l'àtom d'hidrogen

Malgrat el ràpid desenvolupament de la nova teoria quàntica, gran part de la comunitat científica tenia una actitud més aviat escèptica envers ella. Molts dels físics de l'època esperaven veure si empíricament també donava tant bons resultats com semblava que s'obtenien teòricament. El físic estatunidenc John H. Van Vleck va expressar-ho de la següent manera⁸³:

Vaig esperar amb ganes a veure si algú mostrava que l'àtom d'hidrogen sortia amb els mateixos nivells d'energia que en la teoria original de Bohr, en cas contrari, la nova teoria seria una il·lusió.

Ràpidament després de la publicació de l'article anterior de Dirac, al gener de 1926 va aparèixer un segon article on tractava l'àlgebra de la nova mecànica quàntica i abordava directament el problema plantejat per Van Vleck. Aquest article, titulat "Mecànica quàntica i una investigació preliminar de l'àtom d'hidrogen"⁸⁴, també va ser comunicat per Fowler a la revista de la *Royal Society*. La publicació comença parlant de les lleis algebriques que governen les variables dinàmiques. Dirac explica que la teoria electrodinàmica clàssica serveix per explicar amb èxit molts aspectes atòmics, però que falla en alguns aspectes fonamentals i habitualment s'havia pensat que aquesta dificultat residia en que alguna assumpció de la teoria clàssica era falsa. Com ja feia en la publicació anterior de desembre de 1925, remarca que en una publicació recent de Heisenberg⁸⁵ es dona la clau sobre la qüestió: si x i y són funcions de les coordenades i moments del sistema, en general tindrem que xy no és igual a yx . Enlloc de satisfer la llei commutativa de la multiplicació, les variables canòniques q_r, p_r ($r = 1, \dots, u$) d'un sistema amb u graus de llibertat satisfan les condicions quàntiques (donades per l'expressió (5.48) analitzada en l'apartat anterior). Dirac afirma que⁸⁶:

El fet que les variables usades per a descriure el sistema dinàmic no satisfaguin les lleis de commutació, significa, per suposat, que no són números en el sentit de la paraula prèviament usat en matemàtiques.

⁸²[Kragh, 1990], p. 20; [Duncan and Janssen, 2023], p. 454

⁸³Reproduït a [Kragh, 1990], p. 22

⁸⁴[Dirac, 1926b]

⁸⁵[Heisenberg, 1925b]

⁸⁶[Dirac, 1926b], p. 562

És per això que Dirac diu que hi ha, doncs, dues classes de números: els “*q-numbers*”, que seran les variables quàntiques i els números de les matemàtiques clàssiques que satisfan la llei de commutació, els “*c-numbers*”. Els *q-numbers* diu que són difícils de descriure. Per exemple, afirma, un no pot dir que un *q-number* sigui més gran que un altre. Sabem, però, que satisfan les lleis de l'àlgebra, excepte la llei commutativa de la multiplicació. Com a conseqüència, una funció $f(z)$ d'un *q-number* z no es pot definir de manera anàloga a com es feia en el cas de funcions de variables *c-number* reals, sinó que només se'n pot definir la relació algebraica que relaciona $f(z)$ amb z . Per a poder comparar els resultats d'una teoria que inclou *q-numbers* amb els resultats experimentals, afirma que hi ha d'haver alguna manera de representar els *q-numbers* mitjançant *c-numbers*. És a dir, un ha de poder calcular els nombres clàssics que representen $x + y$, xy i yx quan se li donen dos nombres clàssics que representen x i y .

A la secció 2, Dirac defineix el parèntesis de Poisson per a dos nombres quàntics x i y com

$$xy - yx = ih[x, y]. \quad (5.54)$$

i en dona totes les seves propietats (que no enumerem aquí perquè no aporten valor a la nostra investigació).

Mitjançant els parèntesis de Poisson, Dirac escriu que les equacions clàssiques del moviment d'un sistema determinat en la teoria clàssica per un Hamiltonià H que és funció de les p 's i les q 's com:

$$\dot{x} = [x, H]. \quad (5.55)$$

Dirac afirma que en la teoria quàntica, el Hamiltonià serà un *q-number* i, en el cas d'un sistema multiperòdic, per tal de poder representar els *q-numbers* mitjançant *c-numbers* la x s'ha de representar per les component harmòniques $x(nm)e^{i\omega(nm)t}$.

Partint d'un conjunt de variables q_r, p_r que satisfan les relacions de commutació de Heisenberg, Dirac estableix que el conjunt de variables Q_r, P_r seran canòniques si es poden escriure amb elles les expressions (5.51) i (5.52) i que les relacions entre les variables originals i les canòniques s'han de poder escriure de la forma:

$$Q_r = bq_r b^{-1}, \quad P_r = bp_r b^{-1} \quad (5.56)$$

de manera que Dirac hauria redescobert la fórmula de Born per a les transformacions canòniques, tot i que no sembla que li atorgui un paper massa rellevant.

Dirac també s'endinsa en les diferències fonamentals entre l'àlgebra de la mecànica clàssica i la de la mecànica quàntica, centrant-se particularment en la naturalesa no commutativa de les variables quàntiques que ha anomenat *q-numbers*. La discussió de Dirac es tant profunda com tècnica, emfatitzant el punt de partida des de l'àlgebra clàssica degut a la no commutativitat dels operadors mecanicoquàntics. Dirac explora les implicacions d'aquesta àlgebra no commutativa per a definir funcions de *q-numbers* i la diferenciació i l'expansió de funcions en termes dels *q-numbers*, assentant així les bases per a la descripció quàntica dels sistemes dinàmics. La secció és crucial per entendre l'estructura algebraica que sustenta la mecànica quàntica, destacant els aspectes nous i no intuïtius de la teoria que es desvien de la física clàssica. Tot i això, nosaltres no entrarem en detall aquí, ja que el contingut de la secció no aporta valor a la nostra investigació sobre la indistingibilitat de les partícules i l'origen de l'estadística quàntica.

A continuació s'analitza el cas d'un sistema multiperòdic en la teoria quàntica. En aquesta secció, Dirac estableix les propietats fonamentals que defineixen un sistema dinàmic com a periòdic múltiple dins del marc de la teoria quàntica, destacant-ne les propietats clau. En primer lloc, els sistemes periòdics múltiples es caracteritzen per un conjunt de variables uniformitzant J_r , que són les

variables acció-angl⁸⁷, les quals són considerades variables canòniques. Això significa que satisfan relacions específiques de commutació, indicatives de l'estructura quàntica subjacent al sistema. Per exemple, els parèntesis de Poisson entre aquestes variables tenen valors específics; com $[J_r, J_s] = 0$, que demostra la naturalesa quàntica d'aquestes relacions. En segon lloc, es destaca que el Hamiltonià H , que descriu l'energia total del sistema, és una funció exclusiva de les variables J . Això implica que la dinàmica del sistema pot descriure's completament en termes d'aquestes variables uniformitzants, la qual cosa és crucial per a la quantificació del sistema. A més, les variables originals del sistema, com les coordenades i els moments, són funcions periòdiques de les noves variables. Això vol dir que poden ser expressades en sèries de Fourier, amb components que depenen de les variables J i exhibeixen periodicitat amb un període de 2π . Com es veu, doncs, les variables no són simplement números sinó operadors que satisfan relacions de commutació complexes.

Mostra, doncs, que per a un sistema multiperòdic els *q-numbers* es poden representar per matrius de tal manera que el producte xy es representa pel producte de matrius. En la nostra terminologia actual, els sistemes multiperòdics són sistemes que tenen un espectre energètic purament discret i, estrictament parlant, la representació matricial es pot aplicar només a aquest cas. L'enfocament més general de Dirac presenta l'avantatge que també té significat quan un espectre o una part d'ell es continu. Dirac se'n va adonar això clarament tal com mostra al final de la secció 1⁸⁸ quan diu⁸⁹:

[...] un *q-number* es pot representar per *c-numbers* d'aquesta manera quan té les propietats periòdiques necessàries. Un *q-number* encara té un significat i es pot utilitzar per a l'anàlisi quan el sistema no es multiperòdic, encara que no hi ha manera de representar-lo mitjançant *c-numbers*.

Dirac utilitza totes aquestes propietats per desenvolupar un marc per a l'anàlisi quàntica de sistemes dinàmics que són periòdics en el temps. La secció 4 és essencial per comprendre com Dirac generalitza conceptes de la mecànica clàssica a la mecànica quàntica, introduint un formalisme matemàtic que permet descriure de manera efectiva sistemes quàntics complexos. Aquest enfocament és fonamental per a la descripció de sistemes quàntics, especialment en el context de l'àtom d'hidrogen que Dirac resol a les seccions 5-7 de la publicació, on aquestes idees ajuden a explicar les propietats espectrals observades experimentalment. Dirac mostra que les freqüències de transició per a l'àtom d'hidrogen són

$$\omega_n = \frac{\pi m e^4}{h} \left(\frac{1}{P^2} - \frac{1}{(P + \frac{nh}{2\pi})^2} \right) \quad (5.57)$$

on n és un enter. Dirac se'n va adonar que, quan la quantitat P és un enter múltiple de $h/2\pi$, el resultat (5.57) coincideix amb els que havia obtingut Bohr experimentalment al 1913, però no va ser capaç de demostrar que P havia de ser sempre un enter múltiple de $h/2\pi$ i, per tant, no es pot dir la derivació de Dirac de l'espectre de l'hidrogen sigui completa.

Kragh explica⁹⁰ que Dirac sabia que Pauli ja havia obtingut una derivació de l'espectre de l'hidrogen (Heisenberg l'havia informat a través d'una carta amb data 20 de novembre de 1925) i havia llegit part de la publicació de Pauli abans de la seva publicació. Malgrat que Pauli hauria resolt l'espectre de l'hidrogen abans que Dirac, el treball de Dirac va aparèixer publicat abans. Això va

⁸⁷Vegeu l'apèndix E per a més detall sobre aquestes variables.

⁸⁸[Van der Waerden, 1967], p. 59

⁸⁹[Dirac, 1926b], p. 563

⁹⁰[Kragh, 1990], p. 23

ser resultat en part de la ràpida impressió per part de la revista *Proceedings of the Royal Society* i també a un cert retard que va sofrir la publicació del treball de Pauli. No obstant això, la derivació de Dirac és completament diferent i molt més general, ja que el seu mètode incloïa un tractament de les variables acció-angle que Pauli encara no havia arribat a desenvolupar.

Capítol 6

L'estadística quàntica en les publicacions de Heisenberg

Després de la investigació portada a terme, creiem que Heisenberg estableix les bases de la nova estadística quàntica incorporada a la teoria matricial a través de quatre publicacions.

La primera d'aquestes publicacions és l'article "El problema de molts cossos i la ressonància en la mecànica quàntica"¹, on Heisenberg aborda les interaccions entre partícules en un sistema amb múltiples cossos. Aquest és l'article més rellevant en el marc de la nostra investigació ja que és on Heisenberg introdueix el concepte de ressonància que, com veurem més endavant, és la manera com ell incorpora els efectes de la indistingibilitat de les partícules. L'analitzem a la secció 6.1 d'aquest capítol.

Les altres tres publicacions, que hem considerat complementàries per tal de poder obtenir la imatge completa de la visió estadístico-quàntica de Heisenberg són: "Sobre els espectres de sistemes atòmics amb dos electrons"², que veurem a la secció 6.2.1, publicació en la que Heisenberg analitza l'espectre d'un sistema atòmic amb dos electrons com a cas especial del problema d'un sistema format per moltes partícules en la mecànica quàntica; l'article que porta per títol "Fluctuacions i mecànica quàntica"³, que Heisenberg publica també a la revista *Zeitschrift für Physik* l'any 1926 i que veurem a la secció 6.2.2, on reafirma el caràcter discontinu de l'energia i advoca a favor de visió corpuscular de la matèria, com una reacció en contra de la teoria ondulatoria; i, per últim, la publicació titulada "El problema de molts cossos i la ressonància en la mecànica quàntica II"⁴, que és una recopil·lació i correcció de la feina feta en les publicacions anteriors⁵ en la que busca generalitzar el seu model per al cas d' n cossos, analitza casos concrets i posa exemples numèrics de la teoria desenvolupada per Heisenberg per a tractar el sistema format per més d'un cos idèntic. El resum inicial de l'article diu així⁶:

Les lleis de la mecànica quàntica s'apliquen a àtoms amb múltiples electrons. En particular, s'investiga la qüestió de com es relaciona el fenomen de la ressonància mecànica

¹[Heisenberg, 1926a]

²[Heisenberg, 1926c]

³[Heisenberg, 1926b]

⁴[Heisenberg, 1927a]

⁵En aquest treball Heisenberg ja identifica correctament les estadístiques de Bose-Einstein i de Fermi i les cita correctament.

⁶[Heisenberg, 1926a], p. 411

quàntica amb l'estructura multiplet dels sistemes complicats d'àtoms. El mateix fenomen de ressonància s'estudia en la teoria de les molècules i els seus espectres de bandes i hi condueix a una interpretació de la coneguda anomalia d'intensitat en determinades bandes de rotació.

No dedicarem una secció a comentar aquesta publicació com fem amb la resta, ja que no n'hem fet una anàlisi extensa perquè hem vist que no aporta valor a la nostra investigació.

6.1 El problema de molts cossos en la mecànica quàntica

Amb la hipòtesi de l'espín de l'electró que havien proposat George Uhlenbeck i Samuel Goudsmit a la tardor del 1925⁷, molts físics van començar a tenir l'esperança de poder trobar una solució per al problema de l'heli i una explicació per a la regla d'exclusió de Pauli⁸. En aquesta tessitura situem la primera de les publicacions de Heisenberg de la sèrie de quatre treballs que hem considerat seminals pel que fa a la fundació de les estadístiques quàntiques en el context de la mecànica matricial. Consisteix en un article de 15 pàgines, rebut en alemany a la revista *Zeitschrift für Physik* l'11 de juny del 1926 i publicat el 24 d'agost del 1926 i que porta per títol “El problema de molts cossos i la ressonància en la mecànica quàntica”⁹.

Aquesta publicació (i les altres dos de Heisenberg que analitzarem a la secció següent) ha estat analitzada prèviament per alguns autors tot i que, costa trobar anàlisi en profunditat de l'article com la que nosaltres volem portar a terme. En la nostra investigació hem consultat sobretot la feina feta per Duncan i Janssen al 2023¹⁰ i Monaldi a l'any 2013¹¹, que ens han servit com a referència. Previ a aquests treballs, hi ha un llibre escrit per George Birtwistle¹² a l'any 1928, en el que es dedica a analitzar els darrers desenvolupaments de la mecànica quàntica existents en aquell moment, entre ells l'article de Heisenberg que ens ocupa. No obstant, com diu Jaume Navarro¹³, el llibre de Birtwistle és decebedor des del punt de vista pedagògic. Al contrari del que nosaltres pretenem fer, Birtwistle no entra al fons dels desenvolupaments fets per Heisenberg i es dedica només a fer un simple relat, llistant quines són les idees més noves i els últims desenvolupaments que s'havien publicat fins aleshores en el marc de la mecànica quàntica. En paraules de Fowler¹⁴, “[Birtwistle va donar] una reproducció convenient i fidel però acrítica de gran part del treball previ a la teoria”.

En aquest article Heisenberg vol proporcionar un fonament pel tractament quàntic del problema de molts cossos i el “característic fenomen de ressonància” que es detecta en un sistema d'aquest tipus. Segons ell mateix diu en el resum inicial, també s'establirà una relació entre el resultat obtingut i el comptatge de Bose-Einstein i el principi d'exclusió de Pauli. Veiem doncs que aquest treball està directament relacionat amb el sorgiment de l'estadística quàntica, que és el nostre tema d'interès. Per una banda, veurem quin és el comptatge que obté Heisenberg a partir del seu mètode i també com aquest és relaciona amb el mètode desenvolupat per Bose i Einstein. També podrem analitzar quin paper juga el principi d'exclusió de Pauli en l'estadística quàntica dins del marc de la nova mecànica

⁷[Uhlenbeck and Goudsmit, 1925]

⁸[Pauli, 1925]

⁹[Heisenberg, 1926a]

¹⁰[Duncan and Janssen, 2023], p. 71-79, 532-545

¹¹[Monaldi, 2013], p. 129

¹²[Birtwistle, 1928]

¹³[Navarro, 2013], p. 243

¹⁴Reproduïdes a [Navarro, 2013], p. 244

quàntica, ja que el mètode de Fermi (on el principi d'exclusió ja s'ha tingut en compte, a diferència del mètode de Bose-Einstein que és anterior a la publicació de Pauli on el formula) s'emmarca encara dins la teoria quàntica antiga. Per altra banda, analitzarem que és el que Heisenberg anomena fenomen de ressonància i quina relació té aquest fenomen amb la propietat d'indistingibilitat de les partícules.

L'article comença explicant que fins aquell moment la mecànica quàntica només s'havia aplicat a sistemes consistents en una massa en moviment, degut a les dificultats matemàtiques, i que no és fins els treballs recents de Schrödinger¹⁵ que s'han començat a produir avenços. Explica que Schrödinger, partint de la teoria ondulatoria de De Broglie¹⁶, ha descobert una via matemàtica que porta de manera més còmode cap a la regió de la mecànica quàntica. Segons la teoria desenvolupada per Schrödinger hi ha una similitud formal molt estreta entre l'òptica ondulatoria en l'espai multidimensional i la mecànica ondulatoria, de la mateixa manera que la hi ha entre la mecànica clàssica i l'òptica geomètrica en l'espai multidimensional de Hamilton. Per un sistema amb f graus de llibertat, Schrödinger substitueix el problema mecanicoquàntic per un problema de valors propis en un espai amb f dimensions: les energies dels estats estacionaris són els valors propis del sistema i els elements de matriu apareixen com a coeficients d'un desenvolupament de funcions pròpies, de manera que si es troben les funcions pròpies es poden determinar els elements d'amplitud mitjançant una quadratura pura. Heisenberg remarca que hi ha, però, una diferència important entre el seu punt de vista i el de Schrödinger pel que fa a la interpretació del formalisme matemàtic: en la mecànica matricial les equacions es basen en les observacions físiques i per això no s'ha d'intentar estendre les imatges visuals. Per il·lustrar-ho, Heisenberg se centra en l'exemple de l'electró rotant. Explica que tal i com ell ho veu, el mètode de Schrödinger no presenta una teoria ondulatoria de la matèria en el sentit de De Broglie. La transició d'un espai d' f dimensions i el càlcul de la velocitat d'ona a partir de les energies potencials recíproques de les partícules, implica un préstec de les idees de la teoria corpuscular i si es pogués desenvolupar una teoria ondulatoria de la matèria en l'espai ordinari tridimensional conseqüent, corresponent al marc donat per De Broglie i Einstein, s'hauria donat una descripció gairebé exhaustiva dels processos atòmics en termes de les idees ordinàries espai-temporals que es tenien aleshores. Remarca que tenint en compte la cada cop més estreta analogia entre la llum i la matèria, es podria pensar que una teoria ondulatoria de la matèria permetria una descripció de les experiències atòmiques, de la mateixa matèria que una teoria ondulatoria de la llum explicava les experiències òptiques. Aquest fet, segons ell, posa encara més èmfasi en que la mecànica matricial estigui basada en la idea corpuscular de la matèria. Heisenberg també remarca que les dificultats físiques no s'han de discutir en aquest treball ja que, tenint en compte l'estat de la qüestió, es dona per satisfet en haver pogut comprovar que el mètode de Schrödinger i la mecànica matricial es complementen entre sí. En definitiva Heisenberg fa una crítica a les funcions d'ona de Schrödinger i remarca que ell té clar que per al problema de molts cossos és més útil la seva metodologia que la de Schrödinger. Per tot això, ell se centrarà en la versió corpuscular de la matèria.

Ja hem dit que l'objectiu de la investigació és el tractament de sistemes compostos per diversos punts massics. En aquest context s'identificaven en aquella època un sèrie de dificultats, com la manca d'anàlegs de la teoria de De Broglie i la prohibició de Pauli en la mecànica quàntica, així com problemes en la interpretació dels espectres d'alcalinoterris i de l'heli (que es poden resumir en una distància entre els sistemes singlet i triplet massa gran com per ser interpretada com una diferència en l'intercanvi energètic magnètic dels dos electrons en rotació). En aquella època no s'entenia el motiu pel que semblava que l'heli presentava dues línies espectrals superposades i, com

¹⁵[Schrödinger, 1926f]

¹⁶[De Broglie, 1925]

avançament del que veurem en aquesta secció, Heisenberg resoldrà això a partir del desdoblament de les funcions d'ona en dos, una simètrica i una antisimètrica, degut a la introducció de l'espín i del principi d'exclusió de Pauli. La investigació següent, segons ell mateix explica, pretén analitzar de manera precisa les conclusions derivades d'aplicar la mecànica quàntica al problema de múltiples electrons. Avança que com a resultat d'això, aquesta anàlisi resol les dificultats esmentades i estableix una connexió amb el comptatge de Bose-Einstein¹⁷.

A la primera secció es planteja el problema de molts cossos més senzill que es pot plantejar: el d'un sistema de dos oscil·ladors acoblats. Com és sabut, un sistema d'aquest tipus sempre es pot descompondre en dos oscil·ladors desacoblats si l'energia d'intercanvi és una funció quadràtica de les coordenades. Segons Heisenberg, aquest exemple ofereix l'avantatge que no presenta diferències en el tractament a partir de la teoria clàssica, la teoria quàntica vigent fins aquell moment (OQT) i la nova mecànica quàntica (tot i que deixa clar que haurem de renunciar a l'anàleg mecànic-clàssic quan es tracten sistemes més generals).

En el cas d'un sistema atòmic que té totes les seves parts iguals (els electrons) i que estan sotmesos a forces també iguals (és a dir, un sistema format per dos electrons que oscil·len amb la mateixa freqüència), Heisenberg escriu que el hamiltonià que el caracteritza és el següent:

$$H = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{m}{2}\omega^2q_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{m}{2}\omega^2q_2^2 + m\lambda q_1q_2; \quad (6.1)$$

on les masses i freqüències dels dos oscil·ladors que es consideren acoblats són iguals. En aquesta equació, q_1, q_2 són les coordenades i p_1, p_2 els moments, m la massa dels cossos (electrons), ω la freqüència dels oscil·ladors i λ la constant d'intercanvi. L'últim terme de l'equació anterior representa, doncs, la interacció entre els dos electrons mentre aquests encara estan acoblats. Aplicant la transformació coneguda

$$q'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad q'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2), \quad (6.2)$$

on q'_1 i q'_2 són els modes propis de vibració de les dues partícules quan s'han desacoblat (q'_1 és el moviment del centre de masses i q'_2 representa la distància entre les dues partícules), els oscil·ladors queden sense interacció entre ells i el Hamiltonià no tindrà el terme d'interacció λ , de manera que l'equació (6.1) es transforma en:

$$H = \frac{1}{2m}p_1'^2 + \frac{m}{2}\omega'^2q_1'^2 + \frac{1}{2m}p_2'^2 + \frac{m}{2}\omega'^2q_2'^2 \quad (6.3)$$

on $\omega_1'^2 = \omega^2 + \lambda$ i $\omega_2'^2 = \omega^2 - \lambda$.

A més, el Hamiltonià H es descompon en dues energies d'oscil·lació que corresponen a les dues "freqüències principals". Si només està excitada la primera q'_1 , les dues partícules vibren en fase en el mateix sentit i si només està excitada la q'_2 , vibren alhora en sentits oposats (amb una diferència de fase π) com es mostra a la figura 6.1.

Les energies dels estats estacionaris del sistema global queden representades per la igualtat:

$$H_{n'_1, n'_2} = \frac{\omega'_1 h}{2\pi} \left(n'_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\omega'_2 h}{2\pi} \left(n'_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (6.4)$$

¹⁷Cita l'article de Bose [Bose, 1924] i en una nota a peu de pàgina diu que l'aplicació de l'estadística de Bose a partícules materials, que té a veure amb el que ell farà a continuació, està donada a la publicació d'Einstein [Einstein, 1924] i [Einstein, 1925a].

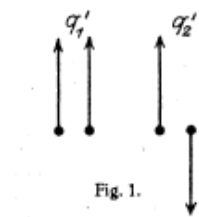


Figura 6.1: Figura 1 de l'article [Heisenberg, 1926a] (p. 415)

on n'_1 i n'_2 són nombres sencers.

A partir d'aquesta igualtat Heisenberg designa cada terme amb dos subíndexs n'_1, n'_2 i obté la figura 6.2. Val la pena remarcar que en aquest punt del treball Heisenberg apunta que encara no ens hem de fixar en la diferència entre els punts (·) i creus (+) en aquesta figura.

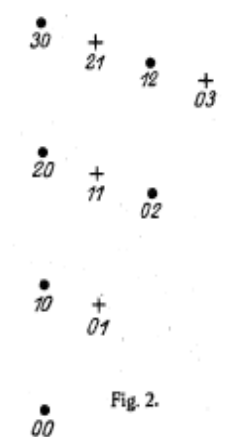


Figura 6.2: Figura 2 de l'article [Heisenberg, 1926a] (p. 415)

La publicació continua amb l'anàlisi de les possibles transicions. Per tenir una analogia amb els sistemes atòmics, Heisenberg planteja el cas en que els dos oscil·ladors són dues partícules carregades. Donat que les partícules podran oscil·lar o bé en el mateix sentit o bé en oposició, el moment dipolar elèctric ve essencialment donat per $Q_1 + Q_2$. Com es veu fàcilment a partir de la figura 6.1, només el primer mode propi té un moment dipolar elèctric. Al tractar-se d'una funció sinusoidal, pel principi de correspondència de Bohr, això implica que només tenen lloc transicions de $n'_1 = 1$, o sigui, en la figura 6.2 només hi haurà transicions en direcció vertical.

A causa de la simetria en Q_1 i Q_2 , al calcular el quadrat o el cub de Q'_1 , no s'obté cap diferència en el resultat si s'intercanvien les partícules 1 i la 2. En canvi, en el cas de Q'_2 , que és la resta de Q_1 i Q_2 , veiem que sí que hi ha una diferència significativa si s'intercanvien les partícules degut al signe menys. El quadrat i el cub de Q'_2 s'escriuen com:

$$Q_2'^2 = Q_1^2 - 2Q_1Q_2 + Q_2^2$$

$$Q_2'^3 = Q_1^3 - 3Q_1^2Q_2 + 3Q_1Q_2^2 - Q_2^3$$

En el cas de Q'_2 , doncs, no podem tenir potències d'ordre senar perquè, a causa dels termes amb signe negatiu, el sistema no és invariant sota una permutació entre les dues partícules. Simplificant:

n'_2 només pot tenir variacions de valor parell ja que, si no és així, surt una diferència $Q_1 Q_2$ diferent de l'obtinguda en les expressions anteriors. En canvi, n'_1 no té cap restricció en la manera en la que pot variar. Veiem llavors que mentre n'_1 canvia d'una unitat en una unitat, n'_2 només pot variar de dos unitats en dos unitats. Amb això s'introdueix la limitació que els termes representats per $\cdot$ (parells) sempre transicionen cap a un altre estat $\cdot$ mentre que els representats per $+$ (senars), ho fan sempre cap a un altre estat tipus $+$. És per això que en la figura 6.2 només es poden produir transicions en la direcció vertical, sempre sobre la mateixa columna. Heisenberg també afirma que¹⁸:

L'esquema de termes de la figura 6.2 també es pot descompondre en dos sistemes ($+$ i $\cdot$), fins al punt que només són possibles combinacions internes al sistema $+$, o respectivament $\cdot$, i mai són possibles combinacions entre ells. L'absència d'intercombinacions està assegurada per la identitat original dels oscil·ladors acoblats.

Afegiríem: i també per la condició que hem vist sobre les n en el cas de variacions senars sobre elles: un punt ($\cdot$) mai pot passar a ser una creu ($+$), perquè per passar de la sèrie dels punts a la sèrie de les creus, n'_2 hauria de variar en un número senar.

Hem vist com Heisenberg assimila una "propietat" que presenten els sistemes formats per partícules carregades idèntiques, com una "simetria" entre Q_1 i Q_2 . Aquesta simetria li permet identificar quines transicions estaran prohibides i quines podrà realitzar la partícula en el sistema.

En aquest punt Heisenberg es planteja la següent qüestió: si per un moment tenim en compte la identitat original dels oscil·ladors, en el tractament quàntic apareix un problema d'indeterminació característica degut a aquesta falta d'intercombinacions. Es pregunta¹⁹: "Es realitzen a la natura els dos sistemes $+$ i $\cdot$, o només els sistemes $\cdot$, o només els $+$?" La resposta que dona és que tant els sistemes de $\cdot$ com els de $+$ són una solució del problema plantejat amb l'equació (6.1), igual que la combinació de tots dos sistemes. Heisenberg remarca que:

Aquesta indeterminació de la solució mecanicoquàntica és el resultat més essencial de la investigació.

Aquesta "doble solució" serà la clau per entendre finalment l'espectre de l'heli i de l'ió liti i permetrà explicar tots els aspectes que no tenien raó de ser en el marc de l'antiga teoria quàntica. Avancem que la doble funció d'ona solució del problema és la causa de la doble sèrie de línies espectrals que s'observa en l'espectre dels elements d'aquest tipus: la funció d'ona espacial simètrica dona lloc, típicament, als estats singlet (que es caracteritzen per tenir espins antiparal·lels), mentre que la funció d'ona antisimètrica dona lloc als estats triplet (caracteritzats per espins paral·lels).

Tornant a l'article, l'afirmació que fa Heisenberg a continuació ens fa pensar que en aquell moment encara no tenia clara la diferència entre l'estadística quàntica plantejada per Bose-Einstein i una estadística que acceptés les implicacions del principi d'exclusió de Pauli:

[La indeterminació de la solució] dóna la llibertat de que es puguin adaptar les condicions del comptatge de Bose-Einstein i la prohibició de Pauli de les òrbites equivalents sense restricció sobre el tipus de sistema mecanicoquàntic. De la investigació més precisa d'aquests fets m'agradaria mostrar que els sistemes acoblats sempre es comporten de manera similar que en l'exemple amb que ho hem il·lustrat.

¹⁸[Heisenberg, 1926a], p. 415

¹⁹[Heisenberg, 1926a], p. 416

També sembla clar que Heisenberg vol demostrar que, amb un canvi de les regles, s'imposa la superioritat explicativa del punt de vista corpuscular per sobre de l'ondulatori. Amb paraules del propi Heisenberg:

I també, si un es restringeix a la qüestió de l'experiència, crec que es dona el cas en què la imatgeria ondulatoria està forçada a recórrer a la il·lustració amb el moviment de corpuscles en l'espai, en els quals no és vàlida la cinemàtica clàssica. Un recorda, per exemple, la imatge d'un electró girant.

A continuació Heisenberg vol fer el mateix que ha fet amb oscil·ladors però amb els dos electrons de l'àtom d'heli. Ara, la λ que representa la interacció entre els dos elements serà la interacció Coulombiana entre els electrons. Comença explicant que en la teoria clàssica dos sistemes que experimenten oscil·lacions periòdiques només poden entrar pròpiament en ressonància si les freqüències dels sistemes individuals són independents de la energia i aproximadament igual en els dos sistemes i que, en aquest cas, només es pot parlar de ressonància en el cas de tenir oscil·ladors harmònics. En canvi, en la mecànica quàntica tindrem que dos sistemes atòmics sempre entren en ressonància -d'acord amb la majoria d'experiències, remarca Heisenberg- si la freqüència d'absorció d'un dels sistemes coincideix amb la freqüència d'emissió de l'altre o a l'inrevés. Segons això, es pot deduir que²⁰:

La ressonància en la mecànica quàntica és un fenomen molt més general que en la teoria clàssica.

Es planteja el cas de dos sistemes (electrons) completament idèntics a i b , cadascun amb f graus de llibertat i acoblat segons un terme d'intercanvi d'energia λH^1 , de manera que els sistemes individuals a i b no poden ser degenerats i que les energies dels seus estats estacionaris venen donades per H_n^a i H_m^b , respectivament.

L'energia conjunta dels estats estacionaris n i m , sense considerar la interacció entre els dos sistemes s'escriu com

$$H_{nm} = H_n^a + H_m^b \quad (6.5)$$

Degut a que els electrons són perfectament idèntics, el sistema global presenta una degeneració ja que:

$$H_{nm} = H_{mn} \quad (6.6)$$

És a dir, que cada valor propi el trobem dos cops excepte els casos en que $n = m$. Aquesta degeneració, que ell anomena "degeneració de ressonància", s'interpreta com que²¹:

Hi ha ressonància sempre que els dos sistemes originalment no estiguin en el mateix estat; aleshores l'intercanvi dels dos sistemes produeix la mateixa energia; només per estats equivalents de les parts del sistema la ressonància (o la degeneració) no s'aplica.

²⁰[Heisenberg, 1926a], p. 416

²¹[Heisenberg, 1926a], p. 417

Veiem com Heisenberg parla de ressonància en aquells casos en que es troben dos configuracions per a les que es produeix el mateix intercanvi d'energia (emesa o absorbida). És a dir, sempre que es tinguin dos electrons completament idèntics situats en estats energètics diferents, una permutació entre ells donarà lloc a una degeneració (o ressonància, segons Heisenberg). Per donar una imatge més visual d'això Heisenberg fa referència a la figura 6.3, que es presenta com un exemple dels termes espectrals obtinguts d'aquesta forma. En la figura 6.3 veiem s'ha desdoblcat cada sèrie de punts (·) en dues, considerant es tenen “dos cops” cadascun dels nivells d'energia, un per al cas en que sigui l'electró 1 qui canvia de nivell respecte l'estat anterior i l'altre considerant el cas que sigui l'electró 2 qui ha canviat de nivell.

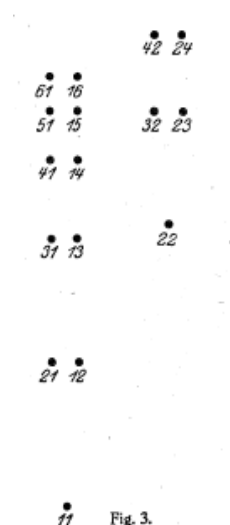


Figura 6.3: Figura 3 de l'article [Heisenberg, 1926a] (p. 417)

Heisenberg ara ens diu que en el sistema pertorbat per l'intercanvi d'acció, la degeneració desapareix, ja que té lloc una desviació que fa que l'energia oscil·li d'aquí cap allà entre les dues parts del sistema. És a dir, en el cas del sistema pertorbat, ens hem d'imaginar que la interacció entre les dues partícules fa que hi hagi una pulsació d'energia entre ambdues parts del sistema. Com en el cas de l'oscil·lador harmònic, hi haurà una oscil·lació de l'energia i, per tant, es podrà produir un fenomen de ressonància en aquesta oscil·lació. Tornarem sobre aquesta reflexió més endavant ja que és crucial en la nostra investigació, perquè pensem que és a través d'aquesta ressonància com Heisenberg interpreta els efectes de la indistingibilitat en els sistemes de partícules idèntiques.

Heisenberg escriu la relació formal de la següent manera: l'energia total $\mathbf{W}^1$ del sistema pertorbat ve donada, en primera aproximació, pel valor mig temporal de $\mathbf{H}^1$ sobre el moviment sense pertorbar i aquest valor mitjà contindrà, en general, els termes corresponents a les transicions en les que els sistemes a i b s'intercanvien els llocs.

Per tal de fer $\mathbf{W}^1$ una matriu diagonal caldrà dur a terme una transformació canònica del següent tipus²²:

$$\mathbf{W}^1 = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}^1 \mathbf{S} \quad (6.7)$$

²²Heisenberg indica que el càlcul es pot trobar al treball d'ell, Born i Jordan [Born et al., 1926], es refereix al càlcul de la transformació canònica d'una matriu.

$$\mathbf{q}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{q} \mathbf{S} \quad (6.8)$$

on $\mathbf{S}$ és una matriu només té termes diagonals i termes que corresponen a transicions entre estats de la mateixa energia, i que per als estats no degenerats els termes diagonals tenen valor 1. Cal solucionar les dues equacions lineals següents amb les dues S_{nm} , S_{mn} no conegudes:

$$\begin{cases} W^1 S_{nm} - H^1(nm, nm) S_{nm} - H^1(nm, mn) S_{mn} = 0 \\ -H^1(mn, nm) S_{nm} + W^1 S_{mn} - H^1(mn, mn) S_{mn} = 0 \end{cases} \quad (6.9)$$

Tenint en compte la simetria de $\overline{H^1}$ en els sistemes a i b (és a dir, tenint en compte que l'energia del sistema no canvia si intercanviem les dues partícules), s'obté

$$H^1(nm, nm) = H^1(mn, mn), \quad H^1(nm, mn) = H^1(mn, nm) \quad (6.10)$$

ja que els elements diagonals hem vist que són iguals segons (6.6).

Es pot consultar l'apèndix C per entendre la notació que fa servir Heisenberg, ja que en la publicació hi ha una mica de desgavell i de falta de coherència pel que fa als índex i subíndexs que identifiquen els elements de matriu en les diferents expressions.

Un cop hem identificat amb l'expressió (6.9) el sistema d'equacions que caracteritza el problema, s'enumeren les solucions que s'obtenen dels zeros dels determinants d'aquestes equacions, mitjançant nm i mn . Aquests números corresponen als nombres quàntics n' dels modes propis mencionats abans i que no caracteritzen els estats individuals de cada part del sistema. Tenint en compte que en cada estat les dues parts efectuen els mateixos moviments (tot i que amb diferent fase), les solucions de (6.9) aplicant (6.10) són:

$$\begin{cases} W_{nm}^1 = H^1(nm, nm) + H^1(nm, mn), \\ S_{nm, nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}, S_{mn, mn} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ W_{mn}^1 = H^1(nm, nm) - H^1(nm, mn), \\ S_{nm, mn} = \frac{1}{\sqrt{2}}, S_{mn, nm} = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \end{cases} \quad (6.11)$$

Pel que fa a la notació, els subíndexs desapareguts dels elements de la matriu S i W^1 a l'expressió (6.9), veiem que els recupera quan escriu la solució del sistema d'equacions (6.11).

Un cop solucionat el sistema d'equacions es veu que l'efecte que té l'acoblament és que no trobem dos valors iguals de l'energia. Això Heisenberg ho il·lustra mitjançant la figura 6.4, que mostra el que és el resultat decisiu del treball des del seu punt de vista²³:

Els termes espectrals es poden dividir en dues sèries, que no es poden mesclar entre elles.

²³[Heisenberg, 1926a], p. 418

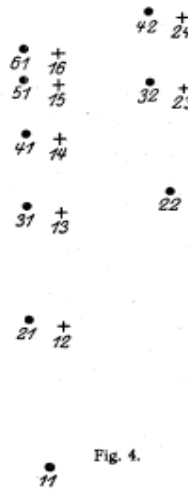


Figura 6.4: Figura 4 de l'article [Heisenberg, 1926a] (p. 418)

Aquestes dues sèries s'il·lustren en la imatge 6.4 de manera que una sèrie ve representada per les creus (+) i l'altra pels punts (·). Amb això, segons Heisenberg es pot tornar a expressar l'emissió en termes de p i q i el seu valor no varia degut als intercanvis entre dues parts del sistema. Per a expressar les transicions entre els elements del sistema, defineix ara la funció f que representa l'amplitud de la probabilitat de transició. Es podrà escriure de manera que els seus elements de matriu de la transformació canònica (6.7) vinguin donats per la següent expressió

$$\mathbf{f}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{f} \mathbf{S} \quad (6.12)$$

on aquesta f' representa l'amplitud de la probabilitat de transició en la nova base. Els elements d'aquesta matriu f s'escriuen com

$$f = \begin{pmatrix} f_{n_1 m, n_2 m} & f_{m n_1, m n_2} \\ f_{n_1 m, m n_2} & f_{m n_1, n_2 m} \end{pmatrix}$$

I per causa de la simetria de f , els elements de matriu de f són de dos tipus:

1) Si no hi ha dues partícules (2 electrons) en el mateix estat, és a dir, si es compleix que $n_1 \neq m, n_2 \neq m, n \neq m_1, n \neq m_2$:

$$\begin{aligned} f'_{n_1 m, n_2 m} &= \frac{1}{2} (f_{n_1 m, n_2 m} + f_{m n_1, m n_2} + f_{n_1 m, m n_2} + f_{m n_1, n_2 m}) = f_{n_1 m, n_2 m} + f_{n_1 m, m n_2} \\ f'_{n m_1, n m_2} &= \frac{1}{2} (f_{n m_1, n m_2} + f_{m_1 n, m_2 n} + f_{n m_1, m_2 n} + f_{m_1 n, n m_2}) = f_{n m_1, n m_2} + f_{n m_1, n_2 m} \\ f'_{n_1 m, n_2 m} &= \frac{1}{2} (f_{n_1 m, n_2 m} - f_{m n_1, m n_2} + f_{m n_1, n_2 m} - f_{n_1 m, m n_2}) = 0 \\ f'_{n m_1, m_2 n} &= \frac{1}{2} (f_{m_1 n, m_2 n} - f_{n m_1, n m_2} + f_{m_1 n, n m_2} - f_{n m_1, m_2 n}) = 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

2) Per combinacions d'estats en els quals les parts del sistema estan en "estats equivalents" (seria aquells en que $m = n_2$):

$$\begin{aligned}
f'_{n_1 m; mm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{n_1 m; mm} + f_{mn_1; mm}) = \sqrt{2} f'_{n_1 m; mm} \\
f'_{mm_1; mm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{m_1 m; mm} - f_{mm_1; mm}) = 0
\end{aligned}
\tag{6.14}$$

A partir de l'expressió anterior veiem que les intercombinacions entre $\cdot$ i $+$ desapareixen i que només s'obté un resultat diferent de zero en els cas dels termes simètrics (tot i que Heisenberg no els anomena d'aquesta manera, sinó que parla dels termes corresponents a transicions “entre aquells estats que corresponen a estats equivalents de les parts a i b del sistema”²⁴).

Si ens parem un moment a analitzar el significat dels subíndex en les expressions anteriors, en el cas de les f' a (6.13) els subíndexs nm ja no signifiquen el mateix que significaven abans d'executar la transformació canònica sobre la funció f . A partir de l'equació (6.9), on es descriu el que són W_{nm}^1 i W_{mn}^1 , es podria dir que l'estat representat per nm és simètric i l'estat mn és antisimètric. Llavors, a l'expressió (6.13) les f' es pot entendre que representen les transicions d'un estat simètric a un antisimètric (dues primeres equacions) i d'un estat antisimètric a un simètric (equacions tercera i quarta) per a la partícula 1 i 2, en cada cas. Els estats nm simètrics són els representats pels punts ($\cdot$) a la figura 6.4 i els antisimètrics mn els representats per les creus ($+$).

A partir d'aquests resultats Heisenberg pot determinar que les intensitats de les línies dins de cada una de les sèries espectrals seran iguals (en primera aproximació). Per altra banda, que les amplituds del tipus $f_{n_1 m; mn_2}$ són negligibles i que en aquells casos en els que es combinen estats equivalents, segons (6.14), la intensitat d'un dels termes serà el doble de la que teníem en el sistema original i els altres termes de la sèrie no contindran cap altre estat d'aquest tipus. A més, la solució té el grau d'indeterminació que ja s'havia comentat: tant el sistema de creus ($+$) com el de punts ($\cdot$), així com les combinacions dels dos, proporcionen solucions completes del problema.

Al final de la secció 2, Heisenberg tracta el problema de la ressonància descrit mitjançant el mètode de Schrödinger. Obté que si les parts originals del sistema tenen assignades les funcions pròpies de Schrödinger normalitzades φ_n^a , φ_m^b corresponents als estats d'energia H_n^a i H_m^b , respectivament, al agrupar els dos sistemes en un l'energia $H_{n,n} = H_n^a + H_m^b$ correspondrà a la funció pròpia $\varphi_n^a \varphi_m^b$, de manera que

a W_{nm}^1 li correspon la funció pròpia

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b) \tag{6.15}$$

i a W_{mn}^1 li correspon la funció pròpia

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b - \varphi_m^a \varphi_n^b). \tag{6.16}$$

Acaba dient que es pot deduir fàcilment d'aquí la falta d'intercombinacions entre les dues parts de sistema, ja que la integral sobre una funció simètrica en a o b o sobre un operador simètric f canvia l'aspecte si s'intercanvien els sistemes a o b , però que en tots els casos valdrà zero degut a que són sempre funcions ortonormals.

A la secció 3, Heisenberg aplica de manera qualitativa tot el que ha desenvolupat a les seccions anteriors al cas de l'àtom d'heli:

²⁴[Heisenberg, 1926a], p. 419

- En primer lloc, suposa que els electrons són masses carregades puntuals, sense moment magnètic ni angular. Tenim llavors l'esquema que es mostra a la figura 6.3 si no hi ha interacció i el de la figura 6.4 si sí que n'hi ha. Els dos termes en que es disgrega l'espectre, en aquest cas, corresponen a l'ortoheli i al paraheli i no hi pot haver, com ja s'havia dit, intercombinacions entre les dues sèries. Heisenberg explica la diferència d'energies entre l'ortoheli i el paraheli amb la interferència de ressonància provocada per la repulsió de Coulomb entre els electrons (que és, doncs, del mateix ordre de la disminució causada per l'apantallament en el cas de l'àtom d'hidrogen). De la figura (6.4), Heisenberg dedueix que només un dels dos termes espectrals tindrà terme 1S i aquest sistema és el que té, en general, els valors d'energia més grans. A més, pel que fa a les probabilitats de transició internes en els sistemes de l'orto i el paraheli, en primera aproximació, seran les mateixes que les correlatives en el cas de l'hidrogen i només en el cas dels termes 1S serien el doble de freqüents. Per il·lustrar-ho amb una imatge, Heisenberg ens diu que ens hem d'imaginar una cosa similar a dos electrons intercanviant la seva posició periòdicament i de manera continuada, tal que el període de les oscil·lacions ve donat per la distància entre els termes de l'ortoheli respecte els termes del paraheli. Com hem dit abans, aquesta imatge que Heisenberg fa de la “degeneració de ressonància” pensem que és molt rellevant, ja que queda pal·lès que des del punt de vista de Heisenberg les partícules idèntiques tenen alguna propietat o dependència mútua, que ell no sap ben bé explicar que és, però que l'obliga a imaginar-se que té lloc aquest intercanvi de posicions periòdic i continu. Per altra banda, també és rellevant perquè tot i la insistència de Heisenberg a deixar de recórrer a les imatges visuals per entendre i explicar els fenòmens físics, ell no deixa de recorre-hi contínuament.

- En segon lloc, diu que segons la hipòtesi de Compton-Uhlenbeck-Goudsmit²⁵ els electrons són com “petites baldufes magnètiques a les quals podem adscriure certes direccions axials diferents” i que això farà que els dos electrons ja no siguin equivalents. Aquesta segona opció pot resultar una mica confosa tal i com Heisenberg la redacta a l'article. Però a la carta que li va enviar a Bohr el 26 de maig de 1926²⁶, dóna una explicació més clara: quan s'ha de considerar l'efecte de l'espín, aquest pot entrar en joc de dues formes diferents. Una opció és que a cada electró se li assigni un espín (“magnet arbitrari”) amb una direcció fixada (aquesta és l'opció de la que està parlant ara). L'altra opció és que s'assigni un espín als electrons sense fixar-ne la direcció en cada cas (aquesta és l'opció que considera en el tercer supòsit que veurem en el paràgraf següent). El fet d'assignar un espín amb direcció coneguda a cada electró fa que els electrons ja no siguin equivalents, perquè podem identificar quin electró és quin en tot moment ja que sabem quina és la direcció de l'espín que li hem assignat. Tal i com ho veiem avui dia: amb aquesta segona opció els electrons han perdut la propietat d'indistingibilitat perquè ja no són partícules idèntiques degut a que una de les seves característiques, l'espín, es diferencia entre ells.

- En el tercer supòsit que considera Heisenberg, com hem avançat, deixa que les direccions dels espins siguin arbitràries. Ara els electrons tornen a ser equivalents, ja no tenim manera de diferenciar quin electró estem veient en cada cas. Al considerar l'espín, s'obté que cada terme es desdobra en quatre termes i, a més, que el pes estadístic del magnet es descompon en dues parts separades (a l'apèndix B es pot trobar més detall de com la introducció de l'espín provoca aquest desdoblament de la funció d'ona). No obstant això, la separació entre els termes ara és diferent a la que s'obtenia abans, com es mostra en la figura 6.5: un sistema representa l'espectre del triplet per a l'ortoheli i singlet per al paraheli i l'altre, a la inversa. Heisenberg diu que es podran trobar intercombinacions entre el para i l'ortoheli igual que en el segon cas que s'ha il·lustrat en aquest treball, a causa de la intensitat de la

²⁵Cita un treball de Compton de 1924 ([Compton, 1924]) i el conegut article de Uhlenbeck i Goudsmit on hipotetitzen l'existència de l'espín ([Uhlenbeck and Goudsmit, 1925]).

²⁶AHQ. Carta de Heisenberg a Bohr amb data 26/V/1926, p. 4

interacció entre l'òrbita i l'espín. En canvi, igual que abans, no es podran trobar intercombinacions entre sistemes $+$ i sistemes $\cdot$. Heisenberg ho resumeix amb les següents paraules²⁷:

Entre els dos electrons hi ha d'entrada una ressonància elèctrica gran; aquesta és pertorbada pel magnet i aleshores tenen lloc les transicions entre l'orto i el paraheli. Però també per consideració del magnet els electrons posseeixen una ressonància més fina, que ve donada pel desdoblament en les característiques sèries de termes abans esmentades. Com el càlcul porta al resultat aquí descrit serà mostrat en un proper treball²⁸.

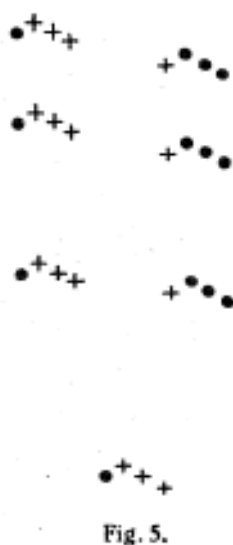


Figura 6.5: Figura 5 de l'article [Heisenberg, 1926a] (p. 422)

Per acabar l'article, Heisenberg inclou una quarta secció on explica que és un fet empíric que a la natura només trobem un dels sistemes, el sistema de punts ($\cdot$) (perquè a l'estat fonamental tenim un estat singlet i no un triplet com representa el sistema de creus ($+$)). Per a ell aquest fet representa "l'autèntica connexió" entre la subratllada indeterminació (*Unbestimmtheit*, en l'alemany original) quàntica d'una banda i la regla de Pauli i el comptatge de Bose-Einstein per l'altra²⁹:

Si només té lloc un dels dos sistemes ($\cdot$) en la natura, això porta, d'una banda, a la reducció del pes estadístic en el mateix sentit del que Bose ha presentat³⁰; d'altra, si s'escull el sistema adientment, es satisfarà la prohibició de Pauli de les òrbites equivalents.

El següent pas, és la generalització d'aquestes reflexions per a sistemes formats per n parts iguals (*gleichen* en l'alemany original), enlloc de només dues³¹:

²⁷[Heisenberg, 1926a], p. 422

²⁸Es refereix a [Heisenberg, 1926c] que analitzem a la secció 6.2.1

²⁹[Heisenberg, 1926a], p. 423

³⁰Com veiem, posa èmfasi en l'esmentat error conceptual pel que fa a l'estadística associada als electrons. En parlarem en més detall una mica més endavant.

³¹[Heisenberg, 1926a], p. 424

Els $n!$ intercanvis corresponents dels n sistemes donen, en general, $n!$ valors propis iguals sense cap interacció. La degeneració serà eliminada mitjançant la interacció, i els sistemes de termes es descomponen per la ressonància en $n!$ sistemes de termes. Entre aquests hi ha un sistema que no conté òrbites equivalents i no es pot combinar amb els altres sistemes. Aquest sistema té lloc a la natura tot sol i representa la solució autèntica. Al mateix temps, la reducció estadística que correspon al comptatge de Bose-Einstein és de $n!$.

Heisenberg comet dos errors en les seves conclusions. En primer lloc, com argumenta Monaldi³², el pes estadístic assignat per l'estadística clàssica a un estat macroscòpic d'un sistema com el descrit no era $n!$, sinó la permutabilitat de Boltzmann $\frac{n!}{n_1!n_2!}$. Heisenberg assumeix que cada valor d'energia del sistema de n partícules no pertorbat era $n!$ cops degenerat, tot i que segons les imatges 6.3 i 6.4 clarament no és així. El factor de degeneració, en aquest cas, hagués hagut de ser l'esmentada permutabilitat de Boltzmann i no el número de permutacions de partícules $n!$. Aquesta substitució de la permutabilitat per les permutacions era una aproximació estàndard que es feia sovint en els càlculs estadístics, ja que habitualment es podia afirmar que la freqüència de casos de partícules amb energies iguals era negligible. No obstant, aquest no és el cas en el sistema que està considerant Heisenberg i, en el cas d'un sistema atòmic, no es pot negligir el nombre de casos amb energia igual. Tot i que això no va tenir cap efecte en quant els objectius de Heisenberg, sí que van provocar que no s'apreciés la diferència entre la nova estadística i la clàssica, ja que una simple reducció dels pesos estadístics per un factor comú, com implicava el plantejament de Heisenberg, hagués deixat la distribució estadística dels macroestats sense canvis. A més, Heisenberg va continuar afirmant que una ressonància quàntica causava una divisió dels termes en exactament $n!$ conjunts d'estats que no es combinaven entre ells. Però mai va poder demostrar-ho i, pocs mesos després, Eugene Wigner va provar l'error. A través de l'anàlisi d'un sistema format per tres partícules que interactuaven entre elles, Wigner va demostrar que la separació en conjunts que no es combinaven entre sí era només de tres i que en un sistema d' n partícules no era $n!$ ³³.

Monaldi defensa, en contra del que opinem nosaltres, que “el formalisme de Heisenberg implicava el mateix model corpuscular que les estadístiques de Maxwell-Boltzmann”³⁴. La justificació de Monaldi per a la seva afirmació és que Heisenberg volia connectar la seva mecànica quàntica de múltiples partícules amb la recent estadística de Bose-Einstein. Nosaltres defensem que, malgrat defensa la visió corpuscular de la naturalesa, Heisenberg vol abandonar el concepte de partícula individual que és característic del model corpuscular clàssic (en aquest sentit, fem notar que ell mateix adverteix que encara que continuem etiquetant els nous estats nm i mn , els índex ja no es referixen als estats de les partícules individuals, sinó que fan referència al sistema global. És a dir, ja no s'ha de considerar cada partícula individualment, sinó que s'ha de contemplar el sistema com un tot.). Per altra banda, degut al seu error al associar-li el comptatge de Bose-Einstein al sistema aquí presentat, conclou que l'estadística de Bose-Einstein porta implícit el principi d'exclusió formulat per Pauli i no menciona que ambdós són incompatibles³⁵:

Però la formulació que hem presentat aquí d'aquest comptatge va més enllà de Bose-Einstein, doncs estipula l'elecció d'un dels sistemes determinats de les $n!$ factorial solucions, a saber, d'aquells sistemes que no tenen parts del sistema equivalents i que

³²[Monaldi, 2013], p. 128

³³[Wigner, 1927a], [Wigner, 1927b]

³⁴[Monaldi, 2013], p. 132

³⁵[Heisenberg, 1926a], p. 425

coincideixen amb la prohibició de Pauli. Un fonament precisament pel fet que només tenen lloc aquests sistemes entre totes les possibles solucions mecanicoquàntiques calculades, no pot ser donat per un càlcul mecanicoquàntic senzill. Em sembla un resultat molt important el fet que la prohibició de Pauli i l'estadística d'Einstein tinguin el mateix origen, i que no contradiguin la mecànica quàntica.

En la citada carta que li envia a Bohr, explica aquestes conclusions d'una manera lleugerament diferent, deixant encara més clar que per a ell no hi ha cap diferència en l'estadística quàntica que ha de seguir el sistema segons si és té compte el principi de Pauli o no (i com ja sabem, al tenir en compte el principi d'exclusió de Pauli obtenim el comptatge de Fermi i no el de Bose-Einstein)³⁶:

Fins aquí tot s'ha calculat sense aplicar cap hipòtesi, però ara aquí ve la hipòtesi: el sistema · dona l'espectre de l'heli i la sèrie de + no apareix. Primer que res un veu: podem fer aquesta hipòtesis sense afectar els càlculs mecanicoquàntics de cap manera, ja que les propietats de transició, etc. de l'altre sistema desapareixen, l'espectre és "complet" en aquest sentit. És més: l'exclusió d'un dels sistemes està d'acord amb l'estadística de Bose, que redueix els pesos estadístics a la meitat i dona la prohibició de Pauli per ella mateixa. Si els dos electrons són d'alguna manera diferents, un no pot excloure un dels sistemes, perquè llavors les transicions d'aquest sistema no desapareixeran. Això també està d'acord amb Bose-Einstein. Crec que és aquí on la connexió més profunda entre la mecànica quàntica i Bose surt a la llum.

Tot i l'error esmentat, sí que l'encerta al suposar, com ja feia Einstein, que haurem de decidir si apliquem l'estadística clàssica o la quàntica en funció de les característiques del nostre sistema: en el cas de sistemes formats per més d'una partícula idèntica haurem de comptar els possibles estats tenint en compte l'estadística quàntica; en aquells casos en els que tinguem sistemes formats per partícules diferents i identificables, podrem aplicar la ben coneguda estadística clàssica. En la secció 6.1.1 discutirem sobre això de manera més detallada, però sembla que Heisenberg assumeix que en els sistemes de partícules idèntiques hi ha algun tipus d'interacció entre les partícules que el formen i que aquesta interacció fa que s'hagi de comptar diferent el nombre de possibles microestats. A més, de les seves paraules podem inferir que pensa que la mida de les partícules també tindrà un paper determinant a l'hora de decidir quina és l'estadística que en regeix el comportament³⁷:

També la paradoxa expressada més d'un cop per Einstein³⁸ té anàleg en les nostres consideracions: si els subsistemes a acoblar són diferents l'un de l'altre, per a ells val l'estadística clàssica; en principi, fins a petites diferències finites. Ara bé, el comptatge per a subsistemes iguals és completament diferent. Per a sistemes diferents, segons els càlculs realitzats aquí, sempre ha de prevaldre el comptatge clàssic, ja que les transicions entre ens $n!$ subsistemes estan prohibits; per tant, no se'n pot excloure cap. No obstant, les transicions seran cada cop menys freqüents en disminuir les diferències entre partícules. Si les amplituds corresponents a les transicions són menors que una determinada magnitud definida a partir de la nitidesa de l'estat corresponent, hi ha la possibilitat lògica d'excloure completament aquestes transicions i canviar el comptatge. Que consti també que segons les reflexions exposades aquí és necessari suposar una

³⁶AHQP. Carta de Heisenberg a Bohr del 26/V/1925, p. 5

³⁷[Heisenberg, 1926a], p. 423

³⁸Es refereix a la paradoxa que exposa Einstein en el seu article de 1925 i que hem explicat a la secció 2.2.1.

interacció finita dels subsistemes per a la modificació del comptatge. Si els períodes de les divisions d'energia corresponents a l'efecte de ressonància són més grans que la vida mitjana, els càlculs fets anteriorment perden el sentit completament.

A la carta a Bohr, afirma que si es considera el cas general d' n electrons iguals, cada terme es dividirà en $n!$, corresponents a les n possibles permutacions entre els electrons i que l'espectre es descompondrà en $n!$ subsistemes, que no combinen entre sí i dels quals un serà el seleccionat. "Quin serà el seleccionat i per què? Encara no ho sé i és quelcom que probablement no és tan simple"³⁹. D'acord amb la seva interpretació de la degeneració, veiem que ell considerava que aquesta s'eliminava en el sistema pertorbat degut a la interacció. La reducció dels pesos estadístics estava causada, doncs, per la "tria de la solució mecànica quàntica de entre moltes possibles"⁴⁰. Aquestes consideracions el porten a concloure que la matriu que representa la radiació emesa pel sistema havia de ser simètrica sota un intercanvi de partícules, degut a la igualtat dels electrons, i aquest requisit implicava que els nivells d'energia es dividien en dos conjunts (recordem: etiquetats com $+$ i $-$, vegeu les figures 6.3 i 6.4) entre els que no hi podia haver intercanvi. Des del seu punt de vista l'efecte de la ressonància és, doncs, una indeterminació sobre quina és la solució correcta del sistema, ja que qualsevol dels dos conjunts de termes constitueixen una solució completa sense que la teoria pugui predir quina és la bona. Després de llegir aquestes frases el que sí que es pot afirmar, des del nostre punt de vista, és que Heisenberg veu clara la necessitat d'establir un comptatge diferent a l'existent fins aleshores en el cas de sistemes formats per partícules idèntiques. Veiem com, degut a l'encara desconeguda indistingibilitat dels electrons, Heisenberg detecta que els sistemes formats per partícules idèntiques no tenen el mateix comportament que la resta de sistemes i que no se'ls hi poden aplicar les mateixes regles estadístiques. En aquest sentit, aquest treball de Heisenberg ajudarà a establir (tot i que es farà una mica més endavant en el temps) com és aquesta propietat, sense cap mena de dubte, la que permet definir quin tipus de partícula tenim al davant i quines són les regles estadístiques que hem d'aplicar per poder determinar-ne el seu comportament.

Tornant al punt anterior on comentava que es pot trobar la solució de tots els sistemes de termes d'una manera determinada, val la pena mencionar que Heisenberg remarca que aquesta solució comporta algunes limitacions molt característiques:

- No té cap sentit parlar de moviment o moviments d'un sol electró.
- Una matriu no simètrica contindrà en general els termes corresponents a les transicions d'un sistema de termes a un altre i, per tant, a termes de sistemes que no es donen. Això implica, que a les relacions d'intercanvi en general no se'ls hi pot atribuir cap sentit físic, en canvi, sí a les formes simetritzades d'aquestes. Per tant, la conclusió a la que s'arriba és que totes les magnituds observables principals es troben a les funcions simètriques dels electrons.

Heisenberg fa notar que no s'ha fet la generalització del tractament matemàtic que correspon a les n parts iguals del sistema i que vol afegir un apèndix breu explicant com s'hauria de fer això. No exposem aquí els detalls dels desenvolupaments matemàtics que porta a terme ja que són complexos i no aporten valor pel que fa a la nostra investigació. La solució a la que arriba ve donada per la funció pròpia de Schrödinger:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum (-1)^{\delta_k} \varphi_1(m_\alpha^k) \varphi_1(m_\beta^k) \dots \varphi_1(m_\nu^k) \quad (6.17)$$

³⁹AHQP. Carta de Heisenberg a Bohr del 26/V/1925, p. 6

⁴⁰[Heisenberg, 1926a], p. 425

on aquí δ_k representa un cop més el nombre de transposicions que són necessàries per transformar $m_1, \dots, m_n$ en $m_a^k, \dots, m_v^k$. Aquesta funció φ de Schrödinger té la propietat que si s'intercanvien dues parts del sistema (dos nombres quàntics) se n'intercanvia el signe, de manera que no es poden combinar sistemes de termes en què dues o més parts del sistema estiguin en estats equivalents.

Per a sistemes formats per n cossos, Heisenberg troba que la funció d'ona és sempre antisimètrica (tot i que ell no l'anomena d'aquesta manera). La funció pròpia ψ d'un d'aquests estats, doncs, ha de ser invariant respecte al canvi de dues parts equivalents del sistema. Si escrivim la funció f que representi la radicació (per tant, simètrica de les coordenades de les parts del sistema), tindrem la integral:

$$\int f \psi \varphi d\Omega = 0 \quad (6.18)$$

que en l'intercanvi de dues parts del sistema equivalent, ha de canviar de signe sense variar el seu valor.

Heisenberg utilitza el mètode d'inducció per passar de n a $n + 1$ i diu que, tot i que encara no ha pogut provar-ho rigorosament, ha pogut veure que els termes del tipus que ha trobat a (6.17) constitueixen un sistema tancat (no es combina amb cap altre terme) i és l'únic que no té estats dels sistemes de partícules equivalents. Aclarit això, Heisenberg diu que l'equació (6.17) representa la construcció definitiva de les solucions dels sistemes amb diversos termes.

Respecte al contingut físic de la investigació, per acabar el seu treball Heisenberg diu que la relació entre l'estadística de Bose-Einstein de partícules idèntiques (a l'original, Heisenberg utilitza la paraula *gleicher* en alemany) i la mecànica quàntica, consisteix doncs en l'elecció d'una certa solució quàntica d'entre les moltes possibles. Des del seu punt de vista, aquesta elecció significa una relació de fase entre els sistemes de partícules i potser es podrien obtenir aquestes relacions de fase mitjançant una investigació més profunda a través d'interpretar-les com una analogia de les interferències de les ones de De Broglie. Tot i això, remarca, de la investigació portada a termes fins aquell moment es dedueix que no cal superar aquestes últimes dificultats per a calcular els espectres dels àtoms multieletrònics, sinó que aquests espectres es poden determinar mitjançant la mecànica quàntica. Volem posar èmfasi en el fet que, de la mateixa manera que havia hipotetitzat Einstein, Heisenberg veu possible establir una analogia entre les interferències de les ones de De Broglie amb la interacció que s'observa entre les partícules dels sistemes de molts cossos idèntics.

6.1.1 Indistingibilitat i ressonància

En aquesta secció analitzem què és el que Heisenberg identifica com a ressonància i quin és el motiu per a que ho identifiqui d'aquesta manera. Degut a que aquest concepte és clau per entendre quina és la interpretació que fa Heisenberg de la propietat d'indistingibilitat, que és el tema que ens ocupa en aquest treball, volem parlar-ne abans de seguir amb la revisió dels següents articles.

En la publicació que hem analitzat en aquesta secció el fenomen que Heisenberg identifica com a ressonància és molt important. De fet, està fins i tot inclòs en el títol de la publicació. Com hem vist, el fenomen de ressonància que per a Heisenberg és un fenomen "característic de la mecànica quàntica de molts cossos" (és a dir, que apareix en aquells sistemes formats per partícules idèntiques), es descriu de la següent manera: l'energia del sistema format per la partícula a que es troba en l'estat n i la partícula b que es troba en l'estat m ve donada per $H_{nm} = H_n^a + H_m^b$. D'aquesta manera el sistema conjunt té degeneració característica de la ressonància ja que: $H_{nm} = H_{mn}$. Això el que vol dir no

és res més que l'energia del sistema serà la mateixa tant si la partícula a està en l'estat n i la b en l'estat m , com si és la partícula b la que es troba en l'estat d'energia n i la a en l' m . És a dir, donats dos estats, és igual quina és la partícula que hi ha en cada estat. I, a més, una permutació de les partícules entre elles no canvia l'energia global del sistema.

Aquesta degeneració la trobem doncs, si i només si, les partícules del sistema són idèntiques entre elles i no tenim manera d'identificar quina partícula es troba en cada estat. Només d'aquesta manera un intercanvi de les partícules passa desapercbut i deixa d'importar quina partícula és la que ocupa cada estat. Només interessa saber quins són els estats energètics que estan ocupats. Aquesta degeneració anomenada “degeneració de ressonància” per Heisenberg, és la manera que té ell de caracteritzar els sistemes de partícules indistingibles i d'introduir al seu sistema l'efecte provocat per aquesta indistingibilitat. Aquesta degeneració de ressonància és per a Heisenberg, doncs, la característica diferencial dels sistemes formats per partícules indistingibles, enfront a sistemes formats per partícules que siguin diferenciables entre elles.

Per remarcar la diferència amb la teoria clàssica, explica que en clàssica dos sistemes només poden entrar pròpiament en ressonància si les freqüències dels sistemes individuals són independents de l'energia i aproximadament igual en els dos sistemes i que, per tant, només es pot parlar de ressonància en el cas de tenir oscil·ladors harmònics. En canvi, en la mecànica quàntica dos sistemes atòmics sempre entren en ressonància si la freqüència d'absorció d'un dels sistemes coincideix amb la freqüència d'emissió de l'altre o a l'inrevés. Per causa del caràcter lineal de les equacions quàntiques estableix, doncs, que la ressonància en la mecànica quàntica és un fenomen molt més general que en la teoria clàssica.

Un cop això està clar, ens preguntem però, per què Heisenberg decideix identificar aquesta característica dels sistemes de partícules idèntiques com una ressonància? En mecànica clàssica, la ressonància és un fenomen que es produeix quan un sistema mecànic o oscil·lant respon a una força externa amb una freqüència específica que és pròxima o igual a la seva pròpia freqüència natural de vibració. Aquesta resposta s'expressa mitjançant un augment significatiu en l'amplitud de les oscil·lacions del sistema, és a dir, el sistema oscil·la amb una major intensitat. Per entendre-ho millor, imaginem una oscil·lació en un pèndol. Si apliquem una força externa que coincideixi amb la freqüència natural del pèndol, aquest començarà a oscil·lar amb una amplitud cada vegada major i aquesta amplificació de l'amplitud és el que es coneix com a ressonància.

Heisenberg també ha explicat que en el sistema pertorbat per l'intercanvi d'acció la degeneració desapareix, ja que llavors l'energia oscil·la d'aquí cap allà entre les dues parts del sistema. La interacció entre les partícules fa que hi hagi una pulsació d'energia que no es dona en el cas dels sistemes no pertorbat i aquesta pulsació seria l'anàleg clàssic a l'oscil·lació que “ressona”. Podem pensar doncs que el motiu pel qual Heisenberg identifica aquesta degeneració deguda a $H_{nm} = H_{mn}$ com una ressonància és perquè en ambdós estats (nm i mn), les freqüències d'emissió i absorció de les partícules seran la mateixa. Una partícula fa la transició de n cap a m amb un intercanvi d'energia $E_n - E_m$ o de m cap a n amb un intercanvi d'energia $E_m - E_n$, de manera que $|E_n - E_m| = |E_m - E_n| \rightarrow \nu(n, m) = \nu(m, n)$. Anàlogament, en el cas de dos oscil·ladors desacoblats com els del sistema que planteja Heisenberg, aquest intercanvi d'energia es pot interpretar com una “pulsació”, de manera que l'energia es transfereix d'un a l'altre provocant així una pulsació de ressonància. Recordem que a l'article *Umdeutung*, Heisenberg ja mencionava que des del seu punt de vista alguna cosa havia de “vibrar amb la freqüència correcta” en l'àtom i que aquesta va ser la motivació principal per a formular un nou tipus de cinemàtica o, més ben dit, de mecànica⁴¹.

⁴¹Vegeu a [Van der Waerden, 1967] (p. 28) la reproducció d'un fragment de la carta de Heisenberg a van

En la nostra recerca bibliogràfica només hem pogut trobar dos treballs que es dediquin a analitzar què és aquesta ressonància per a Heisenberg. El primer és el segon volum del treball de Duncan i Janssen, publicat a l'agost de 2023, en el que s'estudia el naixement de la mecànica quàntica. Tal i com ho expliquen allà Duncan i Janssen⁴², quànticament aquest fenomen de pulsació està associat a la dependència temporal dels estats formats com a combinacions lineals d'estats propis (que tinguin energia lleugerament diferent entre ells), com ja havia mostrat Schrödinger⁴³. Segons aquests autors, Heisenberg usa el terme “ressonància” simplement en aquest sentit, per a mostrar que els estats d'interès quàntic són versions fusionades d'estats que estan sota un procés d'interconversió continua, degut a alguna pertorbació. En el cas concret de l'àtom d'heli, diuen, aquesta pertorbació (que és gran) és la repulsió electroestàtica entre els dos electrons.

El segon treball on s'analitza el possible significat de la ressonància de Heisenberg és el de Cathryn Carson on estudia quin és el paper de les forces d'intercanvi en la mecànica quàntica⁴⁴. Carson es pregunta què vol dir Heisenberg quan parla d'oscil·lacions en l'energia al dir que els dos electrons s'intercanvien les posicions periòdicament de manera continuada, en analogia amb les vibracions (o oscil·lacions) de l'energia [*Energieschwebungen* en l'alemany original] que havia establert en l'exemple de l'oscil·lador. En aquest exemple que desenvolupa a la publicació, estableix que els estats que diagonalitzen la matriu d'energia del sistema corresponen als modes normals. Llavors, Carson es pregunta: si no hi ha intercanvi entre els estats estacionaris mn i nm , per què Heisenberg es centra en aquesta pulsació de l'energia i no en els modes normals que corresponen a estats físics “realitzats”? Considera que la pregunta està relacionada amb la manera en què Heisenberg interpreta els elements de matriu. D'acord amb el treball de Born i Jordan⁴⁵, els elements representaven les transicions entre estats i, per tant, al estar considerant elements de matriu entre els estats mn i nm , des del punt de vista de Carson, Heisenberg assumeix que en realitat s'estaven produint transicions entre mn i nm . Segons Carson, aquesta assumpció quedaria provada per l'afirmació que fa Heisenberg sobre que l'energia de pertorbació “continuarà en general termes corresponents a transicions en les que els sistemes a i b intercanvien posicions”⁴⁶.

Des del nostre punt de vista, es podria dir que a Heisenberg li va passar alguna cosa similar al que li passava a Einstein quan va escriure els seus treballs de 1925. Salvant les distàncies pel que fa als mètodes seguits per un i per l'altre, els dos perceben que hi ha alguna cosa que els està passant a les partícules dels seus sistemes i que “aquesta cosa” introdueix algun tipus de dependència entre les partícules. Tot i que cap dels dos sap identificar ben bé aquesta dependència, ambdós intenten modelitzar els efectes que té sobre la teoria que estan desenvolupant. En el cas de les partícules d'un gas, Einstein parla en la seva publicació de la “pèrdua de la independència estadística de les partícules”. Per al cas dels electrons de l'àtom multieletrònic, Heisenberg, en canvi, parla d'un “efecte de ressonància”. Aquesta ressonància, que ha de significar, doncs, alguna mena d'interacció entre les partícules, per a Heisenberg es pot traduir en un intercanvi d'energia entre els dos electrons, com hem explicat, una mena de pulsació energètica que oscil·la d'un estat energètic ocupat per un electró cap a un altre estat energètic ocupat per l'altre electró. Com que s'està considerant sempre l'energia deguda a les transicions entre estats energètics (que porten associada l'emissió o absorció de llum, que s'associa habitualment a una ona electromagnètica malgrat la dualitat ona-partícula ja introduïda i defensada per Einstein) i degut a la possibilitat que menciona Heisenberg que la

der Waerden enviada a l'octubre de 1963.

⁴²[Duncan and Janssen, 2023], p. 550-552

⁴³[Schrödinger, 1926e]

⁴⁴[Carson, 1996], p. 27-31

⁴⁵[Born and Jordan, 1925]

⁴⁶[Heisenberg, 1926a], p. 421

interacció entre les partícules pugui tenir alguna analogia amb les interferències de les ones de De Broglie, pensem que existeix també la possibilitat que, malgrat la seva visió corpuscular, Heisenberg estigués interpretant aquesta dependència en relació a l'ona que pugui tenir associada la partícula i això fos el que el porta a assimilar-la a una ressonància (fenomen característic de les ones). Podria ser doncs que, un cop més, com li passa quan invoca imatges dels electrons intercanviant-se la posició, s'estigués posant de manifest la diferència entre la visió que ell defensa que ha de ser la correcta i la seva manera d'"imaginar" els processos físics, que li jugava a Heisenberg una mala passada un altre cop.

6.2 Les publicacions complementàries

6.2.1 L'aplicació al problema de l'heli

El segon article de la sèrie que estem analitzant, porta per títol "Sobre els espectres de sistemes atòmics amb dos electrons"⁴⁷ i es va publicar el 26 d'octubre de 1926 (data de recepció: 24 de juliol de 1926) a la revista *Zeitschrift für Physik*. En aquest segon article, el principal objectiu de Heisenberg és investigar els àtoms de dos electrons i el seu espectre com un cas especial de la mecànica quàntica dels sistemes de molts cossos, el tractament dels quals es basa en l'estudi del "característic efecte de ressonància". Utilitzant les seves pròpies paraules, "en aquest treball s'obté una representació satisfactòria de les propietats principals d'aquest espectre".

Comença explicant que l'àtom d'heli (igual que els seus ions anàlegs com el del liti o el del beril·li) han estat objecte d'estudi varies vegades en el marc de la teoria quàntica més antiga, com nosaltres ja hem vist al capítol 1, però que aquests problemes encara no han estat tractats utilitzant la nova mecànica quàntica. Estableix que la base per aquest nou tractament és el coneixement d'un efecte de ressonància que és característic del problema de sistemes formats per molts cossos com ell mateix ja ha descrit en un article anterior (aquí cita el seu article *Mehrkörper I* que hem analitzat a la secció 6.1). Els càlculs que portarà a terme en la present publicació pretenen il·lustrar els moviments⁴⁸ dels electrons en l'àtom d'heli i derivar els espectres tant de l'heli com de l'ió Li^+ qualitativament, a partir de les lleis de la mecànica quàntica, i també que el procediment que ha fet servir pot ser descrit com una aplicació d'un tipus simple de teoria de pertorbacions.

És important remarcar el que ve a continuació: Heisenberg avisa que les sèries pertorbades que s'obtenen convergiran només en el cas dels estats atòmics excitats (D, d, F, f,...)⁴⁹, per als casos (P, p) els termes de la primera aproximació de la sèrie són molt poc acurats i per als termes (S, s), corresponents a l'estat fonamental, el resultat obtingut no és vàlid. La causa de que el mètode falli en els estats més propers al nucli és l'aproximació feta sobre la interacció de Coulomb. Considerant un àtom amb dos electrons, un que sempre està en l'estat fonamental i l'altre en un estat excitat, Heisenberg considera que es pot negligir la interacció coulombiana entre les dues partícules. Aquesta aproximació és vàlida per a estats de l'electró 2 molt excitats, ja que en aquests casos els dos electrons

⁴⁷[Heisenberg, 1926c]

⁴⁸Heisenberg parla de moviment però remarca que "en la mesura que el moviment pot existir en mecànica quàntica", ja que recordem que ell mateix ha dit en la publicació anterior que no podem parlar de trajectòries en el marc de la nova teoria quàntica.

⁴⁹Pel que fa a la notació, trobem una nota a peu de pàgina del traductor que diu: "*Heisenberg, in common with many authors of this period, uses uppercase letters (S, P,...) to denote singlet terms and lower-case letters (s, p,...) to denote triplet terms*". Vegeu [Van der Waerden, 1967], p. 242

es troben a suficient distància un de l'altre com per a considerar que la repulsió coulombiana és feble. És a dir, per a estats molt excitats les desviacions respecte al comportament hidrogenoide seran menors. En canvi, si l'electró 2 es troba en una capa *S* o *P*, està a una distància de l'electró 1 suficientment petita per a que la interacció de Coulomb entre els dos sigui prou potent per fer que l'aproximació feta per Heisenberg sobre aquesta interacció no sigui vàlida.

Per altra banda, Heisenberg també apunta que per a obtenir uns resultats quantitativament precisos de l'espectre, els mètodes refinats necessitaran utilitzar sèries que convergeixin ràpidament, però que ell en aquest treball només derivarà els resultats que s'obtenen a partir d'una aplicació sistemàtica de la teoria de pertorbacions ordinària.

Càlcul de l'espectre negligint les propietats magnètiques de l'electró

En primer lloc, basant-se en el seu treball previ, Heisenberg se centra en veure com es comporta l'àtom no pertorbat: els dos electrons estan sotmesos a l'acció de la càrrega del nucli *Z* però no es té en compte la interacció dels electrons entre ells, de manera que en els estats excitats l'electró situat en una posició més interna i propera al nucli, sempre estarà subjecte a la càrrega nuclear *Z* i l'altre, en una posició més externa, estarà sotmès a una càrrega *Z* − 1 degut a l'apantallament causat per l'electró intern. Tornant a la seva idea de que no podem parlar de trajectòries ni imatges en el marc de la mecànica quàntica, Heisenberg fa el següent aclariment⁵⁰:

En el marc de la teoria clàssica diríem que hi ha un àtom sobre el que actua una càrrega nuclear *Z* i un altre electró sobre el que actua una càrrega *Z* − 1; però en mecànica quàntica no es pot fer aquesta aproximació, ja que els dos electrons s'intercanvien les posicions periòdicament i algunes vegades serà un electró el que està sotmès a la càrrega *Z* − 1 i en altres ocasions serà l'altre.

Val la pena aturar-nos un moment aquí per veure les implicacions d'aquesta afirmació. Aquest "intercanvi" de posicions entre els dos electrons és el que Heisenberg identifica com a "ressonància" i sobre el que hem reflexionat a la secció 6.1.1. Actualment s'interpreta de la manera següent: no podem identificar quin és l'electró intern i quin és el que es troba en una posició més externa, per la qual cosa no sabem quin electró veu una càrrega nuclear *Z* i quin una càrrega *Z* − 1. La manera de resoldre-ho per part de Heisenberg (i, segons la nostra hipòtesi, d'introduir la indistingibilitat de les partícules en el seu sistema) és suposar que els dos electrons s'intercanvien la posició periòdicament, de manera que cada electró es troba el mateix temps en la posició més interna i l'altra meitat en la posició més externa.

Es planteja un sistema amb la següent configuració: una closca esfèrica carregada (amb càrrega total *e* i radi *r*₀) situada al voltant del nucli. Llavors, per a l'àtom no pertorbat, l'energia potencial d'un electró és:

$$\begin{cases} \frac{-e^2 Z}{r} + f(r) & \text{on } f(r) = e^2/r_0 \text{ des de } r = 0 \text{ fins a } r = r_0 \\ & = e^2/r \text{ des de } r = r_0 \text{ fins a } r = \infty \end{cases} \quad (6.19)$$

on el radi *r*₀ que apareix aquí s'ha de determinar posteriorment per a que la sèrie de la teoria de pertorbacions convergeixi de la millor manera possible. D'aquesta manera Heisenberg aconseguirà

⁵⁰[Heisenberg, 1926c], p. 500

representar l'energia potencial de l'àtom com una funció continua, tot i que és diferent per a cada un dels dos electrons.

Per tal de poder calcular quantitativament el valor dels termes, s'han de trobar els valors de l'energia de les funcions pròpies de Schrödinger d'un sistema definit per l'energia potencial donada a (6.19). Com que es tracta d'un àtom de tipus hidrogenoide, això en principi no implica cap dificultat matemàtica. La solució, a més, és la mateixa per al sistema mecànic definit per la càrrega nuclear Z que per al que ve definit per $Z - 1$, depenent només de la posició de r_0 relativa al "radi d'òrbita". Establert això, Heisenberg se centra en el cas d'una òrbita P . Segons la teoria clàssica, diu referint-se a la teoria de l'àtom de Bohr que s'emmarca en la OQT, la solució de l'equació (6.19) serà idèntica que la d'un sistema $Z - 1$ si es compleix que r_0 està acotat per un valor mínim relacionat amb el radi de Bohr.

En les solucions per a les quals el radi d'òrbita és considerablement més petit que r_0 , és fàcil veure que l'energia difereix només en e^2/r_0 de l'energia del sistema amb càrrega nuclear Z . Per simplificar el càlcul, Heisenberg assumeix addicionalment que en el sistema sense pertorbacions la projecció del moment angular total sobre una direcció externa donada i el moment angular total mateix estan "quantitzats" i són, doncs, matrius diagonals. A més, s'imagina camps addicionals que eliminen la degeneració de j i m fins i tot en el sistema sense pertorbacions. Segons ell això està justificat, ja que la quantització de j es produirà per l'energia de pertorbació i la de m per causa d'un camp extern, per petit que sigui. En el sistema sense pertorbacions, diu però, que tenim encara en general una triple degeneració: la del moment angular dels electrons (k_1 i k_2) juntament amb la degeneració de ressonància. Aquesta degeneració de ressonància és deguda, com hem comentat anteriorment, a que no es pot saber quin és l'electró que està ocupant la posició interna i quin l'externa en cada moment i tenim dos estats "iguals" amb la mateixa energia⁵¹.

En el cas concret en el que trobem un dels electrons en l'estat fonamental ($n = 1$, és a dir, en l'òrbita $1S$), la degeneració d'ambdós moments angulars desapareix i només ens queda la degeneració de ressonància. Entenem que la degeneració dels dos moments angulars desapareix en aquests casos ja que al fixar el valor d'un dels dos moments ($k_1 = 0$ perquè un electró es troba sempre en l'estat fonamental), el moment angular total J , que ve donat per la combinació dels moments individuals ($J = +|k_1 - k_2|, \dots, +|k_1 + k_2|$), ja no serà degenerat perquè sempre serà igual a k_2 .

Si exclouem tots aquells casos en els que l'altre electró es troba també en una òrbita S (perquè ja s'ha comentat que el mètode aquí descrit no és vàlid per aquests casos), la r_0 sempre es pot escollir de manera que sigui molt més gran que el radi de l'òrbita $1S$. L'energia de l'electró en primera aproximació és:

$$\frac{-RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} \quad (6.20)$$

i en la següent aproximació

$$\frac{-RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \overline{\left[f(r) - \frac{e^2}{r_0} \right]} \quad (6.21)$$

on la barra denota la mitjana respecte del temps sobre l'òrbita no pertorbada amb $n = 1$ i càrrega Z . De manera similar, l'energia de l'altre electró, en el sistema no pertorbat, serà:

$$\frac{-Rh(Z-1)^2}{n^2} + \overline{\left[f(r) - \frac{e^2}{r} \right]} \quad (6.22)$$

⁵¹Recordem que en el context de les publicacions de Heisenberg es parla de degeneració quan hi ha més d'un electró amb la mateixa energia.

on aquí la r_0 és considerablement menor que el radi de l'òrbita. La mitjana calculada en la fórmula anterior és sobre una òrbita descrita per electró que tingui un nombre quàntic principal n , un moment angular fixat amb valor k i estigui sotmès a l'acció d'una càrrega $Z - 1$. Si s'intercanvia un electró per l'altre, el resultat obtingut per a l'energia total és el mateix. I recordem que el valor total de l'energia és invariant sota permutacions dels electrons.

L'energia del sistema pertorbat s'obté a partir de la repulsió de Coulomb entre els dos electrons, com ja s'havia anticipat en la publicació anterior, restant la diferència entre el potencia donat per (6.19) i el del nucli de càrrega Z :

$$H^1 = \frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2) \quad (6.23)$$

on aquí r_{12} denota la distància entre els dos electrons i r_1, r_2 denoten la distància entre el nucli i els electrons 1 i 2, respectivament. L'expressió (6.23) es correspon amb el que Heisenberg va anomenar "terme de degeneració" de l'article anterior, que d'ara endavant anomenarem *Mehrkörper I*.

En la següent secció Heisenberg considera un cas especial d'àtom no pertorbat, descrit pel moment angular total j i la seva projecció m sobre un eix fixat, amb un dels electrons situat en una òrbita $n_1 = 1$ i l'altre en una òrbita $n_2 = n \geq 2$. Com ja hem dit, el moment angular de l'òrbita d'aquest segon electró serà igual al moment total de l'àtom: $k = j$ (ja que el primer electró es troba en un òrbita S i té, per tant, $k_1 = 0$). El sistema descrit és degenerat⁵², per tant pot ser tractat com s'ha descrit en el *Mehrkörper I*. Si es denota com v l'estat que ve descrit pels nombres quàntics $n = 1, k = 0, m = 0$ i con w el que té $n = n, k = k, m = m$ i considerem les equacions (6.9) i (6.11) del *Mehrkörper I*, el càlcul dels moviments seculars es pot dur a terme mitjançant els termes

$$H^1(vw; vw) \quad \text{i} \quad H^1(vw; wv) \quad (6.24)$$

Com que no hi ha camp extern, no hi ha cap direcció privilegiada i aquests termes no depenen de m . Heisenberg assenyala que cadascun d'ells es dividirà en dos; només aquells que pertanyien al sistema no pertorbat romandran únics quan els electrons pertanyin a òrbites equivalents. Els dos sistemes de termes obtinguts s'anomenen sistema *O(rtho)* i sistema *P(ara)* i serà aquest últim el que conté electrons en òrbites equivalents. Al calcular les quantitats (6.24) es mostra que els valors del sistema *P* són majors que les del sistema *O*. També es veu que la distància entre tots dos correspon aproximadament amb la que s'observa experimentalment entre els termes orto i para de l'heli o l'ió liti. I tal i com s'ha mostrat al *Mehrkörper I*, les dues sèries de termes no es barregen entre sí.

Heisenberg cita els tres treballs seminals de la teoria ondulatoria de Schrödinger del 1926⁵³ i diu que el càlcul dels termes (6.24) és molt més fàcil que mitjançant el mètode de funcions pròpies publicat per Schrödinger: per a un àtom hidrogenoide de càrrega Z , la funció pròpia de Schrödinger ψ que correspon als nombres quàntics n, k, m es pot representar com el producte de tres funcions on cadascuna només depèn d'una de les tres variables r, θ, ϕ :

$$\psi_{nkm} = X_{nk}(r)Y_{km}(\theta)Z_m(\phi) \quad (6.25)$$

Denomina com s i t dos estats estacionaris (valors propis) de manera que amb la normalització adequada de ψ tenim la relació d'ortogonalitat $\int \psi_s \bar{\psi}_t d\Omega = \delta_{st}$, que serà igual a 1 en aquells casos en que $s = t$ i 0 en la resta de casos. Dels treballs previs de Schrödinger i utilitzant el mètode

⁵²Una permutació entre els dos electrons ens donarà la mateixa energia.

⁵³[Schrödinger, 1926c], [Schrödinger, 1926d], [Schrödinger, 1926b]

desenvolupat a l'article previ, Heisenberg obté les expressions per a $X_{nk}(r)$, $Y_{km}(\theta)$ i $Z_m(\phi)$ i arriba a que les expressions (6.24) es poden calcular com

$$(a) \quad H^1(vw, vw) = \int \dots \int H^1 \psi_{vZ}(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_{w,Z-1}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ \times \bar{\psi}_{vZ}(r_1, \theta_1, \phi_1) \bar{\psi}_{w,Z-1}(r_2, \theta_2, \phi_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (6.26)$$

$$(b) \quad H^1(vw, wv) = \int \dots \int H^1 \psi_{vZ}(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_{w,Z-1}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ \times \bar{\psi}_{w,Z-1}(r_1, \theta_1, \phi_1) \bar{\psi}_{vZ}(r_2, \theta_2, \phi_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (6.27)$$

on H^1 correspon a l'energia del sistema pertorbat donada a (6.23) i assumint que les funcions pròpies del problema (6.19) no són gaire diferents de les d'un àtom d'hidrogen. El primer terme $H^1(vw, vw)$, que avui dia rep el nom de terme directe, indica la distància mitjana entre els termes orto i para respecte al valor del terme del sistema no pertorbat. El segon terme $H^1(vw, wv)$, actualment conegut com terme d'intercanvi, dona la meitat de la distància entre els termes orto i para en el sistema pertorbat⁵⁴. Heisenberg fa referència a la discussió portada a terme al *Mehrkörper I*, en la que deia que la probabilitat de transició entre el para i l'ortoheli eren en primera aproximació igual que en el cas de l'hidrogen, excepte en el cas de les transicions cap a 1S en el paraheli, que eren el doble de freqüents.

Els dos termes es poden expressar en funció de les energies dels sistemes simètric i antisimètric donades a l'expressió (6.11) de l'article anterior. Per a simplificar la lectura, a partir d'ara adoptarem la notació del *Mehrkörper I* en totes les expressions matemàtiques d'aquesta publicació, de manera que el terme directe i el terme d'intercanvi es poden escriure com⁵⁵:

$$H^1(vw, vw) = H^1(nm, nm) = \frac{W_{nm} + W_{mn}}{2} \equiv J \\ H^1(vw, wv) = H^1(nm, mn) = \frac{W_{nm} - W_{mn}}{2} \equiv K$$

Per a concretar una mica més la relació entre ambdues formulacions (la del *Mehrkörper I* i la de la publicació que s'analitza en aquesta secció), cal senyalar que el nivell energètic, que en el primer article s'identificava amb n i m , ara s'identifica com 1 i n o com v i w . Aquests subíndexs representen els tres nombres quàntics de l'estat en que es troba l'electró (que Heisenberg escriu com n, k, m).

Ara Heisenberg explica que per tal d'obtenir l'energia de pertorbació total del sistema és convenient sumar a la distància representada pel terme $H^1(nm, nm)$, l'energia de l'àtom no pertorbat donada a (6.21) i (6.22) i el valor

$$-\frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} \quad (6.28)$$

⁵⁴Vegeu amb més detall com es pot arribar a aquestes expressions matemàtiques per al terme directe $H^1(vw, vw)$ i el terme d'intercanvi $H^1(vw, wv)$, vegeu l'apèndix B.

⁵⁵Al *Mehrkörper I* Heisenberg havia escrit que considerava el seu problema com un fenomen de ressonància "en termes de la formulació de Schrödinger". Les funcions que aquí escriu com $\psi_v(r_1)$ i $\psi_w(r_2)$, són φ_n^a i φ_m^b de l'article anterior, i aquestes són les funcions que permeten calcular els elements de la matriu $\mathbf{W}^1$ a la que fa referència la funció (6.7).

que és l'energia de l'àtom d'hidrogen escrita per a dos electrons, un que veu un nucli amb càrrega Z i l'altre amb càrrega $Z - 1$. Això li permet arribar a l'expressió següent:

$$H^{1'}(nm, nm) = \int \dots \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) |\psi_{nz}^2(r_1, \theta_1, \phi_1)| \times |\psi_{m, Z-1}^2(r_2, \theta_2, \phi_2)| d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (6.29)$$

on $d\Omega = dr r^2 d\theta \sin\theta d\phi$. Veiem que en l'expressió (6.29) a la que arriba per al càlcul del terme directe $H^1(nm, nm)$, r_0 ja no apareix. El mètode pertorbatiu aplicat per Heisenberg ha fet desaparèixer convenientment el terme r_0 que havia introduït ell mateix “artificialment” d'una manera que sembla més o menys rigorosa. Recordem que $\overline{H^1}$ representa una mitjana temporal. Resulta doncs coherent que les mitjanes temporals es refereixin a cadascun dels seus elements de matriu, ja que el seu caràcter de mitjana temporal és el resultat d'un càlcul mitjà realitzat amb les funcions d'ona corresponents. Aquest càlcul mitjà és el d'un terme d'interacció H^1 que Heisenberg ha definit a l'inici del *Mehrkörper I* i que, en el cas concret de l'heli, es refereix a un conjunt de potencials de pertorbació. Les funcions d'ona actuen com a “pes estadístic” i la mitjana la fa simplement integrant. Degut a que imposa la invariància sota permutacions, de la matriu H^1 només necessitarà calcular dos dels seus elements i no tots quatre, ja que els altres dos seran idèntics. És per això que calcula només les integrals corresponents als dos elements de la primera fila i obté les expressions (6.26) i (6.27).

Si ens tornem a fixar en el que Heisenberg fa a la publicació, trobem que ara afirma que degut a que l'expressió (6.29) no depèn de r_0 , el canvi en l'energia en el sistema pertorbat (de primer ordre) és independent de la tria del radi r_0 . No obstant això, la fórmula (6.29) dona una distància que no pot ser correcta ni tan sols aproximadament, ja que degut a la simetria d'una òrbita del tipus $1S^{56}$ ha de ser pràcticament zero. Addicionalment, els termes quadràtics en el segon ordre de la pertorbació (que corresponen a l'efecte de la polarització) tenen una contribució a l'expressió (6.29) que és superior a la distància en sí mateixa. En canvi, l'expressió (6.27) sí que coincideix en primera aproximació amb la distància entre el sistema orto i el sistema para.

Al fer el càlcul de les integrals que corresponen per al terme directe i per al terme d'intercanvi, primer sobre els angles i després sobre el radi en les expressions que ha trobat per a les components $X_{nk}(r)$, $Y_{km}(\theta)$ i $Z_m(\phi)$, arriba a la següent expressió

$$H^{1'}(nm, nm) = \int \int dr_1 r_1^2 dr_2 r_2^2 X_{10;Z}^2(r_1) X_{nk;Z-1}^2(r_2) \times \left(\frac{e^2}{r_{(1,2)}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \quad (6.30)$$

on $r_{(1,2)}$ valdrà r_1 quan $r_1 > r_2$ i r_2 quan $r_2 > r_1$. En aquest punt, Heisenberg fa el següent aclariment⁵⁷:

En els càlculs següents, els valors mitjans desitjats no es calcularan exactament per a tots els n i k , ja que es pot demostrar fàcilment que els valors mitjans desitjats sempre donen lloc (aproximadament) a fórmules d'energia del tipus Rydberg-Ritz. Per tant, és suficient, per a qualsevol valor donat de k , calcular el valor mitjà per als dos valors més petits de n ($k + 1$ i $k + 2$) i extrapolar els valors mitjans restants mitjançant la fórmula de Rydberg-Ritz.

⁵⁶Recordem que una òrbita d'aquest tipus és esfèrica.

⁵⁷[Heisenberg, 1926c], p. 505

i continua desenvolupant la fórmula que havia trobat per a X fins que arriba a dues expressions per a X_{nk} que dependran només de k : $X_{k+1,k}$ i $X_{k+2,k}$. Això li permet escriure el terme $H^{1'}$ també només en termes de k i de la càrrega del nucli Z ⁵⁸.

Els valors numèrics que dona Heisenberg per a $H^{1'}(nm, nm)/Rh$ són els de la taula 6.1⁵⁹.

		$k = 1$	$k = 2$
$Z = 2$	$n = k + 1$	-0.0020	-6.7×10^{-6}
	$n = k + 2$	-0.00070	-
$Z = 3$	$n = k + 1$	-0.0098	-5.5×10^{-5}
	$n = k + 2$	-0.0032	-

Taula 6.1: Càlcul dels valors de $\frac{H^{1'}}{Rh}$ per a una Z i k donades.

També calcula els valors en el cas d'afegir un terme de correcció de Rydberg δ , de la següent manera:

$$E = -\frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{Rh(Z-1)^2}{(n+\delta)^2}$$

En aquest cas, els valors que troba són els de la taula 6.2⁶⁰.

		$k = 1$	$k = 2$
$Z = 2$	$n = 2$	-0.0080	-9×10^{-5}
	$n = 3$	-0.0095	-
$Z = 3$	$n = 2$	-0.0098	-1.9×10^{-5}
	$n = 3$	-0.0108	-

Taula 6.2: Càlcul dels valors de $\frac{H^{1'}}{Rh}$ per a una Z i k donades tenint en compte la correcció δ de Rydberg.

A continuació, Heisenberg vol calcular el terme d'intercanvi $H^1(nm, mn)$. Com ha fet en el cas del terme directe, fent servir polinomis de Legendre, aconsegueix expressar $H^1(nm, mn)$ només en termes del nombre quàntic k i la càrrega Z ⁶¹. Troba que $H^1(nm, mn)$ és sempre positiu, la qual cosa indica (tenint en compte la discussió ja feta al *Mehrkörper I*) que al sistema P li correspondran sempre els valors més elevats.

Els valors que troba els trobem a la taula 6.3⁶². Es veu ràpidament que, d'acord amb el que ha dit a l'inici de la publicació, la diferència entre l'orto i el para és $2H^1(nm, mn)$.

Si com abans, es vol trobar la diferència de la correcció de Rydberg-Ritz per als termes orto i para, es pot calcular a partir de la fórmula

⁵⁸Per expressar aquesta dependència amb la càrrega, utilitza la variable ϵ que defineix com $\epsilon = \frac{Z-1}{Zn}$.

⁵⁹Taula 9.1 de l'article [Heisenberg, 1926c].

⁶⁰Taula 9.2 de l'article [Heisenberg, 1926c].

⁶¹Aquí fa servir també la variable ϵ per expressar la dependència amb la càrrega, que es definia com $\epsilon = \frac{Z-1}{Zn}$.

⁶²Taula 9.3 de l'article [Heisenberg, 1926c].

		$k = 1$	$k = 2$	$k=3$
$Z = 2$	$n = k + 1$	0.00765	0.0000257	5.25×10^{-8}
	$n = k + 2$	0.00246	0.0000150	4.31×10^{-8}
$Z = 3$	$n = k + 1$	0.0307	0.000189	6.95×10^{-7}
	$n = k + 2$	0.00935	0.000108	5.72×10^{-7}

Taula 6.3: Càlcul dels valors de $\frac{H^{1'}}{Rh}$ per a una Z i k donades tenint en compte la correcció δ de Rydberg.

$$\Delta\delta = \frac{n^3}{(Z-1)^2} \frac{H^1(nm, mn)}{Rh}$$

i comparar amb els resultats empírics que es recullen a la taula 6.4⁶³ i que ell diu que obté de les mesures fetes per Stefan Werner⁶⁴.

		$\Delta\delta$ for					
		$2p - 2P$	$3p - 3P$	$3d - 3D$	$4d - 4D$	$4f - 4F$	$5f - 5F$
He	calc.	0.061	0.067	0.00069	0.00096	3.4×10^{-6}	5.4×10^{-6}
	meas.	0.075	0.079	0.00044	0.00063	—	—
Li^+	calc.	0.061	0.063	0.0013	0.0017	1.1×10^{-5}	1.8×10^{-5}
	meas.	0.067	0.069	0.0010	0.0014	—	—

Taula 6.4: Comparativa entre els valors calculats i mesurats de la correcció de Rydberg-Ritz de la diferència entre els termes orto i para de l'heli i l'ió liti donats per Werner.

En l'apartat final d'aquesta primera secció de l'article, Heisenberg vol calcular tant la posició absoluta dels termes en els sistemes orto i para, com la posició relativa entre ells dos. Explica que per fer això últim, caldrà anar fins al segon ordre d'aproximació de la teoria de pertorbacions i que, com que això és una mica laboriós, farà algunes aproximacions per estimar els termes de segon ordre. Per a valors de k grans diu que és intuïtivament fàcil veure que la major part de la contribució vindrà de part de la polarització de l'interior de l'àtom. A més d'aquest efecte de polarització, hi ha altres efectes a tenir en compte que corresponen a dipols, quadrupols,... induïts i que afecten a la posició relativa entre els termes dels sistemes O i P . El dipol induït, però, no afecta a la posició relativa dels dos sistemes de termes. És per això que el terme de polarització després d'haver-li afegit el terme de primer ordre calculat a les taules 6.1 i 6.2 donarà aproximadament la distància de la mitjana dels termes del sistema O i P respecte al terme d'hidrogen corresponent.

Per comprovar si els seus resultats són correctes, en aquest cas fa servir els números experimentals obtinguts per Ivar Waller que estan publicats a un article que ha citat abans. En canvi, per a valors de k petits, puntualitza que els valors calculats no serien vàlids perquè Waller hauria calculat l'efecte de polarització d'un camp uniforme a l'interior de l'àtom. Quan l'electró es troba lluny del nucli, la força que fa a l'interior de l'àtom es pot considerar que és un camp elèctric uniforme. En canvi, però, si la distància fins al nucli és del mateix ordre que la de l'electró intern aquesta aproximació cap a un camp

⁶³Taula 9.4 de l'article [Heisenberg, 1926c].

⁶⁴Diu que Werner li ha deixat disposar dels resultats dels seus experiments abans de publicar-los.

uniforme esdevindria incorrecte i el dipol induït és considerablement més petit que el que s'obté a causa de l'efecte de la força d'un camp elèctric uniforme. Si s'examina més de prop aquest decaïment de la polarització a mesura que disminueix la k (utilitzant els termes de segon ordre), el que es troba és que els valors obtinguts per Waller són una bona aproximació per als termes de tipus d, D, f, F , etc. però no per als termes tipus P , que tenen un valor que és aproximadament un terç del que dona Waller. Heisenberg no explica aquí quins són els càlculs que fa per arribar a aquests resultats, però diu que els valors teòrics obtinguts en aquest cas per als termes P són considerablement menys exactes que el que haurien de ser per considerar que la teoria està d'acord amb els resultats experimentals.

Malgrat tot això, sembla que Heisenberg se sent satisfet dels resultats proporcionat pel seu model⁶⁵:

Els càlculs anteriors han proporcionat una idea general de la posició dels termes en l'espectre requerit. En aquestes estimacions, ha estat necessari excloure els termes S i aquells que corresponen als estats excitats dels dos electrons. Els càlculs anteriors de probabilitats de transició mostren que, pel model de l'àtom tractat aquí (Part I), que consisteix en càrregues puntuals, no es produeixen combinacions entre els sistemes O i P . Les probabilitats de transició dins de cada sistema, excepte per a transicions al terme $1S$, no difereixen de les del hidrogen en una fracció major de la que les energies dels estats estacionaris corresponents difereixen en el cas de l'hidrogen. Per tant, el nostre tractament de l'àtom format per càrregues puntuals ha arribat a una conclusió temporal, i ara passem a discutir el model format per electrons magnètics i l'estructura fina.

De manera que segueix ja cap a la segona part de l'article, on passa a tractar l'espectre tenint en compte els espins dels electrons (*elektronenmagnete*).

Càlcul de l'espectre tenint en compte l'espín de l'electró

En la primera secció d'aquesta segona part de la publicació, planteja el següent problema: tenim un sistema format per dos electrons amb el centre de massa fixat, però amb la direcció del moment angular dels electrons s_1, s_2 (nombres quàntics $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) indeterminada. Es permet que hi hagi, entre cadascun dels dos espins i qualsevol força externa fixada K , una interacció descrita pel Hamiltonià $H_1(\mathbf{k}, \mathbf{s})$ i que la interacció entre els dos espins sigui donada per $H_2(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$.

La solució d'aquest problema en l'antiga teoria quàntica seria la següent: els dos magnets electrònics es troben en una posició o bé paral·lela o bé antiparal·lela, independentment de l'ordre de magnitud relatiu entre H_1 i H_2 , ja que la força externa té el mateix efecte sobre tots dos. Com que $|s_1| = |s_2| = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, l'orientació de tot el sistema en el camp extern K dóna lloc a un "triplet" i a un "singlet". Segons Heisenberg, el tractament amb la nova mecànica quàntica ens portarà cap a un resultat similar. Les projeccions de s_1 i s_2 en la direcció del camp creat per la força externa es denoten per m_1 i m_2 , de manera que $m_1 + m_2 = m$, que és a priori una matriu diagonal. Llavors podem dir que per al sistema no pertorbat tenim 4 estats, que Heisenberg anomena a, b, c, d . Tot això Heisenberg ho representa de la següent manera:

És molt important el següent paràgraf per entendre quin és el paper que juga la indistingibilitat dels electrons en el model aquí plantejat per Heisenberg⁶⁶:

⁶⁵[Heisenberg, 1926c], p. 511

⁶⁶[Heisenberg, 1926c], p. 512

	m_1	m_2	m
a	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
b	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
c	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
d	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1

Els estats a i d estan evidentment definits fins i tot en el sistema no pertorbat, a causa de la quantització de la m , i tenen energies $H_1(aa) + H_2(aa)$ i $H_1(dd) + H_2(dd)$ respectivament, amb $H_2(aa) = H_2(dd)$. No obstant això, entre els estats b i c hi ha una degeneració de ressonància, com ja s'ha descrit anteriorment. Des d'aquest punt de vista, a i d són estats amb subsistemes equivalents. Per tant, es combinen només amb una de les dues solucions del problema de ressonància bc , i la partició dels quatre estats en dos sistemes d'un i tres estats aquí apareix com una analogia a la partició en sistemes O i P de la Part I. L'energia dels estats " b, c " del sistema pertorbat és novament, com a l'equació (12)⁶⁷ de l'article anterior.

Què significa això? Significa que degut a que no podem identificar quin és l'electró 1 i quin és l'electró 2, no es pot diferenciar si el sistema es troba en l'estat b o en el c , ni tan sols si canvia de l'estat b cap al c o viceversa. Com havíem vist al *Mehrkörper I*, aquest fet fa aparèixer una degeneració, ja que hi ha en realitat dos estats que tenen la mateixa energia. Aquesta degeneració que Heisenberg anomena, tant aquí com a l'article previ, degeneració de ressonància, no apareix en el cas de sistemes formats per dues partícules diferents entre elles. És doncs característica dels sistemes formats per partícules idèntiques i com hem discutit a la secció 6.1.1, el nostre punt de vista és que aquesta és la manera com Heisenberg identifica la nova dependència quàntica entre les partícules en aquells sistemes en el que les partícules són igual entre si.

L'equivalent a l'equació (6.11) de l'article *Mehrkörper I*, per al cas d'un sistema degenerat com el que s'acaba de descriure, s'escriurà com:

$$\begin{cases} \text{"b"} & H_1(bb) + H_2(bb) + H_2(bc) \\ \text{"c"} & H_1(bb) + H_2(bb) - H_2(bc) \end{cases} \quad (6.31)$$

ja que $H_1(bc) = 0$.

Remarca que el fet que $s = \frac{1}{2}$ en el cas dels electrons és essencial per aconseguir la concordança entre la partició de ressonància i la partició "multiplet" (singlet-triplet). Això és així perquè és la component de l'espín la que ens dona les 4 possibles configuracions⁶⁸.

Si ara intentem imaginar les funcions pròpies de Schrödinger per a aquest problema escrites com a l'equació (6.15) i (6.16) del *Mehrkörper I*, trobarem que les funcions pròpies que pertanyen als estats "triplet" a, b, d seran simètriques en les coordenades dels espins, mentre que la funció pròpia de l'estat "singlet" c canviarà de signe quan els electrons s'intercanviïn, és a dir, serà antisimètrica.

Heisenberg vol analitzar el cas concret de l'heli, ara sí, tenint en compte els espins dels electrons. Tot i que les energies d'interacció donades per $\mathbf{H}_2$, són molt més petites que les energies i diferències

⁶⁷Per a nosaltres és l'equació (6.11) del *Mehrkörper I*.

⁶⁸Recordem que a l'apèndix B hi ha el detall matemàtic de com es desdobra la funció d'ona al tenir en compte l'espín.

d'energia tractades en el model de la Part I del treball, el càlcul fet allà es pot considerar com la solució de l'equació de moviments seculars pel sistema pertorbat, considerant com a sistema no pertorbat qualsevol estat del model. L'orientació dels vectors (paral·lels o antiparal·lels) $\mathbf{s}_1$ i $\mathbf{s}_2$ en aquest cas no està determinada per una força externa $\mathbf{K}$, sinó per la composició de moment angular amb el moment angular del model (Part I) segons la regla usual. La raó per la qual els vectors $\mathbf{s}_1$ i $\mathbf{s}_2$ estan situats de manera paral·lela o antiparal·lela no es deu a una interacció entre ells, sinó al fet que exactament la mateixa força actua sobre tots dos imants (els dos electrons en el model descrit a la Part I realitzen exactament els mateixos moviments (encara que en fases diferents) en el transcurs del temps).

Establert tot això, la divisió dels termes del sistema en els dos subsistemes que no combinen entre ells s'obté fàcilment. La funció pròpia de Schrödinger d'un estat de tot l'àtom és igual al producte de les funcions pròpies. Com que les funcions pròpies del sistema O són antisimètriques i les del sistema P simètriques, les funcions de tot l'àtom seran:

simètriques per als triplets del sistema P i els singlets del sistema O ,

antisimètriques pels singlets del sistema P i els triplets del sistema O .

Això el que provoca és la divisió del sistema en termes que no combinen entre ells. En particular, si es tria el subsistema que no conté òrbites equivalents, els termes *Para* seran singlets i els termes *Orto* seran triplets. Per acabar la secció, un cop més Heisenberg es mostra satisfet amb l'adequació del model respecte al que s'observa en la naturalesa⁶⁹:

Aquest comportament és molt similar al d'un àtom que no presenti ressonància però amb una interacció entre els espins de l'ordre de magnitud de la distància singlet-triplet, i és completament raonable que la major part de les propietats característiques de l'estructura s'hagin explicat sobre la base d'aquest últim model. D'altra banda, el model de dos electrons aquí discutit també reproduïx cada detall de l'estructura, per exemple, en els espectres dels alcalinoterris. Per als triplets, la coneguda "lleï del cosinus"⁷⁰ serà vàlida sempre que la interacció magnètica entre el nucli i els electrons sigui major que l'acció mútua dels dos imants d'electrons. En un camp magnètic extern, els triplets es comportaran com en els models discutits per a la derivació dels efectes Zeeman.

En la següent secció es pregunta perquè l'*He* i el *Li*⁺ difereixen de la resta dels elements alcalinoterris i la seva estructura fina no mostra el triplet esperat. Això ho creu així perquè en aquella època experimentalment encara no eren capaços de veure el triplet i veien només un doblet. No reproduïm aquí aquesta part del treball, ja que no és rellevant per a la nostra investigació i no aporta valor a aquesta tesi doctoral.

Per acabar l'article, Heisenberg diu que l'objectiu dels càlculs anteriors és⁷¹:

...demostrar que la mecànica quàntica proporciona una descripció qualitativa inclús dels detalls fins de l'espectre dels àtoms de dos electrons, i que permet determinar de manera aproximada el comportament dels termes amb nombres quàntics variables.

⁶⁹[Heisenberg, 1926c], p. 513

⁷⁰Amb lleï del cosinus es refereix a una lleï formulada per Landé al 1919 en el seu estudi sobre l'àtom de l'heli (vegeu [Duncan and Janssen, 2023] (p. 361) per a més detalls).

⁷¹[Heisenberg, 1926c], p. 517

Afegeix, però, que aquests arguments necessiten un aclariment urgent en dos aspectes. Per una banda, encara no hi ha una justificació clara per triar un sistema de termes que no contingui estats amb òrbites equivalents dels electrons⁷² i que pot ser que més endavant es descobreixin relacions més profundes per intentar eliminar aquesta mancança del model. Per altra banda, explica que a la solució proporcionada li manca precisió: “Els valors teòrics dels termes s’han de poder calcular amb tanta precisió que coincideixin amb les observacions experimentals fins a l’últim decimal”. Per tant, la seva opinió és que els mètodes de la teoria de pertorbacions de la mecànica quàntica han de refinar-se gradualment per arribar a mètodes que permetin una determinació realment quantitativa de les constants requerides sense càlculs massa laboriosos. Es pot concloure, doncs, que Heisenberg es mostra satisfet amb el seu mètode i pensa que dona una descripció qualitativa suficient per a l'àtom de dos electrons. No obstant això, és conscient de les mancances i veu que per tal d'obtenir una descripció quantitativa suficientment bona encara s'ha de refinar el mètode una mica més. Per a finalitzar l'anàlisi de la publicació volem remarcar que, tot i que pensem que tant el *Mehrkörper I* com aquest treball són claus per a la comprensió i desenvolupament de les estadístiques quàntiques, estrictament Heisenberg no està fent mecànica estadística quan està aplicant el seu mètode al cas d'un àtom multieletrònic. A diferència del que farà Dirac, com veurem en el següent capítol, Heisenberg no utilitza la temperatura en les publicacions analitzades i no sembla que tingui interès en calcular les variables termodinàmiques del sistema.

Al treball de Heisenberg sobre l'heli del 1926, aviat el van seguir altres on es feien càlculs pertorbatius cada cop més precisos, dels que destaca el que va publicar al 1927 l'astrofísic alemany Albrecht Unsöld⁷³ i després d'altres que feien càlculs variacionals, precursors dels esquemes de Hartree-Fock que s'utilitzen avui dia per a realitzar càlculs espectrals molt precisos. Els estudis d'aquest tipus, que podien tractar amb un alt nivell d'exactitud comparable a la precisió espectroscòpia disponible en aquella època, els sistemes de tres cossos com l'heli, que presentaven una dificultat insalvable quan es tractaven amb la mecànica clàssica, van ser crucials per convèncer als físics més conservadors sobre la validesa de les noves idees i teories introduïdes per la mecànica quàntica.

6.2.2 Fluctuacions i mecànica quàntica

Aquest article escrit per Heisenberg a Copenhaguen i que porta per títol “Fluctuacions i mecànica quàntica”⁷⁴, va ser publicat el 20 de desembre de 1926 (data de recepció: 6 de novembre de 1926) a la revista *Zeitschrift für Physik*. El principal objectiu de l'article és mostrar com la mecànica quàntica està d'acord amb les fluctuacions formals necessàries per parlar d'una teoria discontinua de l'energia. L'hem considerat el tercer de la sèrie seminal d'articles de Heisenberg que assenta les bases de l'estadística quàntica. Al capítol 7 també veurem que Dirac cita aquest article de Heisenberg en la seva publicació sobre l'estadística quàntica⁷⁵.

En el resum inicial de la publicació, Heisenberg comença dient que les fluctuacions tenen una gran importància en la física ja que, des del seu punt de vista, són el resultat més clar i immediat de les discontinuïtats que existeixen en processos que ocorren tant en espais petits com en temps molt curts. Posa com a exemple a Einstein: el moviment Brownià es pot entendre com una conseqüència

⁷²És a dir, que satisfaci el principi d'exclusió de Pauli.

⁷³[Unsöld, 1925]. Vegeu més detall sobre els treballs d'Unsöld a [Duncan and Janssen, 2023], p. 547

⁷⁴[Heisenberg, 1926b]

⁷⁵[Dirac, 1926a]

directa de l'estructura atomística de la matèria, les fluctuacions d'energia i moment en la radiació a l'interior d'una cavitat porten directament al concepte de quàntum de llum d'Einstein i les fluctuacions d'energia en els vèrtexs d'un cristall que estan directament relacionades amb l'existència d'estats estacionaris discrets del sistema mecànic. La seva opinió és que com que la mecànica quàntica s'ha establert com a vàlida per al tractament quantitatiu dels sistemes mecànics, ha d'existir una connexió estreta entre la mecànica quàntica i el fenomen de fluctuacions, ja que li sembla que una investigació més profunda sobre les relacions trobades pot resultar útil degut a els dubtes que recentment s'han expressat sobre l'existència d'aquestes discontinuïtats.

A la secció 1, abans que res, avisa que la part matemàtica utilitzada en aquest treball és la que el propi autor ha desenvolupat a l'article previ sobre la ressonància en la mecànica quàntica⁷⁶. Es planteja el problema de la següent forma: tenim dos àtoms a i b del mateix tipus, que es troben inicialment (negligint les forces de tot tipus de radiació) en els estats n i m de manera que $W^a = E_n$, $W^b = E_m$ i que estan acoblats a través d'una interacció molt feble. Hi haurà un efecte de ressonància entre els dos àtoms i aquesta ressonància es pot descriure de dues maneres diferents:

- I. Tindran llocs salts d'energia amb una certa freqüència, de manera que W^a canvia d'energia de manera discontinua passant de E_n a E_m i W^b ho fa de E_m a E_n , o viceversa, al mateix temps. També es podria dir que amb el pas del temps “el quàntum de llum⁷⁷ ($E_n - E_m$) passa de l'àtom a a l'àtom b i torna, al cap d'un cert temps”. D'aquesta manera, el quàntum estarà de mitjana la meitat del temps en l'àtom a i l'altra meitat en el b , per simetria.
- II. La ressonància s'ha de considerar com un anàleg corresponent a la interacció clàssica entre dos oscil·ladors. Per tant, l'energia “pulsarà” (oscil·larà) d'un costat a l'altre entre els àtoms a i b amb una freqüència lenta. L'energia de l'àtom, llavors, és una funció harmònica i periòdica del temps.

La descripció I dona una imatge discontinua de l'energia: les dues partícules ressonen (intercanvien la seva posició entre una i l'altra continuadament) de manera que tant es pot trobar l'electró 1 a l'estat n com a l'estat m , trobar-lo en un estat o en l'altre només depèn del moment en el que s'observi. I igual passa amb la partícula 2. La descripció II, per la seva banda, contradiu completament la I. No obstant això, Heisenberg indica que la mecànica quàntica modifica significativament aquesta descripció i la fa accessible a un tractament matemàtic: no té sentit parlar de l'energia de l'àtom com una funció del temps en un estat determinat del sistema global; per a un estat donat només tindria sentit parlar de mitjanes temporals. En el cas concret que s'està considerant aquí, l'energia d'un àtom es pot representar formalment per una matriu que correspon a una funció harmònica del temps. Els termes harmònics d'aquesta matriu s'assignen a dos dels estats del sistema global i mentre no es tinguin en compte transicions del sistema global, en principi, només es podran observar els valors temporals mitjans mencionats.

S'ha de demostrar que la descripció II és equivalent a la I per a tots els efectes observables. La primera pregunta que es fa Heisenberg, doncs, és si serà possible trobar els valors de l'energia que estiguin entre E_n i E_m (per exemple, mitjançant processos de col·lisió amb un dels dos àtoms). La resposta és que no en el cas de totes dues descripcions. En el cas II, només cal aplicar les definicions bàsiques de la mecànica quàntica al sistema global per a veure que en els processos de col·lisió només es poden transferir quantitats d'energia ($E_n - E_m$), com en el cas de que no hi hagi interacció. Per a

⁷⁶Es refereix al *Mehrkörper I*.

⁷⁷En una nota a peu de pàgina Heisenberg puntualitza que potser en aquest cas seria més apropiat parlar de “quàntum de so”, ja que en s'està parlant d'estats vibracionals.

il·lustrar-ho, calcula la matriu per a l'energia d'un dels dos àtoms (per exemple, l' a): totes les matrius del sistema amb interacció vénen d'aquelles del sistema no pertorbat a través d'una transformació canònica⁷⁸ amb la matriu S ⁷⁹ donada per:

$$S_{nm,nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad S_{nm,mn} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad S_{mn,nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad S_{mn,mn} = \frac{-1}{\sqrt{2}}. \quad (6.32)$$

Si W^a i W^b denota l'energia de l'àtom a i b , respectivament, en un sistema no pertorbat, llavors

$$W^a = S^{-1}W^a S, \quad (6.33)$$

que d'acord amb (6.32) tindrà els elements de matriu següents:

$$\begin{aligned} W_{nm,nm}^a &= \frac{1}{2}(E_n + E_m); & W_{nm,mn}^a &= \frac{1}{2}(E_n - E_m); \\ W_{mn,nm}^a &= \frac{1}{2}(E_n - E_m); & W_{mn,mn}^a &= \frac{1}{2}(E_n + E_m); \end{aligned} \quad (6.34)$$

Les quantitats observables d'un estat determinat (per exemple, nm del sistema global) són, en principi, aquestes: la mitjana temporal de W^a , la fluctuació quadràtica mitjana de l'energia i qualsevol valor mitjà de la fluctuació. En general, totes aquestes fluctuacions es poden atribuir a mitjanes temporals d'alguna funció de W : $f(W)$.

Si es calcula la mitjana temporal de qualsevol funció f (fent servir (6.12)), es troba que

$$\begin{aligned} f'_{nm,nm} &= \frac{1}{2}(f(E_n) + f(E_m)) \\ f'_{mn,mn} &= \frac{1}{2}(f(E_n) + f(E_m)) \end{aligned}$$

Segons Heisenberg, és fàcil veure que aquests resultats són els mateixos que s'obtindrien a partir del punt de vista descrit per I. Llavors, la pregunta que s'ha de fer és: hi ha alguna funció $E(t)$ per al que la seva mitjana temporal satisfaci l'expressió següent?

$$\overline{f(E(t))} = \frac{1}{2}(f(E_n(t)) + f(E_m)) \quad (6.35)$$

on E_n és el màxim que pot tenir l'energia del sistema i E_m n'és el valor mínim. Només troba funcions del tipus que es mostren en la figura 6.6 que satisfacin aquesta condició, és a dir, que tenen la propietat que la longitud total de les parts superior de la corba (quan l'energia és igual a l'energia màxima E_n) és igual en mitjana a la longitud total de les parts de la línia inferior (quan l'energia del sistema és el mínim E_m).

La interpretació de Heisenberg és que la mecànica quàntica, en el cas plantejat aquí, porta als mateixos resultats pel que fa a totes les quantitats de fluctuació que el concepte de discontinuïtat. Aclareix⁸⁰:

...en altres paraules, es revela el fet que de la discontinuïtat s'incorpora de manera natural al sistema de la mecànica quàntica. Sembla que la mecànica quàntica permet parlar sobre els processos discontinus tant com és realment comprovable. Ni el moment de les transicions ni les mateixes transicions apareixen en aquest esquema. Per tant, opinem que en la figura 6.6 només la longitud total de les seccions superior i inferior de la corba té un significat físic.

⁷⁸Equacions (6.7) del *Mehrkörper I*.

⁷⁹Equació (6.11) del *Mehrkörper I*.

⁸⁰[Heisenberg, 1926b], p. 504

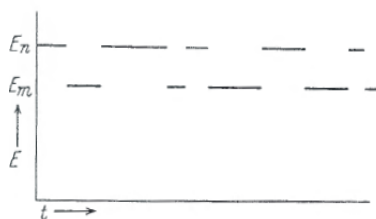


Figura 6.6: Figura 1 de l'article [Heisenberg, 1926b], p. 504

Per acabar la secció, Heisenberg apunta que ha fet una aproximació a l'hora de fer tots els càlculs: no ha considerat la contribució de l'energia d'interacció entre els dos àtoms (per ser molt petita).

La publicació inclou una segona secció en la que Heisenberg comença dient que la raó matemàtica que fa que els valors mitjans de la fluctuació de la mecànica quàntica i els de la teoria discontinua concordin, és la forma que té la transformació canònica a (6.7) i (6.12). Aquesta forma és àmpliament acceptada en la mecànica quàntica, de manera que les consideracions sobre fluctuacions que ha exposat anteriorment, es poden estendre als casos més comuns. En primer lloc, enumera, la suposició feta a la secció 1 de que a i b són dos àtoms, no és necessària. En realitat, poden ser dos sistemes mecànics qualssevol (sempre que siguin tots dos del mateix tipus). A més, totes les consideracions continuaran sent correctes, inclús si es té en compte la interacció entre els diversos d'aquests sistemes similars. En posa un exemple: considerem un cas en el que es denota per α tots els estats de qualsevol sistema mecànic pertorbat i per β tots els estats del sistema no pertorbat. En aquest cas, si el sistema pertorbat es troba en l'estat α , $|S_{\alpha\beta}|^2$ és la probabilitat que el sistema es trobi en l'estat β per a cada funció tal com W^1 , d'acord amb l'expressió (6.12):

$$f_{\alpha}(W^a) = \sum_{\beta} |S_{\alpha\beta}|^2 f(W_{\beta}^a) \quad (6.36)$$

on W_{β}^a és el valor W^a que el sistema a pren quan es troba en l'estat β . D'acord amb els principis generals, s'ha de complir que $\sum_{\beta} |S_{\alpha\beta}|^2 = 1$.

Per anar més enllà, es pregunta què passa si ni tan sols considerem que els dos sistemes mecànics són el mateix. En realitat, diu, només cal considerar que la diferència d'energia ($E_n - E_m$) és la mateixa en tots els sistemes, ja que sinó no tindríem el fenomen de ressonància. Això es pot dir en paraules del concepte de discontinuïtat de la següent manera⁸¹:

El quàntum de llum $E_n - E_m$ hauria de poder trobar un lloc per a ell en tots els sistemes.
En aquest cas, els càlculs poden traslladar-se des de la secció 1 sense problemes.

I fins i tot vol anar més enllà considerant que no importa quina és la naturalesa de la quantitat que els dos sistemes s'intercanvien⁸²:

Les consideracions anteriors no canvien si en lloc de l'energia del subsistema, es considera qualsevol altra quantitat que pugui representar-se mitjançant una matriu no diagonal en el cas no pertorbat. Aquestes quantitats inclouen, per exemple, el moment angular

⁸¹[Heisenberg, 1926b], p. 505

⁸²Vegeu la cita anterior.

total, el moment angular al voltant d'un eix fixat, etc. D'acord amb els càlculs de la mecànica quàntica exposat a la secció 1, el valor mitjà de les fluctuacions de totes aquestes quantitats corresponen als valors mitjans de les fluctuacions que resulten del concepte de discontinuïtat.

Tenint en compte això, en mecànica quàntica només es podran considerar funcions que siguin del tipus mostrat a la figura 6.6 i, incidentalment, diu, les mateixes quantitats $|S_{\alpha\beta}|^2$ s'utilitzaran sempre com a coeficients de probabilitat. Per últim, també afirma que les consideracions exposades a la secció 1 seran vàlides inclús en el cas de moviments aperiòdics, ja que la transformació canònica donada a (6.7) i (6.12) té validesa general.

Com a exemple final, es pot veure com s'inclouen els càlculs fets per ell amb Born i Jordan sobre una xarxa cristal·lina en les consideracions exposades en aquesta publicació. A partir de les consideracions donades a la secció 1, preveu que el càlcul de la fluctuació quadràtica mitjana i tots els valors superiors de la fluctuació han de donar el mateix resultat que les estadístiques de Bose-Einstein per a la llum i que en el cas de l'energia, el càlcul es va fer explícitament en el *Dreimännerarbeit*⁸³.

La primera reacció de Heisenberg davant la publicació de la teoria ondulatoria de Schrödinger, a mitjans del 1926, va ser més aviat positiva donant la benvinguda a la connexió formal dels dos esquemes teòrics i amb l'esperança que pogués ajudar a la comprensió física de la mecànica quàntica⁸⁴. Com que des del punt de vista de Heisenberg la mecànica quàntica suposa un enderrocament de la representació clàssica del moviment en l'espai i en el temps, sempre li havia preocupat com podria entendre's aquesta nova cinemàtica⁸⁵. Malgrat això, aviat va desenvolupar una hostilitat cap a la interpretació física que Schrödinger proposava ja que implicava un retorn a la física dels processos continus. Una mica abans de la publicació de l'*Umdeutung*, Heisenberg li va enviar una carta a Pauli on deia: "El gran triomf de la teoria de Schrödinger és el càlcul dels elements de matriu; [...] Com més reflexiono sobre la part física de la teoria de Schrödinger, més horrible em sembla"⁸⁶. En aquesta línia, l'últim paràgraf de l'article que ens ocupa és de gran rellevància des del nostre punt de vista, ja que il·lustra que la intenció final de Heisenberg a través d'aquesta publicació és donar arguments en contra de la teoria ondulatoria⁸⁷: considera que clarament els càlculs que ha fet en aquest treball són per a ell un argument a favor de dir que la interpretació continua del formalisme ondulatori de De Broglie i Schrödinger no es corresponen amb la naturalesa de les relacions formals conegudes. En canvi, "les discontinuïtats estan harmoniosament incloses en l'esquema matemàtic de la mecànica quàntica"⁸⁸.

Com argumenta Mara Beller⁸⁹, el principal problema és que la construcció lògica que fa servir Heisenberg en aquesta publicació és errònia: que les discontinuïtats portin a les fluctuacions i que la mecànica matricial també porti correctament a les fluctuacions no implica que la mecànica matricial hagi de portar sí o sí a les discontinuïtats. Heisenberg només podria demostrar això últim en el

⁸³Com hem vist a la secció 5.1.2, en aquesta publicació, Born, Heisenberg i Jordan citen els treballs de Bose i Einstein sobre l'estadística quàntica i en l'última part de l'article, aplicant la mecànica matricial al cos negre, obtenen els mateixos resultats que Bose-Einstein.

⁸⁴AHQP. Carta de Heisenberg a Dirac del 26/V/1926.

⁸⁵Vegeu [Camilleri, 2009].

⁸⁶Cita reproduïda a [Monaldi, 2013] (p. 130).

⁸⁷En una carta del 29 d'octubre de 1926 dirigida a Jordan, publicada a AHQP, Heisenberg diu que està convençut que el fenomen de fluctuacions s'ha de tractar amb la mecànica matricial i no amb la mecànica ondulatoria de Schrödinger.

⁸⁸[Heisenberg, 1926b], p. 596

⁸⁹[Beller, 1999], p. 76-78

cas que pogués provar que totes les possibles descripcions “continuistes” porten a resultats que no coincideixin amb els experimentals. Però donat que aquesta tasca és impossible, l'exercici que vol fer Heisenberg en aquesta publicació no es pot portar a terme. De fet, com també explica Beller, Schrödinger va reaccionar de seguida a aquest treball de Heisenberg i va publicar una resposta⁹⁰ on mostrava que si tractava el problema en els mateixos termes que Heisenberg i sense assumir nivells d'energia discrets, mostrava que la interacció es podia descriure satisfactòriament com un intercanvi continu en les amplituds de les quatre vibracions característiques del sistema.

Segons Cassidy, Heisenberg va argumentar que “no es podien reemplaçar els salts i els estats quàntics amb ones i modes de vibració”⁹¹, de manera que s'entendria aquest article com una reacció a la teoria ondulatoria de Schrödinger que establia relacions entre quantitats que en principi no eren observables (com ara la posició o el període de revolució de l'electró). Com també explica Cassidy, Schrödinger afirmaria el contrari que Heisenberg: “Tot i això [la filosofia de Heisenberg] sobre l'“observabilitat del principi” només passa per alt la nostra incapacitat d'endevinar les imatges correctes. [...] El futur desenvolupament de la física quàntica seria millor servit, pràctica i intel·lectualment, mitjançant l'adhesió a la mecànica d'ones visualitzables, en lloc de considerar-nos obligats a suprimir la intuïció i operar en la dinàmica atòmica només amb els conceptes abstractes com probabilitats de transició, nivells d'energia i similars”⁹².

A tota aquesta discrepància se li ha d'afegir, com explica Kristian Camilleri en el seu llibre on exposa quina és la interpretació que, des del seu punt de vista, dona Heisenberg a la mecànica quàntica, que a més Heisenberg està en contra de que les funcions d'ona de Schrödinger puguin representar una “ona de matèria real”, sinó que més bé descriurien sistemes de partícules, sense perdre de vista que el concepte de partícula individual hauria desaparegut en la mecànica quàntica⁹³.

Malgrat tot això, aquesta batalla sobre la validesa d'una o altra interpretació va tenir una curta durada perquè, com ja s'ha comentat, el mateix Schrödinger va mostrar que la mecànica matricial i la formulació de la mecànica ondulatoria eren equivalents i ambdues van conduir al desenvolupament de la mecànica quàntica tal i com la coneixem actualment⁹⁴.

Com a curiositat i per que quedi més o menys provat que, des del nostre punt de vista, aquest article de Heisenberg va ser més una reacció contra la teoria ondulatoria que una altra cosa (mostra del seu viratge cap a l'enfocament corpuscular), val la pena mencionar que en una carta a Pauli⁹⁵, reconeixia que havia publicat un article que “no contenia res nou” i que l'objectiu de la publicació era purament pedagògic “dirigit contra aquells que estaven a favor de l'enfocament continu”.

6.3 Quins eren els objectius de Heisenberg?

Analitzant les publicacions de Heisenberg entre el 1925 i el 1927, és evident que els seus objectius estaven principalment centrats en el desenvolupament i l'establiment de la mecànica quàntica. Com ja hem mencionat, de la seva correspondència amb els seus col·legues (sobretot en relació a la col·laboració amb Born i Jordan en la construcció del formalisme matemàtic de la mecànica quàntica) en podem extreure que Heisenberg no estava tan interessat en la formulació matemàtica de la

⁹⁰[Schrödinger, 1928], p. 137-146

⁹¹[Cassidy, 1992], p. 150

⁹²Cita reproduïda a [Cassidy, 1992] (p. 151).

⁹³[Camilleri, 2009], p. 43

⁹⁴[Schrödinger, 1926f]

⁹⁵AHQ. Carta de Heisenberg a Pauli amb data 4/XI/1926.

mecànica matricial com en les aplicacions de la nova teoria per resoldre problemes reals.

El treball més significatiu de Heisenberg durant aquest període va ser la primera formulació de la mecànica matricial, amb l'objectiu d'abordar i resoldre les limitacions de la física clàssica en explicar el comportament de les partícules atòmiques i subatòmiques. Volia fer-ho només a partir d'operadors que fossin observables, ja que volia construir una teoria basada només en quantitats observables i per això descarta qualsevol operador que no tingui un significat físic a la natura.

Heisenberg volia també reinterpretar els fenòmens atòmics des d'una perspectiva quàntica. Un dels objectius del seu treball era desenvolupar un marc teòric que pogués predir amb precisió els resultats dels experiments que involucraven partícules atòmiques i subatòmiques, proporcionant així una comprensió més profunda del món atòmic. En concret, mostra un especial interès en resoldre els problemes relacionats amb l'espectre de l'heli, que era una qüestió significativa en la física atòmica de l'època. Com hem explicat en la introducció, l'àtom d'heli, sent un dels àtoms multieletrònics més senzills, presentava un desafiament considerable per a la teoria quàntica inicial. L'espectre de l'àtom d'heli era particularment important perquè no podia ser explicat adequadament per la física clàssica o la teoria quàntica antiga. Un testimoni d'aquest interès de Heisenberg per l'àtom d'heli va ser el físic David Dennison, que va coincidir amb Heisenberg a Copenhaguen al 1923. En una entrevista feta per Kuhn⁹⁶, Dennison explica que va visitar Copenhaguen just després del descobriment de la nova teoria quàntica i que va poder conèixer a Heisenberg durant aquella estada:

Durant la primera part del temps que vaig passar allà, Heisenberg estava més ocupat amb altres, d'alguna manera, problemes menys importants... eren problemes espectroscòpics d'un o altre tipus, i estava buscant la manera de lidiar amb ells...

Degut a les seves investigacions prèvies relacionades amb l'espectroscòpia i en concret en l'estudi de l'àtom d'heli, pensem que no és d'estranyar que tan bon punt va finalitzar el desenvolupament del formalisme de la mecànica matricial, Heisenberg volgués aplicar-lo per mirar de resoldre un dels problemes sobre el que anys abans havia estat investigant. Efectivament, la mecànica matricial de Heisenberg, juntament amb els desenvolupaments posteriors d'altres físics, finalment va permetre una comprensió més precisa i completa de l'espectre de l'heli i va permetre explicar l'estructura fina de les línies espectrals.

Per altra banda, tal i com ell mateix menciona en el resum inicial del seu article *Mehrkörper I*, un dels seus objectius principals era explicar quina relació hi ha entre el fenomen que ell anomena de ressonància amb l'estadística de Bose-Einstein i amb el principi d'exclusió de Pauli. Pensem que assoleix aquest objectiu ja que, per una banda, identifica que és per a ell el fenomen de ressonància i el relaciona amb la identitat de les partícules, identificant que és un fenomen que només es dona en el sistemes que estan formats per partícules idèntiques. Per l'altra banda, tot i que en un primer moment associa malament l'estadística desenvolupada per Bose i Einstein amb el principi d'exclusió de Pauli, aquest error queda resolt en el quart dels articles de la sèrie seminal (el *Mehrkörper II*)⁹⁷, on ja associa correctament el principi d'exclusió de Pauli amb l'estadística de Fermi i no amb la de Bose-Einstein. Heisenberg veu una relació directa entre el fenomen de ressonància que caracteritza els sistemes formats per partícules idèntiques amb la nova estadística quàntica. En les seves publicacions queda pal·lès que els sistemes formats per partícules idèntiques (i que posteriorment s'identificaran com indistingibles) no es poden tractar correctament amb l'estadística clàssica i que és la nova estadística

⁹⁶AHQ. Entrevista a Dennison, segona sessió, p. 20.

⁹⁷[Heisenberg, 1927a]

la que resol molts dels problemes que hi havia identificats fins aleshores. Cal mencionar que tot i que Heisenberg és coneixedor dels treballs fets per Fermi⁹⁸, no els menciona i només parla de l'estadística de Bose-Einstein.

Un altre aspecte rellevant és el fet que, per a recuperar l'estadística de Bose-Einstein, Heisenberg ha de fer la suposició que en el cas d'un sistema d' n cossos, la ressonància causa la divisió dels termes en $n!$ sèries que no combinen entre elles i això es va provar, per part de Wigner, poc temps després, que era incorrecte. N'hi hagués hagut prou amb assumir que tots els possibles estats monoparticulars pertorbats tenien el mateix pes estadístic, com veurem més endavant que va fer Dirac⁹⁹. En canvi, Heisenberg va considerar que cada valor energètic del sistema de partícules era degenerat, perquè potencialment es podia obtenir de múltiples formes a través de l'intercanvi de partícules iguals i li va assignar un pes $n!$. Això li va funcionar per a un sistema de dos partícules com el de l'àtom d'heli, però Wigner va demostrar que s'havia equivocat al assumir que aquesta concordança es mantindria per a qualsevol nombre de partícules, oblidant-se de l'anomalia presentada per les partícules d'igual energia. Estem d'acord amb l'anàlisi fet per Monaldi quan diu l'efecte de la ressonància per a Heisenberg era una indeterminació en la solució correcta i que elimina la degeneració efectuant una reducció dels pesos estadístics justament per tal de poder triar la solució correcta d'entre moltes possibles. Malgrat això, no estem d'acord en l'afirmació que el formalisme de Heisenberg implicava el mateix model corpuscular que les estadístiques de Maxwell-Boltzmann¹⁰⁰. Precisament perquè vol connectar la seva nova teoria quàntica amb la recent nova estadística de Bose-Einstein, pensem que Heisenberg vol allunyar-se de l'estadística clàssica que contempla el concepte de partícula individual. Heisenberg rebutja aquest concepte diverses vegades al llarg de les publicacions i, en aquest sentit precisament, Bohr es referirà a la conferència de Como a la ressonància de Heisenberg com una pèrdua de la individualitat dels electrons segons la complementarietat¹⁰¹.

Cal afegir que a partir del 1926 Heisenberg té un especial interès en demostrar que és la visió corpuscular de la matèria la que és vàlida. Insisteix diversos cops al llarg de les publicacions en què ja no ens hem de fer la imatge de les trajectòries de les partícules i que ni tan sols hem de considerar ja el concepte de partícules individuals. En aquest sentit, i pensem que en gran part com a reacció a la publicació de la teoria ondulatoria de Schrödinger, Heisenberg té la voluntat de convèncer que la mecànica quàntica ens mostra que és la discontinuïtat el que regeix el sistema natural. Tant la radiació emesa per les partícules en forma de paquets d'energia com les fluctuacions de les quantitats observables són incompatibles, des del seu punt de vista, amb una interpretació contínua com la del formalisme ondulatori de De Broglie o de Schrödinger. Malgrat la demostració que el formalisme de la mecànica matricial i el de la mecànica ondulatoria eren equivalents¹⁰², la interpretació física d'ambdues teories per part de Heisenberg i de Schrödinger és completament oposada¹⁰³. Des del punt de vista de la interpretació corpuscular, Heisenberg explica que les energies pertorbades con-

⁹⁸AHQ. Entrevista de Kuhn a Heisenberg del 15/II/1963 (sessió V). En aquesta entrevista, Heisenberg afirma que havia visitat a Fermi a Itàlia durant el mes d'abril del 1926 i que havien estat comentant que Fermi havia aplicat el principi de Pauli a l'estadística de Bose i que havia obtingut un resultat que no era ben bé l'estadística de Bose, sinó quelcom diferent. Una "mena de complement" és com ho hauria qualificat Fermi en paraules de Heisenberg.

⁹⁹[Monaldi, 2013], p. 136

¹⁰⁰[Monaldi, 2013], p. 132

¹⁰¹Vegeu [Zanichelli, 1928], p. 582-588

¹⁰²[Schrödinger, 1926f]

¹⁰³[Camilleri, 2009], p. 36-59

tenen termes que corresponen a “transicions en les que els electrons intercanviaven els llocs”¹⁰⁴ i que en cada estat pertorbat els electrons tenien “el mateix moviment (en diferents fases)”¹⁰⁵. I ja hem vist que, des del seu punt de vista, aquest efecte era l’anàleg a la ressonància clàssica entre oscil·ladors acoblats. Volem tornar a ressaltar que és si més no curiós que, tot i haver escrit també que no tenia “sentit físic” parlar del moviment individual dels electrons, demanés que s’havien d’imaginar els electrons com si aquests estiguessin “intercanviant-se la posició periòdicament de manera continuada”¹⁰⁶.

Per últim, volem destacar que tot i que els treballs de Heisenberg tenen implicacions estadístiques evidents i que les seves contribucions són crucials en el desenvolupament de les estadístiques quàntiques, no sembla que pretengui calcular quantitats termodinàmiques com sí que hem vist que feien Einstein o Fermi i, per tant, podem afirmar que no sembla que Heisenberg tingui com a objectiu desenvolupar una teoria que faci evolucionar en el marc de la mecànica estadística.

¹⁰⁴[Heisenberg, 1926a], p. 417

¹⁰⁵[Heisenberg, 1926a], p. 418

¹⁰⁶[Heisenberg, 1926a], p. 423

Capítol 7

L'estadística quàntica de Dirac

En la introducció a la part III hem vist com Dirac va veure en el formalisme de la mecànica matricial del *Dreimännerarbeit* i en particular a l'article *Umdeutung* de Heisenberg, la clau per construir el formalisme de la nova teoria quàntica. Després de l'aparició també de les publicacions de Schrödinger sobre la mecànica ondulatòria, a les que Dirac sembla que va reaccionar primer amb hostilitat i després amb entusiasme¹, va voler aplicar la nova teoria als sistemes formats per moltes partícules². De tots els articles publicats per Dirac en aquella època, és aquest l'article que centra la nostra investigació. Porta per títol "Sobre la teoria de la mecànica quàntica" i es va publicar l'1 d'octubre de 1926 als *Proceedings of the Royal Society of London* (data de recepció: 26 d'agost de 1926) i l'analitzarem a continuació. Recordem que, al mateix temps, Heisenberg també s'havia sentit atret pel mateix problema i el seu enfocament principal en sistemes de moltes partícules el va portar a la seva teoria de l'àtom d'heli³ arribant a resultats similars als que va trobar Dirac i que, com hem comentat, ja havia trobat Fermi d'una manera completament diferent en el marc de la OQT⁴.

7.1 Sobre la teoria de la mecànica quàntica

Com estàvem comentant, és un fet que Dirac inicia el desenvolupament de la seva teoria a partir dels treballs previs de Heisenberg. És destacable que en la primera frase de la introducció de l'article, Dirac ja menciona a Heisenberg⁵:

La nova mecànica de l'àtom introduïda per Heisenberg⁶, pot estar basada en l'assumpció que les variables que descriuen els sistemes dinàmics no obeeixen les lleis commutatives de la multiplicació però satisfan, en canvi, certes condicions quàntiques.

A continuació, remarca que es pot construir una teoria sense saber res de les variables dinàmiques i només coneixent les regles algebraïques que les governen i que aquestes es poden representar per

¹[Pais et al., 1998], p. 6

²[Dirac, 1926a]

³[Heisenberg, 1926c]

⁴[Fermi, 1926b]

⁵[Dirac, 1926a], p. 661

⁶En una nota a peu de pàgina, aclareix que es refereix a totes les publicacions fetes per Born, Heisenberg i Jordan a partir de la publicació de l'*Umdeutung*.

matrius quan “existeix un conjunt de variables d’uniformització”⁷ per al sistema dinàmic, però que no existeix un conjunt de variables d’uniformització per a un sistema que contingui més d’un electró, per la qual cosa la teoria no pot avançar molt en aquesta línia”⁸, citant la seva publicació prèvia de 1925⁹.

També fa referència a la teoria ondulatoria presentada per Schrödinger¹⁰. Pot resultar sorprenent que si dèiem que el treball de Dirac es basava principalment en la mecànica matricial, també faci referència a la teoria ondulatoria. Kragh explica¹¹ que Dirac hauria conegut la teoria de Schrödinger a mitjans del mes de març del 1926, a partir de la visita de Sommerfeld a Cambridge. Però sembla que estava tant absort en el desenvolupament de la seva nova teoria que, en un principi, no va considerar gaire la teoria de Schrödinger. A mitjans d’abril hauria rebut també una carta de Heisenberg on aquest li preguntava si el seu tractament de l’àtom d’hidrogen es basava en aquesta teoria de Schrödinger, però Dirac li va respondre que era una mica hostil envers aquella nova teoria. Malgrat això, l’actitud de Dirac cap a la teoria d’ondulatoria va canviar poc temps després i, en part, va ser degut d’una carta també de Heisenberg on aquest li mostrava la demostració que havia fet Pauli (no publicada) de l’equivalència matemàtica entre la teoria ondulatoria i la matricial. Al saber que les dues teories eren equivalents, la seva hostilitat va desaparèixer i se’n va adonar que la mecànica ondulatoria era preferible en molts casos a l’hora de fer càlculs (la interpretació física associada a la teoria de Schrödinger sembla que a Dirac no li importava gaire, perquè ell creia que les qüestions d’interpretació havien de considerar-se només després que s’acabés de desenvolupar un esquema formal general de la manera més abstracta possible¹²). A partir d’aquí, va començar a estudiar-la en profunditat i se’n va adonar que podia ser-li molt útil per als seus propòsits¹³.

En la seva publicació, Dirac explica que Schrödinger obté una equació diferencial que ha de satisfer la funció d’ona ψ partint de la idea de que un sistema no es pot representar amb una trajectòria (un punt movent-se per l’espai de coordenades), sinó que s’ha de representar per una ona en l’espai. Aquesta equació diferencial (equació d’ones per a ψ) està relacionada amb el Hamiltonià del sistema H de la següent manera:

$$\left\{ H \left(q_r, i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} \right) - W \right\} \psi = 0, \quad (7.1)$$

on q_r, p_r són les variables canòniques i W un paràmetre (que correspondrà a l’energia del sistema) per al que ψ és continua, univaluada i acotada a l’espai que determinen els nivells energètics del sistema. Per deixar palesa l’equivalència entre les teories ondulatoria i matricial, Dirac afegeix que quan l’equació (7.1) té solució, q_r i p_r sempre es poden representar per matrius que compleixen les regles de la mecànica matricial de Heisenberg.

Dirac anticipa que a la secció 3 es considera el cas d’un sistema que contingui més d’una partícula idèntica, com un àtom que contingui més d’un electró. En aquest cas, l’estat de l’àtom és invariant sota permutacions dels electrons: “si les posicions dels dos electrons s’intercanvien, el nou estat de l’àtom és físicament indistingible de l’original”¹⁴. També anticipa que s’espera que només les funcions

⁷Recordem que el que Dirac anomena variables d’uniformització o variables uniformitzadores són les variables acció-angle.

⁸[Dirac, 1926a], p. 661

⁹[Dirac, 1925]

¹⁰Cita totes les publicacions de Schrödinger a partir de [Schrödinger, 1926c]

¹¹[Kragh, 1990], p. 31

¹²[Darrigol, 1992], p. 337

¹³[Kragh, 1990], p. 31-32

¹⁴[Dirac, 1926a], p. 662

simètriques de les coordenades de tots els electrons siguin capaces de ser representades per matrius i que ha descobert que això permet trobar dues solucions al problema sense que la teoria sigui capaç de dilucidar quina solució és la bona¹⁵:

Una de les solucions porta al principi d'exclusió de Pauli, que estableix que no pot haver-hi més d'un electró en una òrbita donada, i l'altra, quan s'aplica al problema anàleg del gas ideal, condueix a la mecànica estadística d'Einstein-Bose.

Veurem que aquest paràgraf conté la clau de volta sota la que se sosté tota l'estructura de les estadístiques quàntiques. L'altre resultat que anticipa Dirac, és que podrà obtenir una generalització dels coeficients d'absorció i emissió espontània d'Einstein mitjançant l'aplicació d'una pertorbació en la seva teoria en un sistema atòmic.

En la publicació Dirac parteix de la base que a partir de la teoria de Schrödinger (que presenta d'una manera generalitzada, on t i el seu moment conjugat $-W$ es tracten des del principi igual que la resta de variables) es coneix la naturalesa de les variables dinàmiques que descriuen un sistema atòmic i tractarà les q i les t com a variables matemàtiques ordinàries (ja que commuten entre elles) i les p i W com a operadors diferencials definits per

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r}, \quad -W = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (7.2)$$

de manera que qualsevol funció de p, q, W i t és pot reduir a una funció de q i t .

Degut a aquesta naturalesa de les variables, en general, no es podrà multiplicar les equacions per un factor a la dreta. És a dir, donada una equació $a = b$, en general es podrà inferir que $Xa = Xb$ però no $aX = bX$. No obstant, Dirac ens diu que hi ha algunes equacions per a les que sí que és cert això últim i donat $a = b \rightarrow aX = bX$. Aquestes equacions les anomena "identitats". Aquest és el cas de les condicions quàntiques donades per (5.48) i de les mateixes relacions per a t i $-W$. En el cas de les identitats, Dirac dedueix que si $aX = bX$ i $Xa = Xb$ és cert que $aX - Xa = bX - Xb$, que es pot escriure com $[a, X] = [b, X]$ i que, per tant, una identitat quàntica serà anàloga a una identitat clàssica.

Assumeix que l'equació (5.54), que recordem que s'escrivia $xy - yx = i\hbar[x, y]$, és una identitat, igual que les equacions del moviment $\frac{dx}{ds} = [x, F]$, on x és qualsevol funció definida per les variables dinàmiques i s una variable que depèn de la definició de la funció F (definida com $F(q_r, p_r, t, W) = 0$). En el cas que la definició de F és pugui escriure com $H(q_r, p_r, t) - W = 0$, la variable s serà el temps t . Per a construir la seva teoria, Dirac ha considerat l'equació

$$F\psi = 0, \quad (7.3)$$

que és una equació diferencial ordinària si ψ és només funció de q i t . Aquesta equació (7.3) és lineal amb ψ , de manera que tindrà com a solució general, una funció de la forma

$$\psi = \sum c_n \psi_n, \quad (7.4)$$

on c_n són constants arbitràries i ψ_n són el conjunt de funcions pròpies del sistema¹⁶. Dirac interpreta $|c_n|^2$ com el nombre d'àtoms que es troben en l'estat n -èssim¹⁷.

¹⁵Vegeu la cita anterior.

¹⁶Dirac menciona que en lloc del conjunt discret de funcions pròpies ψ_n , també es pot considerar el conjunt continu $\psi(\alpha)$ de manera que ψ vingui donat per $\int c_\alpha \psi(\alpha) d\alpha$, i que inclús els dos conjunts es poden considerar a la vegada; però que ell només escriurà explícitament la seva teoria per al cas del conjunt discret de funcions pròpies.

¹⁷[Kragh, 1990], p. 33

Per obtenir les matrius que obté Heisenberg originalment, s'han d'escollir les ψ_n d'una manera determinada. Si s'agafa un Hamiltonià F que no depèn del temps explícitament, W és una constant del sistema i coincideix amb l'energia, es pot escollir les ψ de manera que la matriu que representa W sigui una matriu diagonal i es pugui escriure

$$W\psi_n = W_n\psi_n, \quad (7.5)$$

on W_n és una constant numèrica (W és un q -number i W_n un c -number). D'acord amb la teoria de Dirac, ψ_n representa l'estat en el que W té el valor numèric W_n .

Si x és funció de les variables dinàmiques i tampoc inclou el temps explícitament $x\psi_n = \sum_m x_{mn}\psi_m$ i les x_{mn} seran funcions només del temps de la forma

$$x_{mn} = a_{mn}e^{i(W_m - W_n)t/\hbar}, \quad (7.6)$$

amb a_{mn} constants com en el cas de la teoria de Heisenberg.

Tot i que no es trivial provar-ho de manera general, Dirac mostra que la matriu que representa W és hermítica i que els coeficients W_n són reals. De (7.5), s'estableix que les funcions ψ_n han de ser de la forma $\psi_n = u_n e^{-iW_n t/\hbar}$ i, en aquesta expressió, W_n no pot tenir part imaginària si volem que la funció ψ_n sigui finita a temps infinit.

Ja hem dit que Dirac es centra en el cas concret de sistemes formats per partícules idèntiques. Considera un sistema que sigui un àtom amb dos electrons, on l'estat (mn) és aquell en el que un electró està situat en l'òrbita etiquetada com m i l'altre a l'òrbita etiquetada com n . Recordant que la mecànica matricial de Heisenberg assumeix que els elements de matriu que representen les variables dinàmiques determinen les freqüències i intensitats dels components de la radiació emesa i que la teoria només calcula quantitats observables, la pregunta que es fa ara Dirac és si dos estats (mn) i (nm) , que són físicament indistingibles ja que només difereixen entre ells per l'intercanvi dels dos electrons, s'han de considerar com dos estats diferents o no. En principi, Dirac hagués pogut recórrer a l'estadística clàssica per a respondre aquesta pregunta i, en aquest cas la resposta hagués estat que els dos estats eren diferents excepte en el cas que $m = n$. Hem vist que Heisenberg havia triat aquesta opció en el tractament de l'àtom de l'heli i simplement havia aplicat consideracions de simetria als valors dels elements de matriu que representaven la radiació emesa i absorbida pel sistema de partícules interactuants, deduint així la impossibilitat de que es produïssin transicions entre les dues sèries de termes¹⁸. Dirac, en canvi, opta per ignorar les prescripcions de les estadístiques "antigues" i es pregunta: "[Els dos estats (mn) i (nm)] Donen lloc a dos files i columnes en les matrius o només a una?"¹⁹. Si la resposta és que són dues, la teoria ha de permetre calcular separatament les intensitats de les dues transicions $(mn) \rightarrow (m'n')$ i $(mn) \rightarrow (n'm')$. Però les dues transicions són físicament indistingibles, com hem dit, de manera que només es pot determinar experimentalment la suma de les intensitats de les dues juntes. El raonament de Dirac és que, com que hem dit que una de les característiques essencials de la teoria és que només permet calcular quantitats observables, s'ha d'escollir l'altra opció i considerar (mn) i (nm) com un únic estat.

Aquesta opció implica, però, la dificultat que degut a la simetria entre els dos electrons, l'amplitud associada amb la transició $(mn) \rightarrow (m'n')$ de x_1 (coordenada de l'electró 1) ha de ser igual a l'amplitud associada a la transició $(nm) \rightarrow (n'm')$ de x_2 (que correspon a l'electró 2):

$$x_1(mn; m'n') = x_2(nm; n'm'). \quad (7.7)$$

¹⁸Vegeu les figures 6.3 i 6.4 del *Mehrkörper I*.

¹⁹[Dirac, 1926a], p. 667

Si (mn) i (nm) defineixen la mateixa fila i columna de la matriu (i de manera similar per a $(m'n')$ i $(n'm')$), cada element de matriu x_1 ha de ser igual a l'element de matriu x_2 i s'obténdria l'equació matricial

$$x_1 = x_2. \quad (7.8)$$

Aquesta relació és impossible, entre altres coses, perquè és inconsistent amb les condicions quàntiques que s'han mostrat en la seva teoria. D'aquí, Dirac infereix que²⁰:

Funcions no simètriques per a les coordenades (i els moments) dels dos electrons no poden ser representades per matrius. Funcions simètriques, com la polarització total de l'àtom, es poden representar per matrius sense cap inconsistència, i aquestes matrius són suficients per a determinar les propietats físiques del sistema.

Dirac raona que una conseqüència d'això és que la teoria de variables d'uniformització que ell mateix havia introduït no es pot aplicar. Continuant amb el raonament per mirar de respondre la pregunta sobre si es tindran dues files i dues columnes en la matriu o només una, continua: si es negligeix la interacció entre els dos electrons, es poden obtenir les funcions pròpies de l'àtom multiplicant les funcions pròpies d'un electró si aquest està sol a l'àtom per les funcions pròpies de l'altre electró. Llavors, si $\psi_n(x, y, z, t)$ és la funció pròpia d'un electró en l'òrbita n , la funció pròpia per a l'àtom en l'estat (mn) vindrà donada per

$$\psi_m(x_1, y_1, z_1, t)\psi_n(x_2, y_2, z_2, t) = \psi_m(1)\psi_n(2)$$

que correspon al mateix estat que $\psi_m(2)\psi_n(1)$ si (mn) i (nm) són estats idèntics. Però $\psi_m(1)\psi_n(2)$ i $\psi_m(2)\psi_n(1)$ són dues funcions pròpies independents, donaran lloc a dues files i columnes en la matriu. Si volem que només hi hagi una fila i una columna en la matriu per identificar tant a (mn) com a (nm) , s'ha de trobar un conjunt de funcions pròpies tals que

$$\psi_{mn} = a_{mn}\psi_m(1)\psi_n(2) + b_{mn}\psi_m(2)\psi_n(1) \quad (7.9)$$

on a_{mn} i b_{mn} són constants. El conjunt conté només un ψ_{mn} corresponent tant a (mn) com a (nm) i ha de ser suficient per a obtenir una matriu que representi qualsevol funció simètrica A dels dos electrons:

$$A\psi_{mn} = \sum_{m'n'} \psi_{m'n'} A_{m'n';mn} \quad (7.10)$$

on $A_{m'n';mn}$ són constants o només funció del temps. Per aconseguir això hi ha dues maneres. Podem escollir $a_{mn} = b_{mn}$ que fa de cada ψ_{mn} una funció simètrica dels dos electrons, de manera que la part esquerra de l'equació (7.10) sigui simètrica ($\psi_{mn}(1, 2) = \psi_{nm}(2, 1)$) i només es pugui expandir a través de funcions pròpies simètriques o $a_{mn} = -b_{mn}$ que fa de cada ψ_{mn} sigui antisimètrica ($\psi_{mn}(1, 2) = -\psi_{nm}(2, 1)$). D'aquesta manera²¹

Les funcions pròpies simètriques soles o les antisimètriques soles ens donaran una solució completa del problema.

i afegeix

²⁰[Dirac, 1926a], p. 667-668

²¹[Dirac, 1926a], p. 669

La teoria en aquests moments no és capaç de decidir quina solució és la correcta.

Veiem com Dirac ha trobat la justificació del motiu pel qual Heisenberg obtenia dues solucions al problema. Tot es deu a la construcció de la funció solució, que al tractar-se d'una combinació lineal de les funcions pròpies dels dos estats equivalents (mn) i (nm), es pot construir o bé amb la suma o bé amb la resta d'aquestes dues funcions pròpies. Dirac mostra que això es pot generalitzar per qualsevol nombre n d'electrons i que, en el cas de considerar interacció entre els electrons, també s'obté una solució simètrica i una antisimètrica, tot i que en aquest cas no es podrà escriure la funció de manera tan simple com s'ha fet.

L'últim paràgraf de la secció 3 posa el colofó final a la construcció de la solució del problema del tractament de l'àtom multieletrònic, que tants anys es portava perseguint. Dirac arriba a la següent conclusió²²:

La solució del problema construïda a partir de funcions pròpies antisimètriques esdevindria zero en el cas de considerar dos electrons en la mateixa òrbita. Això significa que no hi pot haver estats estacionaris amb dos o més electrons amb la mateixa òrbita, d'acord amb el principi d'exclusió de Pauli²³. La solució amb funcions pròpies simètriques, per altra banda, permet qualsevol nombre d'electrons situats en la mateixa òrbita, de manera que aquesta solució no pot ser la correcta per al problema dels electrons en un àtom.

La solució al problema de l'àtom de dos electrons, ha de venir donada per:

$$\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_m(2)\psi_n(1) \quad (7.11)$$

de manera que si els dos electrons es troben en el mateix estat ($m = n$), llavors $\psi = 0$, ja que no pot existir aquest estat segons el principi d'exclusió. En una nota a peu de pàgina menciona que Born li ha indicat que Heisenberg ha arribat a resultats similars de manera independent i cita l'article de Heisenberg *Mehrkörper I*²⁴. Dirac, però, ja sabia que Heisenberg havia aplicat la mecànica quàntica a l'àtom d'heli a partir d'una carta que aquest li havia enviat el 9 d'abril²⁵:

Des que estic a Copenhaguen, he intentat tractar el problema de l'heli sobre la base de la mecànica quàntica. Hi havia una dificultat essencial per a l'explicació de la gran distància entre el sistema singlet i el triplet, perquè aquesta distància no s'explicava només per la interacció de dos imants. Però ara crec que en l'heli hem de fer front a un efecte de ressonància d'una característica típica en la mecànica quàntica. Realment s'obté d'aquesta manera una explicació qualitativa de l'espectre en referència tant a les freqüències com a les intensitats.

Per altra banda, a la secció 4 Dirac es dedica a aplicar el seu mètode al cas del gas ideal. La solució a la que arriba ja havia estat obtinguda per Fermi a la primavera del 1926²⁶, tot i que Dirac no diu que arriba al mateix resultat que Fermi ni tampoc cita l'article del físic italià. Al ser preguntat sobre aquesta qüestió al cap del temps, el motiu que va donar en un primer moment és que no recordava

²²[Dirac, 1926a], p. 669-670

²³Remet a l'article [Pauli, 1925].

²⁴[Heisenberg, 1926a]

²⁵Reproduïda a [Kragh, 1990], p. 35

²⁶[Fermi, 1926b]

haver llegit el treball de Fermi abans de publicar el seu article. Més endavant, però, va reconèixer que sí que havia llegit la publicació de Fermi però que se n'havia oblidat completament ja que no li va semblar en cap cas que estigués relacionat amb la seva feina, perquè encara s'emmarcava en la OQT²⁷. Se suposa que Dirac va llegir l'article de Fermi entre maig i agost de 1926²⁸. Al conèixer la publicació de Dirac i veure que no es mencionava el seu treball previ, Fermi va escriure una carta a Dirac des de Roma a l'octubre de 1926, preguntant-li a Dirac si era coneixedor de la seva publicació sobre la quantització del gas ideal monoatòmic i, en cas que fos així, perquè no l'havia citat²⁹. Belloni explica³⁰ que Emilio Segrè li va explicar a ell mateix que Fermi no volia enviar aquesta carta i molt menys iniciar una disputa amb Dirac, però que el seu amic Giovanni Corbino va instigar la missiva. La carta de Fermi a Dirac deia³¹:

En el seu interessant article [...] heu establert una teoria del gas ideal basada en el principi d'exclusió de Pauli. Una teoria del gas ideal que és pràcticament idèntica a la vostra va ser publicada per mi a començaments de 1926 (Zs.f.Phys. 36. p. 902; Lincei Rend., February 1926). Com que suposo que no heu vist el meu article, us demano que dirigiu la vostra atenció cap a ell.

Segons Kragh, rebre aquesta missiva li va fer vergonya a Dirac, que es va afanyar a respondre a Fermi.

Sigui com sigui, com ja hem dit, el treball de Heisenberg que contenia les mateixes reflexions sobre les funcions pròpies simètriques i antisimètriques, incloent la connexió amb el principi d'exclusió de Pauli, s'havia publicat unes setmanes abans³² i Dirac el coneixia perquè el menciona. Amb tot això, quan aplica la seva teoria al gas ideal Dirac parteix ja del fet que tindrà dues possibles solucions al problema, una construïda amb funcions d'ona simètriques i l'altra amb funcions antisimètriques. En aquest punt és quan comença a fer consideracions estadístiques i implícitament suposa que els nous estats, representats per funcions d'ona simètriques i antisimètriques, representen les distribucions d'energia (macroestats) de l'estadística. A continuació, assumeix que els estats estacionaris són equiprobables³³ i arriba a un resultat que mostra que si s'adopta la solució del problema que implica considerar les funcions pròpies simètriques, s'arriba a la mecànica estadística de Bose-Einstein³⁴. Per altra banda, si es consideren les funcions pròpies antisimètriques, s'obté una estadística diferent a l'obtinguda per Bose i Einstein, ja que hem de tenir o bé 0 o bé 1 molècules associades a cada ona. La solució amb funcions pròpies simètriques ha de ser la bona en el cas dels quanta de llum, ja que Einstein i Bose han mostrat que porta correctament a la llei de radiació del cos negre de Planck. En canvi, per a ell, la solució antisimètrica ha de ser la correcta tant per al cas dels electrons en un àtom com per la cas d'un gas de molècules, ja que un s'espera que les molècules del gas es comportin de manera similar als electrons més que no pas als quanta de llum.

²⁷AHQP. Entrevista a Dirac amb data 7/V/1963

²⁸Vegeu els treballs citats anteriorment al capítol 3.1 de De Gregorio, Sebastiani i Cordella, publicats entre 1999 i 2001.

²⁹Aquesta carta està publicada en la biografia de Dirac [Kragh, 1990] (p. 36).

³⁰[Belloni, 1999], p. 107

³¹Carta de Fermi a Dirac amb data 26 d'octubre de 1926, reproduïda a [Kragh, 1990] (p. 36).

³²[Heisenberg, 1926a]

³³[Monaldi, 2013], p. 140

³⁴Volem fer notar que Dirac la nombra mecànica estadística d'Einstein-Bose, posant a Einstein al davant, i que cita la publicació de Bose de 1924 ([Bose, 1924]) i els articles d'Einstein de final de 1924 ([Einstein, 1924]) i principis de 1925 ([Einstein, 1925a]).

Llegint aquest paràgraf i després de la investigació portada a terme, podem dir que Dirac és el primer en veure que hi ha dos tipus d'estadístiques quàntiques que es poden aplicar en el cas del tractament dels “sistemes físics indistingibles”. I que aplicar una estadística o altra depèn de si les partícules han de complir el principi d'exclusió de Pauli o no. Però no se sabia fins uns anys més tard la raó per la que uns sistemes havien de respectar el principi d'exclusió i quins no. Va ser al 1940 quan Pauli va publicar un article on demostrava que és l'espín el que determina quina de les dues estadístiques segueix una partícula³⁵: les partícules amb espín enter seguiran l'estadística de Bose-Einstein i les partícules amb espín semi-enter, la de Fermi-Dirac.

Per últim, Dirac es disposarà a trobar l'equació d'estat del gas ideal assumint que la solució correcta és la construïda amb les funcions pròpies antisimètriques. En les seves paraules, això implica que “no pot haver-hi més d'una partícula associada a cada ona”³⁶. Divideix les ones en un nombre de conjunts tals que les ones de cada conjunt estan associades amb molècules de la mateixa energia. Si A_s és el nombre d'ones en el conjunt s -èssim i E_s és l'energia cinètica d'una molècula, la probabilitat d'una distribució en el que N_s molècules estan associades a on del conjunt s -èssim, serà segons Dirac

$$W = \prod_s \frac{A_s!}{N_s!(A_s - N_s)!} \quad (7.12)$$

de manera que l'entropia, fent ús del principi de Boltzmann, és:

$$S = k \sum_s A_s (\log A_s - 1) - N_s (\log N_s - 1) - (A_s - N_s) [\log(A_s - N_s) - 1]. \quad (7.13)$$

Al maximitzar l'expressió (7.13), fixats tant el nombre total de molècules $N = \sum_s N_s$ com l'energia total $E = \sum_s N_s E_s$, Dirac arriba a $\log \left(\frac{A_s}{N_s} - 1 \right) = \alpha + \beta E_s$, on α i β són constants, de manera que:

$$N_s = \frac{A_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (7.14)$$

Aplicant una variació en l'energia total i establint que $\frac{\delta E}{\delta S} = T$, es troba que $\beta = \frac{1}{kT}$. Arriba doncs a la mateixa expressió que Fermi³⁷, tot i que ja hem dit que, sorprenentment, no cita la publicació de Fermi.

A continuació escriu que si s'aplica la teoria de Bose-Einstein, la fórmula corresponent és

$$N_s = \frac{A_s}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1} \quad (7.15)$$

que veiem que coincidiria amb l'expressió a la que arribava Einstein³⁸.

A partir de la fórmula $PV = \frac{2}{3}E$ (que remarca Dirac que és vàlida per a qualsevol estadística mecànica) s'obtingria l'equació d'estat. Menciona que el fenomen de saturació que s'observa en la teoria de Bose-Einstein en el cas de (7.14) no s'observa: ara la calor específica tendeix a zero a mesura que la temperatura es va aproximant a zero, enlloc de primer créixer fins arribar al punt de saturació per després decaure, com passa en la teoria de Bose-Einstein.

Per últim Dirac aplica el mètode de pertorbacions. Planteja el problema d'un sistema atòmic sotmès a una pertorbació externa (considera el cas concret d'un camp electromagnètic incident) que

³⁵[Pauli, 1940]

³⁶[Dirac, 1926a], p. 672

³⁷[Fermi, 1926b], p. 190

³⁸[Einstein, 1924], p. 279

pot variar en el temps de manera arbitrària. Amb aquest mètode arriba a trobar la quantitat de transicions des de l'estat m cap a l'estat n i, per tant, pot calcular els coeficients B de probabilitat per a l'absorció i l'emissió estimulada. Les expressions a les que va arribar estaven d'acord amb els resultats previs obtinguts per Einstein en la seva publicació de 1916, demostrant que la seva teoria³⁹

Explica tant l'absorció com l'emissió estimulada de radiació i que els elements de matriu que representen la polarització total determinen les probabilitats de transició.

Explica també que no es pot considerar el cas de l'emissió espontània sense tenir una teoria més elaborada que tingui en compte les posicions dels àtoms, ja que el sistema no es comporta igual si els àtoms estan col·locats en forma de xarxa cristal·lina que si estan confinats en un volum petit en comparació amb la seva longitud d'ona. Afegeix que es pot afirmar que en realitat els coeficients d'Einstein no serien adequats per a descriure el fenomen en general, sinó que només són vàlids per a casos especials (com per exemple que tots els àtoms estiguin inicialment en l'estat normal). Afirmar això ja que per arribar a les expressions d'Einstein ell ha fet la mitjana entre totes les fases inicials dels àtoms, però les fases inicials tenen una importància física real i que s'han de tenir en compte.

7.2 Quins eren els objectius de Dirac?

Després de la publicació del treball de l'octubre de 1926, Dirac va publicar molt ràpid un nou treball, enviat al desembre del 1926 i titulat "La interpretació física de la dinàmica quàntica"⁴⁰ on estableix la base teòrica per a la mecànica quàntica, diferenciant-la de la mecànica clàssica principalment per la manera en la que es tracten les variables dinàmiques. Després de l'intent fallit de Schrödinger al intentar reduir les partícules a paquets d'ones⁴¹ i la publicació de Heisenberg sobre les fluctuacions a la tardor de 1926⁴², Dirac es veuria encoratjat a buscar el procediment matemàtic adequat per a relacionar els símbols en les equacions quàntiques (els anomenats *q-numbers*) i els símbols en les equacions clàssiques (coneguts com *c-numbers*), trobant que els *q-numbers* sempre apareixen en parelles de variables (conjugades) que no commuten, propietat que relaciona amb l'existència de discontinuïtat a la natura⁴³. El text aprofundeix en com, després de calcular amb els *q-numbers* i obtenir les matrius desitjades, sorgeix la pregunta de com extreure resultats físics comparables amb valors experimentals de la teoria. Explica que fins aquell moment això s'ha aconseguit mitjançant suposicions específiques. Per exemple, en la mecànica de matrius original de Heisenberg, s'assumia que els elements diagonals de la matriu que representa l'energia corresponien als nivells d'energia del sistema i que els elements de la matriu que representa la polarització total, al ser funcions periòdiques del temps, determinaven les freqüències i intensitats de les línies espectrals en analogia amb la teoria clàssica. A més, la representació d'ones de Schrödinger va aportar noves maneres de derivar resultats físics de la teoria, basades en la suposició que el quadrat de l'amplitud de la funció d'ona podria interpretar-se, en certs casos, com una probabilitat⁴⁴. Aquesta interpretació permet calcular, entre altres coses, la probabilitat d'una transició en un sistema o el nombre de transicions en un conjunt de sistemes similars a causa d'una força pertorbadora externa arbitrària. El document també esmenta com Heisenberg va aconseguir un altre punt de contacte entre la

³⁹[Dirac, 1926a], p. 677

⁴⁰[Dirac, 1927]

⁴¹[Schrödinger, 1926a]

⁴²[Heisenberg, 1926b]

⁴³[Cassidy, 1992], p. 235

⁴⁴[Born, 1926]

teoria i l'experiment, mostrant com les mitjanes temporals d'energia calculades corresponen al que un esperaria sota la suposició que l'energia canvia de manera discontinua entre valors quantitzats. Aquest resultat es pot generalitzar a qualsevol sistema dinàmic i a qualsevol variable dinàmica, no només a aquelles que prenen valors quantitzats. Dirac introdueix al final una teoria general sobre aquestes qüestions, la qual proporcionaria tot el coneixement físic que es podria esperar de la dinàmica quàntica i presentaria un mètode general per obtenir-lo, que podria reemplaçar i possiblement ampliar les suposicions especials utilitzades anteriorment⁴⁵.

D'aquesta publicació en volem destacar l'última secció del document, titulada "Comparació amb mètodes previs", en la que Dirac compara el mètode general desenvolupat per ell per obtenir resultats físics de la mecànica quàntica amb els mètodes prèviament utilitzats per altres físics, incloent Heisenberg i Schrödinger. Ja que en aquesta publicació Dirac fa l'exercici de comparar la seva teoria completa amb les teories anteriors, abans de centrar-nos en els aspectes relacionats amb l'estadística quàntica, pensem que és interessant parar-nos un moment a veure com interpreta Dirac les diferències dels seus treballs respecte les publicacions prèvies que desenvolupaven la mecànica quàntica. La comparació que fa Dirac es centra en com els diferents enfocaments, malgrat les seves aparents diferències, són en realitat consistents entre sí i com el seu mètode proporciona un marc unificat que abasta els resultats obtinguts per aquests altres mètodes (entenguis aquí que parla dels formalismes de Born-Heisenberg-Jordan i del de Schrödinger). Com explica Kragh⁴⁶, Dirac comença argumentant que l'únic supòsit necessari per extreure resultats físics de la teoria matricial és que els elements diagonals d'una matriu, que representa una variable dinàmica en un esquema on les files i columnes són etiquetades per un conjunt de variables E_r , determinen els valors mitjans d'aquesta variable a través de tot l'espai de les variables conjugades. Aquesta noció és crucial per vincular la formulació matricial amb les observacions físiques, permetent interpretar els elements diagonals de les matrius com mitjanes o probabilitats físiques. A continuació mostra com la seva teoria general es relaciona amb la interpretació de Heisenberg sobre les transicions quàntiques. En particular, es centra en analitzar com les mitjanes temporals calculades en la mecànica quàntica concorden amb la noció que l'energia canvia de manera discontinua entre valors quantitzats. Conclou també que una altra contribució clau del seu mètode és la de demostrar que les transformacions entre diferents representacions matricials poden interpretar-se en termes de probabilitats de transició, connectant així el seu enfocament amb la interpretació probabilística introduïda en la mecànica quàntica per Born. Això és particularment rellevant en el context de la mecànica quàntica, on les probabilitats juguen un paper central en la interpretació dels resultats experimentals. Estableix una comparació amb la interpretació de la funció d'ona de Schrödinger i el tractament de Born dels problemes de col·lisió, demostrant que el seu marc teòric general permet derivar probabilitats de transició i altres resultats físics sense recórrer explícitament a la noció de probabilitats en la descripció fonamental dels processos quàntics.

Dirac argumenta també que el seu mètode proporciona un marc conceptual i matemàtic que unifica els enfocaments de Heisenberg i Schrödinger, mostrant que tots dos poden considerar-se casos particulars dins de la seva teoria més general de transformacions. Fent-ho, no només valida els enfocaments previs, sinó que també ofereix una perspectiva més àmplia que facilita la comprensió de la mecànica quàntica com un tot coherent. En resum, destaca com el seu enfocament general per a la mecànica quàntica, basat en transformacions entre esquemes de representació matricial, englo-

⁴⁵Jordan hauria realitzat esforços en la mateixa línia de Dirac, mirant de formular una mena de "teoria de transformacions" per mirar d'unir la mecànica matricial i ondulatòria. Vegeu [Jordan, 1927] i [Cassidy, 1992] (p. 236-239).

⁴⁶[Kragh, 1990], p. 39-44

ba i estén els mètodes desenvolupats anteriorment, proporcionant una comprensió més profunda i unificada de la teoria quàntica.

Pensem que es pot afirmar, com ja hem anticipat abans, que Dirac no és preocupat tant per les implicacions físiques de la seva teoria com per la construcció matemàtica i completa de la mateixa. No li preocupa si la seva teoria infereix imatges visuals o no, sinó que el que vol és ressaltar-ne la utilitat per donar explicació a processos físics que fins llavors costava explicar.

Pel que fa a l'estadística quàntica, amb el seu mètode és capaç de derivar el principi d'exclusió de Pauli i, a més, troba que hi ha dos tipus d'estadístiques que governen el comportament de les partícules: per una banda troba el resultat del comptatge de Bose-Einstein i, per l'altra, veu que el comptatge ha de ser el de Fermi quan s'aplica el principi d'exclusió, malgrat que ja hem mencionat que Dirac no va citar a Fermi en la seva publicació sobre les estadístiques quàntiques. Després d'analitzar tant el treball de Fermi com el de Dirac, pensem que les diferències entre ambdós mètodes són evidents. Mentre la teoria desenvolupada per Dirac s'emmarca clarament en la mecànica quàntica, fent ús del nou formalisme matemàtic i dels conceptes introduïts tant per Heisenberg (i Born i Jordan) com per Schrödinger a través de la seva teoria ondulatoria, el mètode de Fermi queda completament fora d'aquest marc. A aquesta controvèrsia amb la feina desenvolupada per Dirac en la mateixa època que Fermi, cal afegir que, des del nostre punt de vista, Dirac no estava intentant resoldre un problema com a tal quan va topat amb la seva estadística quàntica (com sí que podem dir que feia Fermi, que intentava trobar un mètode per a la quantització del gas ideal que complís amb el teorema de Nernst), sinó que estava intentant trobar una formulació més general de la nova mecànica matricial. De fet, ja hem explicat que va ser després d'estudiar la teoria ondulatoria de Schrödinger quan va veure que aquesta, combinada amb el formalisme creat per Born, Heisenberg i Jordan, disposava de les eines necessàries per a resoldre el problema d' n cossos. A més, el principi d'exclusió juga un paper diferent en els dos desenvolupaments: en el cas de Fermi, com bé expressa Belloni⁴⁷, el principi de Pauli representa la baula perduda en una cadena d'arguments desenvolupats; en canvi, en el cas de Dirac permet la generalització de la nova mecànica quàntica cap a sistemes formats per més d'una partícula. En paraules de Belloni, podríem dir que la diferència entre els dos treballs és que "en realitat Fermi "només" havia derivat la seva estadística, mentre que Dirac havia volgut anar un pas més enllà". No obstant, els desenvolupaments fets per Dirac en la publicació de 1926 són la causa que l'estadística presentada per Fermi el 1926 s'anomenés, posteriorment, "estadística de Fermi-Dirac".

Tot i les diferències en el mètode que fan servir i també en el context que envolta els desenvolupaments de Fermi i Dirac, val la pena destacar que de la mateixa manera que ho va fer Fermi a Itàlia (i, anteriorment, Bose a la Índia), Dirac desenvolupa la seva estadística quàntica de manera més o menys aïllada, ell "sol" a Anglaterra. Dirac es trobava lluny del bressol de la mecànica quàntica a Alemanya i era un físic teòric a Cambridge on, en paraules del físic britànic Neville Mott (que va ser contemporani de Dirac)⁴⁸: "It was "a terribly isolated business" to be a physics student at Cambridge".⁴⁹

En la comparativa amb la contribució a l'estadística per part de Heisenberg, veiem diferències destacables malgrat les moltes similituds. Heisenberg tenia com a objectiu resoldre el problema de l'àtom d'heli i, en part, es movia per l'antagonisme entre la seva interpretació corpuscular i la interpretació ondulatoria de Schrödinger. A més, la teoria de Heisenberg hem vist que es basava

⁴⁷[Belloni, 1999], p. 107

⁴⁸A [Kragh, 1990], p. 10 (font: AHQP. Entrevista de T. S. Kuhn a N. Mott, maig de 1963).

⁴⁹El departament de física teòrica de la Universitat de Cambridge pertanyia a la Facultat de Matemàtiques, que no tenia el seu propi edifici. No hi solia haver contacte social o professional entre els pocs estudiants de física teòrica, que segons Kragh solien seure a soles a les seves dependències o a la petita biblioteca del Laboratori Cavendish ([Kragh, 1990], p. 10).

en el fenomen de la ressonància quàntica, que feia necessària una interacció entre les partícules. Tot i que havia descartat la cinemàtica clàssica, Heisenberg assumia que dos estats només diferien entre sí per l'intercanvi de partícules que havien de representar-se com a diferents, excepte en els casos en els que les partícules tenien la mateixa energia, de manera que veia la causa de la nova estadística en la divisió dels estats energètics causada per la ressonància sumada a la selecció natural de l'únic conjunt d'estats que satisfia el principi d'exclusió de Pauli. Dirac, en canvi, va evitar discutir el model ondulatori i la seva motivació principal era la reformulació matemàtica del formalisme d'ones. Ignorant totes les interaccions entre les partícules, es basava principalment en la simetria d'un sistema de partícules iguals i en la precondició de que la teoria només havia de poder calcular quantitats observables. Basant-se en això, a diferència de Heisenberg, va concloure que dos estats que només diferien entre ells per l'intercanvi de partícules havien de representar-se com un sol estat i això el va conduir a la necessitat d'establir que els estats estacionaris havien de ser o bé simètrics (que va poder relacionar amb l'estadística de Bose-Einstein) o bé antisimètrics (que va poder relacionar amb el principi d'exclusió i l'estadística de Fermi-Dirac). Amb això, al contrari que Heisenberg, Dirac va establir una diferència entre corpuscles materials i els quanta de llum: els primers havien de seguir l'estadística de Fermi-Dirac (tots sense distinció, segons el seu punt de vista) i, en canvi, els segons havien de seguir l'estadística de Bose-Einstein.

Per acabar, ja havíem comentat que en els treball de Heisenberg que hem vist la temperatura no apareix i que, per tant, no està del tot clar que aquest volgués fer mecànica estadística. En canvi, Dirac sí que se situa en el terreny de la mecànica estadística quan, a la secció 4 del treball del 1926, aplica el seu mètode al gas ideal. Hem vist que Dirac arriba als mateixos resultats que Heisenberg però els aplica al cas del gas ideal fent, amb funcions d'ona, el mateix que han fet Bose, Einstein i Fermi (tot i que no el menciona) amb partícules. Estem d'acord amb Pais⁵⁰ que la publicació de Dirac de l'agost del 1926 és la primera on s'aplica la mecànica quàntica a la mecànica estadística. Malgrat això, des del nostre punt de vista, encara no es pot dir que el que estava fent fos mecànica estadística quàntica. El mètode de Dirac encara utilitza les bases exposades a les publicacions prèvies d'Einstein i de Fermi en el camp de la física estadística, que giren al voltant de l'obtenció de les variables termodinàmiques a partir de les probabilitats dels microestats del sistema. Tal i com veurem en el següent capítol, Pauli acabarà de completar la teoria creada aquí per Dirac. Recollint tot el que han fet tant Fermi, Dirac i Heisenberg com Bose i Einstein, Pauli tractarà les dues estadístiques de manera unificada amb un nou tipus de col·lectivitat creada específicament amb aquest propòsit. Es tracta de la col·lectivitat grancanònica, que apareix doncs per primera vegada en el treball de Pauli del 1927 sobre el paramagnetisme en metalls. En aquesta publicació, Pauli també defensa que la matèria ha de seguir l'estadística de Fermi-Dirac i que s'ha de reservar l'estadística de Bose-Einstein per al cas de la radiació, malgrat que no sap encara justificar perquè ha de ser així. No serà fins al 1940 quan, el mateix Pauli, podrà demostrar que és l'espín el que determina quin tipus d'estadística segueix una partícula determinada⁵¹.

⁵⁰[Pais et al., 1998], p. 6

⁵¹[Pauli, 1927]

Part IV

Assentament de les estadístiques quàntiques

Capítol 8

La recepció dels treballs de Fermi, Heisenberg i Dirac

Després de la publicació dels treballs de Bose, Einstein, Fermi, Heisenberg i Dirac entre 1924 i 1927, es van començar a utilitzar les dues estadístiques quàntiques. I es va establir, de manera gradual, l'atribució de l'estadística de Bose-Einstein a la radiació i la de Fermi-Dirac a la matèria.

En primer lloc, els articles de Fermi de 1926 sobre la nova estadística quàntica no van tenir gaire ressò internacional en el moment de la seva publicació. Totes les publicacions historiogràfiques revisades estan d'acord amb el fet que, inclús pel que fa a la versió en alemany que es va publicar a la prestigiosa revista *Zeitschrift für Physik*, la publicació dels articles de Fermi no va produir un efecte immediat en la comunitat científica. Després de la recerca realitzada, nosaltres estem d'acord amb aquesta afirmació. Un dels principals arguments que justifiquen aquest baix impacte, com ja hem anat remarcant al llarg de la memòria, és que la formulació de Fermi estava basada en la OQT. No obstant això, com veurem a la secció 8.3, a partir de 1926 Fermi poc a poc va anar guanyant reputació en la comunitat internacional. Tant el Congrés de Solvay com la Conferència de Como, ambdós esdeveniments celebrats el 1927, confirmen el prestigi de Fermi i destaquen la importància de la seva estadística.

No és gaire conegut que poc temps després de la publicació de l'estadística de Fermi, el 10 de desembre de 1926 Ralph Howard Fowler va presentar un treball a la *Royal Society of London* titulat “Matèria densa”¹ (que també es va publicar en alemany a *Zeitschrift für Physik*), on demostrava que un gas d'electrons contingut dins de les estrelles nanes blanques havia de ser un “gas de Fermi” degenerat². Aquest treball de Fowler del novembre de 1926 és el primer treball on s'aplica la teoria de Fermi, tot i que, com explicarem més endavant a la secció 8.2, molta gent pensa que el primer lloc on s'aplica l'estadística formulada per Fermi al 1926 és el treball de Sommerfeld presentat en la Conferència de Como de 1927^{3,4}.

Per altra banda, De Gregorio i Sebastiani⁵ afirmen que, més que una aplicació del principi d'exclusió de Pauli, el mètode de Fermi es concep com una extensió del mateix⁶. Nosaltres, però, no

¹[Fowler, 1926b]

²[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 330

³[Zanichelli, 1928], p. 449-472

⁴Vegeu [Mehra and Rechenberg, 1987] (p. 771, nota al peu núm. 229), [Kragh, 1990], p. 36

⁵[De Gregorio and Sebastiani, 2010]

⁶Giuseppe Bruzzaniti explica (vegeu [Bruzzaniti, 2010]) que a la Conferència de Como de 1927, en el moment de presentar-li Fermi a Pauli, que no el coneixia en persona, Heisenberg li va dir: “Et presento

estem d'acord amb aquest punt de vista i pensem que contradiu altres treballs publicats per Sebastiani amb Cordella. En aquests treballs s'afirma que, tot i que el treball de Fermi va ser publicat en una de les revistes més prestigioses del moment, el descobriment no va tenir un impacte immediat. La justificació que donen és que com que se seguia basant en les regles de quantització de Sommerfeld, va poder ser considerat com "antiquat" pels col·legues contemporanis a Fermi. Ja hem explicat que el mateix Dirac acabaria reconeixent que havia llegit el treball de Fermi però que se li havia oblidat ràpidament degut a que s'emmarcava en la OQT.

La importància de l'estadística de Fermi per als electrons en un metall també es veu remarcada en una publicació de Pauli que va aparèixer dos mesos després també a la revista alemanya *Zeitschrift für Physik*, el febrer de 1927, titulada "Sobre la degeneració del gas i paramagnetisme"⁷. En aquest treball Pauli considera els electrons que intervenen en la conducció en un metall com un gas ideal degenerat i utilitza aquesta idea per explicar alguns aspectes del paramagnetisme. Després del descobriment de la seva estadística, Fermi es va centrar en les aplicacions que aquesta podia tenir. Va aplicar per primer cop el seu mètode estadístic a àtoms multieletrònics en un treball anomenat "Un mètode estadístic per a la determinació d'algunes propietats de l'àtom"⁸, que es publica a finals de 1927 (seguit d'una altre treball el gener de 1928⁹). En aquest treball tracta els electrons com una gas completament degenerat que envolta el nucli atòmic, de manera que el potencial mitjà de cada electró obeeix una equació diferencial no lineal que va ser capaç de resoldre numèricament. Aquest cas degenerat d'electrons lliures hauria de col·lapsar cap al nucli segons la distribució clàssica, però no ho fa degut a als límits d'ocupació dels estats energètics que estableix el principi d'exclusió. Un any abans, al desembre de 1926, el físic anglès Llewellyn H. Thomas havia arribat a conclusions similars¹⁰ -tot i que pel que sembla Fermi no en tenia constància¹¹ - i per aquesta raó el model atòmic estadístic resultant avui dia s'anomena model de Thomas-Fermi. Thomas va agrair la col·laboració de Bohr i Kramers mentre feia els càlculs al març de 1926, quan estava a Copenhaguen. Així que probablement va desenvolupar el seu model tenint en compte el principi de Pauli però no les noves estadístiques. Aquesta aplicació consisteix en un càlcul aproximat de la distribució dels electrons en àtoms pesats, basat en suposicions generals, i permet estimar les energies d'ionització i els nivells electrònics per donar compte de la taula periòdica. Tant Thomas com (un any després) Fermi van incloure, entre les seves hipòtesis, que els electrons satisfan el principi d'exclusió. Fermi també va fer ús de les magnituds calculades en el seu article sobre gasos ideals. No obstant això, i en relació amb les qüestions més fonamentals que ens interessin aquí, com l'estat de la identitat i la corporeïtat dels electrons, aquestes publicacions no van contribuir gaire: la visualització clàssica dels electrons encara preval perfectament en ambdós articles i, de fet, els autors intenten tenir una idea de la seva distribució espacial a l'àtom.

Pel que fa als treballs de Heisenberg, com expliquen Mehra i Rechenberg¹², una de les primeres aplicacions va ser el tractament de l'efecte Stark en l'àtom d'heli. Jane M. Dewey va anar a Copenhaguen per fer-hi una estada amb una beca internacional i va ser una de les primeres persones a les que Heisenberg va poder ajudar després de la seva arribada a Copenhaguen. Mentrestant, allà hi havia també J. Stuart Foster, un canadenc que havia estat estudiant durant un temps el problema de

l'aplicació del teu principi d'exclusió".

⁷[Pauli, 1927]

⁸[Fermi, 1927]

⁹[Fermi, 1928]

¹⁰[Thomas, 1926]

¹¹[De Gregorio and Sebastiani, 2010], p. 10

¹²[Mehra and Rechenberg, 1984], p. 244-246

l'efecte Stark i que volia veure si els resultats experimentals en el patró d'intensitats coincidien amb els que s'obtenien amb la nova mecànica quàntica. Durant la tardor de 1927, Dewey havia mesurat la intensitat de les línies de combinació de l'heli en efecte Stark a l'Institut Bohr i va poder comprovar que els resultats estaven d'acord amb la mecànica quàntica. Foster i Dewey no van fer servir els mètodes de Schrödinger per a calcular la divisió elèctrica de les línies de l'hidrogen, per una banda perquè fer-ho mitjançant les matrius era molt fàcil i, per l'altra, per la influència de Heisenberg. A l'estiu i tardor de 1926, Heisenberg era reticent a utilitzar la teoria de Schrödinger i, com a personatge rellevant a Copenhaguen, va traslladar la seva aversió als seus associats i deixebles¹³. Foster i Dewey van agafar el tractament que feia Heisenberg de l'àtom d'heli i van tractar els casos de l'ortoheli i el paraheli per separat. Per a fer els càlculs, Foster va utilitzar la teoria de pertorbacions per a sistemes degenerats que havien desenvolupat Born, Heisenberg i Jordan al *Dreimännerarbeit* i va ser capaç de reproduir totes les dades disponibles per a les freqüències. La teoria va explicar satisfactòriament la desaparició de la component paral·lela (respecte al camp elèctric) d'una línia amb estat final P quan la línia està tan desplaçada que coincideix amb la línia P no desplaçada. Aquest càlcul de l'efecte Stark va tenir una gran recepció a l'Institut Bohr. Tot el tractament de l'efecte Stark fent ús del principi de correspondència, va quedar substituït per la nova mecànica quàntica i Heisenberg es va prendre la resolució del complex problema de les línies de l'heli degudes a l'efecte Stark com un triomf personal.

Els treballs en mecànica quàntica que es van desenvolupar a Copenhaguen des de la primavera de 1926, amb el vist-i-plau de Bohr, van ajudar a establir la validesa de la nova teoria a través de tota la comunitat científica. A partir de la investigació portada a terme podem dir que els treballs de Heisenberg publicats entre 1925 i 1927 van ser crucials per al desenvolupament i establiment de la mecànica quàntica. Hem vist primer com Heisenberg va treballar per reformular la dinàmica i la cinemàtica clàssica dins la teoria quàntica. Després els seus esforços s'unirien als de Born i Jordan per tal d'establir el formalisme matemàtic necessari per tal de poder formular la nova teoria quàntica, ara coneguda com mecànica matricial. Després d'això, Heisenberg va tornar a la seva principal preocupació, que era veure si la mecànica matricial podia solucionar els problemes coneguts que no tenien solució en el marc de la mecànica clàssica. En aquest sentit, Heisenberg es va centrar en el cas de l'àtom multieletrònic i, en concret, en l'àtom d'heli.

A més, cal destacar que el treball de Heisenberg en mecànica quàntica també va implicar l'ús de la teoria de pertorbacions, un enfocament matemàtic utilitzat per trobar una solució aproximada a un problema començant des de la solució exacta d'un problema relacionat i més simple. Tot i que no era un mètode nou, a partir dels treballs de Heisenberg els mètodes de pertorbació es van convertir en essencials per analitzar sistemes com l'àtom d'heli, on les interaccions electròniques complicaven els càlculs d'energia¹⁴.

Per la seva banda, Kragh explica que l'article de Dirac de 1926 "*On the Theory of Quantum Mechanics*" va esdevenir el més citat dels articles de la primera etapa de la carrera científica de Dirac i va ser estudiat tant pels científics interessats en la corrent matricial de la mecànica quàntica com per als que preferien la teoria ondulatoria¹⁵. Tot i que com dèiem es va reconèixer de seguida la importància de la publicació, molts físics la trobaven difícil d'entendre i inclús una mica críptica. Com a exemple d'aquest punt de vista, a l'octubre quan Dirac estava a Copenhaguen, Schrödinger li

¹³[Mehra and Rechenberg, 1984], p. 245

¹⁴Val la pena mencionar que Heisenberg reconeix en una entrevista a Kuhn del 15 de febrer de 1963 que fins que no va assistir al seminari de Born a Göttingen, ell no sabia fer càlculs aplicant la teoria de pertorbacions.

¹⁵[Kragh, 1990], p. 37

va confessar a Bohr els problemes que tenia per llegir a Dirac¹⁶:

Considero l'obra de Dirac extremadament valuosa perquè tradueix el seu interessant conjunt d'idees, almenys en part, a un llenguatge que es pugui entendre. Sens dubte, hi ha encara molt en aquest article que trobo obscur... Dirac té un mètode de pensament completament original i únic, que -precisament per aquest motiu- donarà els resultats més valuosos, ocults per a la resta de nosaltres. Però no té ni idea com de difícils són els seus treballs per a l'ésser humà normal.

Kragh també cita altres exemples on Schrödinger era més concret sobre els punts de l'article de Dirac que se li feien complicats de seguir¹⁷:

Segons la prova de la pàgina 662 a continuació, p_n sempre “significa” $\frac{\partial}{\partial q_n}$. Mira ara la següent equació que sorgeix de l'equació (4) a la pàgina següent: $\frac{dx}{ds} = [x, f]$, en la qual x pot representar una de les p , per exemple, i la quantitat s pot representar el temps. Ara què significa $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)$? Què se suposa que vol dir, diferenciar totalment l'operador $\frac{\partial}{\partial q}$ respecte al temps?

8.1 Indistingibilitat a les estrelles

Com ja hem explicat, una de les primeres aplicacions de les estadístiques quàntiques (i la primera aplicació de l'estadística de Fermi) la va portar a terme Ralph Fowler. Fowler va publicar dos articles¹⁸ en els que utilitza les estadístiques quàntiques. En el primer article, titulat “Formes generals de la mecànica estadística amb especial referència als requeriments de la nova estadística quàntica”, la mecànica quàntica hi apareix poc, però en els agraïments Fowler menciona les converses sobre mecànica quàntica durant la seva estada a l'Institut de Física Teòrica de Copenhaguen, especialment les mantingudes amb Bohr. La principal novetat que introdueix l'article és:

Definir l'entropia (i la temperatura absoluta) en una analogia estricta amb la termodinàmica racional mitjançant l'equació $dQ = T dS$.

En altres paraules, el que l'autor pretén és obtenir funcions estadístiques a partir de la mecànica i després equiparar-les, per analogia, amb les quantitats termodinàmiques. I fer-ho sense estar restringit a un sistema específic, de manera que el gas ideal seria una aplicació d'un enfocament més genèric i fonamentat. El procediment que segueix Fowler és el que avui dia es coneix com a mètode Darwin-Fowler.

Com hem vist, el tractament d'Einstein es podria considerar més fonamental que el de Fermi des del punt de vista de la termodinàmica. Però la intenció de Fowler era ampliar aquestes bases i centrar-se una mica més en les estadístiques que corresponen a les partícules materials: les de Fermi-Dirac, segons el seu punt de vista. Veiem que Fowler opta doncs per l'estadística de Fermi-Dirac per a tractar partícules materials i la de Bose-Einstein per a la radiació, com va esdevenir comú en aquells passos inicials de l'estadística quàntica. Si ens fixem en la identitat de les partícules i el seu rol en la nova estadística, per a Fowler “idèntiques” significa que “tinguin la mateixa energia”, com ell mateix

¹⁶Carta de Schrödinger a Bohr amb data 23/10/1926, reproduïda a [Kragh, 1990] (p. 37).

¹⁷[Kragh, 1990], p. 322

¹⁸[Fowler, 1926a], [Fowler, 1926b]

mentiona en una nota a peu de pàgina de la publicació¹⁹. Llavors, a partir d'ara el sistema ja no vindrà caracteritzat per la posició o moment de les partícules, sinó pel seu espectre d'energies. Tot i això, al contrari del que podria semblar, el concepte de partícula surt reforçat com podem veure de les paraules de Fowler en referència al cas específic del gas ideal²⁰:

En parlar del moviment de punts de massa, és impossible admetre que podem classificar tots els punts de massa que es mouen amb la mateixa energia com a sistemes indistingibles. Idealment, ha de ser possible reconèixer les diferències entre les partícules que es mouen amb la mateixa energia en direccions diferents. [...] En la forma d'estadística d'Einstein, la simplificació feta per Einstein en el seu article original, per tant, no pot ser completament justificada, però com seria d'esperar, no té efecte en el resultat, que es pot obtenir sense ella.

Fowler es refereix a la identitat de les partícules que tenen la mateixa energia però es mouen en direccions diferents. Quan parla de la “simplificació feta per Einstein” entenem que es refereix al tractament combinatori i, tot i la crítica, reconeix que no afecta al resultat final: Einstein va tenir en compte la degeneració de l'energia clàssica i va limitar la quantització a “dividir en cel·les d'extensió h^3 l'espai de fases d'una sola molècula”^{21,22}.

Fowler argumenta en contra del que va proposar Einstein sobre aplicar les noves estadístiques a la matèria. Defensa que és plausible pensar que les estadístiques per a la matèria i la radiació són diferents, ja que en el primer cas els àtoms es conserven i en el segon els fotons no. Suggereix una relació entre el principi de Pauli i la “impenetrabilitat”, o la impossibilitat de superposició de la matèria, de manera que, una vegada més, es manifesta la validesa de la concepció corpuscular (i visual) del principi de Pauli. Fowler calcula la distribució espacial de les partícules en el cas de l'absència de potencials externs i presenta un càlcul que correspon al clàssic, ja que l'aproximació que fa és l'única que li permet obtenir alguna distribució espacial. Com és sabut, en els tractaments quàntics no existeix una relació analítica entre el nombre de partícules N i el potencial químic μ per a un gas ideal si ens mantenim fora del rang de validesa la distribució de Maxwell-Boltzmann. Això només es pot fer calculant el límit, que equival a perdre les propietats característiques de les estadístiques quàntiques. És a dir, quan

$$N = \frac{(2\pi mkT^{3/2})}{h^3} V \mu.$$

En la segona publicació, que porta per títol “Matèria densa”²³, Fowler sí que aplica per primer cop l'estadística de Fermi a un sistema físic, en aquest cas, la matèria estel·lar. Fowler vol resoldre una paradoxa sobre la constitució de les estrelles que Eddington, el reconegut astrònom, havia plantejat: la taxa de radiació emesa era impossible d'explicar amb un gas de partícules ionitzades regulat per estadístiques clàssiques. Emprant la nova relació entre energia i temperatura que s'obté amb l'estadística de Fermi-Dirac, Fowler aconsegueix desfer la paradoxa.

En la publicació trobem una explicació argumentada del resultat típic a dia d'avui sobre l'enorme energia que té un gas de fermions a temperatura zero. Al final Fowler especula que la gran repulsió

¹⁹[Fowler, 1926a], p. 434

²⁰[Fowler, 1926a], p. 440-441

²¹[Fowler, 1926a], p. 442

²²No va ser fins que les noves estadístiques es van poder formular en termes de l'espai de Fock que aquestes qüestions van quedar totalment aclarides. Abans, amb el concepte de partícula encara totalment vigent, es van mantenir una mica fosques.

²³[Fowler, 1926b]

causada per l'elevada pressió d'un gas d'aquestes característiques es deu només a les que ell anomena “restriccions quàntiques”. És a dir, l'enorme repulsió estimada entre els electrons es deu a les “conseqüències quasi termodinàmiques de l'existència de les restriccions quàntiques incorporades en el principi de Pauli”²⁴ i no a algun tipus d'interacció o col·lisió entre les partícules. Això és quelcom que Fermi no havia assenyalat quan va presentar el seu mètode. També val la pena recordar aquí que Einstein, després de trobar la teoria quàntica del gas ideal, va mirar en altres direccions per explicar la disminució de pressió en relació amb un gas bosònic ideal. Això el va portar a la hipòtesi de De Broglie, però també a conjecturar algun tipus d'interacció²⁵. Fowler proposa que és la prescripció quàntica en si mateixa la que implica aquest increment significatiu del treball que es necessita per a comprimir el volum de gas.

8.2 Sobre els metalls i la primera estadística quàntica generalitzada

Pauli va veure en el treball de Fermi de 1926 una oportunitat per a tractar algunes de les propietats dels metalls que no es podien explicar fins aleshores, en particular aquelles relacionades amb el paramagnetisme. I Pauli també coneixia la publicació de Dirac sobre la mecànica quàntica²⁶:

Incidentalment, la publicació de Dirac [...] és independent de la de Fermi. Dirac estava a Copenhagen a la tardor del 1926 i li vaig escriure, allà, preguntant-li si sabia com un gir dels àtoms (o electrons) modificaria els resultats. També vaig mencionar l'article de Fermi. Ell em va respondre que mai havia considerat aquesta qüestió i que l'article de Fermi era totalment nou per a ell. Immediatament després, vaig començar a treballar en aquesta qüestió jo mateix (a la tardor del 1926), i vaig trobar molt ràpidament totes les respostes.

En la carta que li va escriure a Rasetti, trenta anys després de la publicació dels seus resultats²⁷, va dir:

Vaig estar tan content que finalment vaig obtenir una resposta a la pregunta “Si és cert que l'electró té un espín, per què no hi ha un paramagnetisme fort en els metalls segons la llei de Curie?”. Aquesta pregunta va ser plantejada per molts físics, especialment per O. Stern.

En termes generals, es pot afirmar que el treball de Pauli sobre paramagnetisme, conté el primer tractament de les dues estadístiques amb l'aproximació de la col·lectivitat grancanònica (mètode que Kramers desenvoluparia anys després²⁸). Es pot dir que Pauli se n'adona que el que han fet Heisenberg i Dirac es pot utilitzar per a fer física estadística en el marc de la mecànica quàntica. L'estadística que havia fet anar Dirac en la seva publicació de 1926²⁹ és “la vella”, el que fa Dirac és justificar amb mecànica quàntica o posar en el marc de la mecànica quàntica el que han fet Bose-Einstein i Fermi,

²⁴[Fowler, 1926b], p. 122

²⁵[Pérez and Sauer, 2010]

²⁶AHQP. Carta de Pauli a Rasetti del 6/X/1956.

²⁷[Pauli, 1927]

²⁸[Kramers, 1937]

²⁹[Dirac, 1926a]

però no arriba a desenvolupar una mecànica estadística quàntica. Pauli, en aquesta publicació de finals de 1926, intenta completar el mètode de Dirac, desenvolupant una nova col·lectivitat que no s'havia utilitzat mai fins aleshores que agrupa tant l'estadística de Fermi com la de Bose-Einstein.

A la publicació, Pauli comença explicant quin és l'estat de la qüestió en referència al tractament d'un gas degenerat i cita les publicacions de Bose, Einstein, Fermi, Heisenberg i Dirac que hem anat analitzant al llarg d'aquesta tesi. Pauli construirà el seu treball sobre la idea que l'estadística de Fermi-Dirac és la millor per al tractament dels electrons, donat que ha donat bons resultats al aplicar-la al cas de l'heli.

En la introducció, Pauli rebutja les possibles crítiques sobre la validesa de l'estadística de Fermi: no s'apliquen al nou procediment, al menys immediatament, els arguments d'Einstein a favor de la hipòtesi de De Broglie, recolzats pel tractament de Schrödinger. Tot i així, Pauli recorda que l'analogia entre matèria i radiació té les seves limitacions, especialment quan es tracta -com fa aquest article- de sistemes amb molts cossos. El motiu és que, en aquest cas, les ones estan definides en un espai multidimensional, a diferència de la radiació, que sempre es pot descriure en un espai tridimensional ben conegut. Tot i això, emfatitza la seva voluntat de mantenir les interpretacions corpuscular i ondulatoria³⁰:

...volem entendre la representació corpuscular i ondulatoria de la teoria com a dues descripcions iguals del comportament estadístic del gas, sense donar preferència a cap sobre l'altra.

En la següent secció Pauli desenvolupa una extensió de la causa de l'absència de moment angular total dels dos electrons de l'heli, tot i que tenen moment magnètic intrínsec. Vol intentar explicar el comportament magnètic d'alguns metalls, tractant els seus electrons com un gas ideal en la primera aproximació. Pauli elabora un desenvolupament molt complet de les dues estadístiques amb un nou conjunt creat per a aquest propòsit. De fet, es tracta del grancanònic, tot i que Pauli no fa referència al potencial químic. Presenta el seu procediment a través d'una analogia amb la transició de la col·lectivitat microcanònica a la canònica, que culmina en el càlcul de les fluctuacions del nombre mitjà de partícules en cada estat s (donat per n_s) com:

$$\overline{\Delta_s^2} = \overline{n_s^2} - (\overline{n_s})^2$$

Si Z indica el número d'estats amb energia ε_s , $\overline{N_z} = Z\overline{n_s}$ i $\overline{\Delta_z^2} = Z\overline{\Delta_s^2}$, llavors

$$\overline{\left(\frac{\Delta_z}{N_z}\right)^2} = \frac{1}{N_z} \pm \frac{1}{Z},$$

Amb el signe + és la mateixa expressió que prèviament havia calculat Einstein. Ja hem comentat que, tot i que hauria pogut fer-ho, Fermi no va fer aquest càlcul, de manera que el signe + correspondria a l'estadística desenvolupada per Einstein i el signe - a la de Fermi³¹.

Val la pena remarcar que Pauli usa el concepte de partícula, malgrat que ho fa amb matisos importants:

³⁰[Pauli, 1927], p. 82

³¹Es pot trobar el detall del càlcul a l'apèndix F.

Potser aquest comportament es pot interpretar assumint relacions de fase entre les diferents vibracions pròpies de De Broglie, i així donar una pista per a una explicació física futura de l'assumpció bàsica de l'estadística de Fermi i, per tant, també de la "regla d'equivalència"³².

Veiem com de la mateixa manera que havia fet Einstein dos anys abans, enlloc de qüestionar la individualitat de les partícules, Pauli els atribueix un cert tipus d'interacció que resulta en una dependència estadística. A continuació, Pauli estén el que ha obtingut a gasos amb moment magnètic, en els quals la regla d'equivalència també s'aplicaria i, finalment, aconsegueix el seu objectiu: calcular magnetitzacions i susceptibilitats per a temperatura zero, obtenint resultats qualitativament correctes. Semblaria que en un principi Pauli no volia anar gaire més enllà, tenint en compte que estava treballant amb un model molt simple (gas ideal). Però tot apunta a que Sommerfeld el va encoratjar a desenvolupar una mica més el seu mètode i que mirés d'obtenir més propietats dels metalls que el model de Drude no podia explicar. Pauli mai va arribar a fer-ho, probablement perquè estava centrat en desenvolupar altres aspectes més fonamentals de la nova mecànica i va ser Sommerfeld qui va quedar-se amb el tema, com Pauli va explicar a Rasetti a la carta que ja hem citat:

Sommerfeld va passar per Hamburg a la primavera de 1927, on li vaig lliurar les proves del meu article. Al dia següent, em va dir que estava molt impressionat per això i que s'haurien de fer més aplicacions a altres parts de la teoria dels metalls com la llei de Wiedemann-Franz, els efectes termoelèctrics, etc. Com que no estava interessat a fer-ho, va ser ell mateix qui va fer aquestes aplicacions addicionals.

De fet, Sommerfeld va presentar una versió esquemàtica de les seves idees a l'octubre de 1927 a la revista *Die Naturwissenschaften*³³ i una versió més extensa a l'any següent a *Zeitschrift für Physik*³⁴. Abans de la publicació d'aquests treballs, com mencionarem a la secció següent, va presentar els resultats que havia obtingut a la Conferència de Como³⁵, a Itàlia, que es va celebrar a principis de setembre de 1927.

En aquesta presentació, Sommerfeld va ser molt clar sobre les novetats introduïdes per la nova estadística, que es podien reduir a dues: la manera de comptar estats equiprobables i les dimensions de la cel·la elemental h . També identifica l'estadística d'Einstein amb la mecànica ondulatoria de Schrödinger, ja que aquest últim havia reeditat els càlculs a partir de la hipòtesi de De Broglie esmentada per Einstein. Sommerfeld va introduir l'estadística de Fermi en el mateix marc, destacant que a baixes temperatures (que inclouen la temperatura ambient) pràcticament totes les propietats són independents de la temperatura. En una publicació posterior a *Die Naturwissenschaften*³⁶, va descriure els electrons amb nombres quàntics baixos com "*Volk ohne Raum*"³⁷, una metàfora política sobre la situació a Alemanya aquells anys. Va subratllar la nova concepció dels electrons a partir de la mecànica d'ones de Schrödinger i va assenyalar que han de ser entesos més com a estats que com a individus, tot i que això no implicava que deixés de referir-se als electrons com a partícules. En resum, Sommerfeld no es va aturar massa en qüestions interpretatives de les noves estadístiques. Malgrat la seva clara preferència per la formulació de Schrödinger sobre la de Heisenberg, no va

³²"Regla d'equivalència" és el nom amb el que es coneixia el principi d'exclusió de Pauli en aquella època.

³³[Sommerfeld, 1927]

³⁴[Sommerfeld, 1928a]

³⁵[Sommerfeld, 1928b]

³⁶[Sommerfeld, 1928a]

³⁷Poble sense espai.

abandonar completament la idea de partícula ni va intentar justificar la nova manera de comptar, simplement va buscar aplicacions i va resoldre vells problemes en la teoria dels metalls.

Estem completament d'acord amb Hoddeson *et al.*³⁸: la teoria de Fermi-Pauli-Sommerfeld és una teoria semiclàssica, un refinament quàntic de la teoria de Drude, i un producte típic de la OQT. De fet, la teoria de Sommerfeld explica moltes coses, mentre que no n'explica moltes altres. No seria fins al 1928 que podem parlar adequadament d'una teoria mecànica quàntica de la conducció elèctrica, a partir dels treballs de Felix Bloch, col·laborador al grup de Leipzig recentment creat per Heisenberg. Bloch explica, per exemple, per què el camí lliure mitjà dels electrons és molt més gran que la distància interatòmica, un punt feble en l'aproximació de Sommerfeld. La teoria dels electrons metàl·lics de Bloch seria per a la de Pauli-Sommerfeld el que l'estadística de Dirac seria per a la de Fermi.

8.3 La Conferència de Como i el V Congrés Solvay de 1927

A l'any 1927 es van celebrar dos esdeveniments que van tenir un paper rellevant en l'establiment de la mecànica quàntica³⁹. En primer lloc, la Conferència de Como, que es va celebrar a Itàlia al setembre de 1927, en commemoració del centenari de la mort d'Alessandro Volta⁴⁰ (que havia estat un físic pioner en el camp de l'electricitat i descobridor de la pila elèctrica) i que va comptar amb la presència d'alguns dels físics més influents de l'època, com Bohr o Heisenberg, tot i que molts d'altres com Schrödinger o Einstein no hi van assistir. En segon lloc, el V Congrés Solvay, que es va celebrar a Brussel·les del 24 al 29 d'octubre del mateix any. Aquesta reunió es considera una de les reunions científiques més famoses de tots els temps, particularment en el camp de la física quàntica, i va reunir alguns dels físics més importants de l'època i en els que se centra la investigació portada a terme en aquesta tesi, com ara Einstein, Bohr, Heisenberg, Planck, Schrödinger o Dirac, entre d'altres. El títol del V Congrés Solvay de 1927 va ser “La teoria quàntica i les teories clàssiques de la radiació”, tot i que en les actes de la reunió apareixeria més tard simplificat com “Electrons i Fotons” i, igual que en la Conferència de Como, les discussions es van centrar al voltant de la nova mecànica quàntica i les seves implicacions. A mode anecdòtic, explicarem que dos punts de vista van dominar aquelles reunions: per una banda, la interpretació liderada per Bohr i Heisenberg, que defensava un enfocament probabilístic i no determinista de la física quàntica. Els defensors d'aquest punt de vista, sostenien que les propietats de les partícules subatòmiques només es podien entendre en termes de probabilitats i que l'observació dels sistemes físics juga un paper crucial en la determinació de l'estat del sistema. Per altra banda, el realisme clàssic (representat principalment per Einstein) volia mantenir una visió determinista de l'univers. En aquest sentit, Einstein va expressar la seva incomoditat amb la naturalesa probabilística de la mecànica quàntica i buscava una descripció més completa de la realitat, argumentant que la teoria quàntica hauria de ser capaç de descriure tots els elements de la realitat física sense necessitat d'observadors. El V Congrés Solvay de 1927 és especialment famós pels intensos debats entre Bohr i Einstein confrontant aquestes dues visions i han passat a la història les seves discussions (que es van mantenir per carta fins molt temps després de la reunió de Brussel·les) sobre la naturalesa de la realitat, el paper de l'observador en la mecànica quàntica i sobre si

³⁸[Hoddeson et al., 1992]

³⁹Es pot trobar fàcilment molta bibliografia on es parla sobre aquestes reunions. Vegeu per exemple [Duncan and Janssen, 2023] o [Mehra and Rechenberg, 2001]. Nosaltres, a més, hem consultat les actes originals publicades, tant de la Conferència de Como (vegeu [Zanichelli, 1928]) com del V Congrés Solvay (vegeu [Solvay, 1928] i la traducció a l'anglès [Bacciagaluppi and Valentini, 2009]).

⁴⁰Per aquest motiu, la Conferència de Como de 1927 també és coneguda com Congrés Volta.

la teoria quàntica era completa o no⁴¹. Tot i que no es va arribar a un consens durant la conferència, l'esdeveniment va marcar un abans i un després en l'acceptació i el desenvolupament de la mecànica quàntica. La interpretació del món proporcionada per la mecànica quàntica eventualment es va convertir en la visió predominant entre els científics, tot i que les qüestions plantejades per Einstein van continuar impulsant investigacions fonamentals en el camp de la física teòrica.

Pel que fa a la recepció de les estadístiques quàntiques, cal destacar el fet que durant la Conferència de Como es parla de l'estadística de Fermi i, tot i que com hem vist Dirac ja havia publicat el seu article on arribava als mateixos resultats que Fermi, encara no es coneix com estadística de Fermi-Dirac l'estadística quàntica que han de complir les partícules que segueixen el principi d'exclusió. Al final de la seva presentació a Como, Bohr es va referir a la contribució de Heisenberg sobre la ressonància, explicant que allà apreciem una previsió de la pèrdua d'individualitat dels electrons segons la complementarietat i suggerint que seria necessari aprofundir en una teoria de camps que tingui en compte els resultats obtinguts fins ara per als electrons i per als quanta de llum.

També en referència a les estadístiques quàntiques que acaben de néixer, Heisenberg en una de les discussions va dir, partint de l'analogia entre els electrons de l'heli i els nuclis de la molècula d'hidrogen, que "els protons també segueixen les estadístiques de Fermi"⁴². Pensem que és remarcable que Heisenberg, que era ben coneixedor tant dels treballs de Fermi com de Dirac, parlés de l'estadística de Fermi i no de l'estadística de Dirac. Per citar més exemples on veiem que en aquell moment en la comunitat científica es parlava de l'estadística de Fermi i no de la de Fermi-Dirac, també podem veure la carta de Pauli a Gregor Wentzel, del 5 de desembre de 1926⁴³, on Pauli li explica a Wentzel que Heisenberg l'ha convençut que ha de considerar l'estadística de Fermi com la correcta, i no la de Bose-Einstein. O una carta de Pauli a Schrödinger del 22 de novembre de 1926⁴⁴, on Pauli li diu a Schrödinger, parlant sobre la degeneració del gas, que pensa que l'estadística correcta és la de Fermi i no la de Bose-Einstein. Tots aquests exemples reforçarien la mencionada afirmació de Belloni de que Fermi va ser qui realment va deduir l'estadística i que Dirac, en realitat, va fer quelcom més ampli.

Hem explicat que Sommerfeld va fer una presentació a la Conferència de Como titulada "Sobre la teoria dels metalls i l'efecte Volta d'acord amb l'estadística de Fermi"⁴⁵, on va exposar que molts dels resultats experimentals que no es podien explicar amb les teories prèvies, encaixaven perfectament amb les bases establertes per Fermi en la seva nova estadística i que la teoria de Fermi els podia explicar perfectament. En aquest treball Sommerfeld explicava la contribució dels electrons a la calor específica dels metalls a través de la presentació d'una sèrie de resultats obtinguts per ell i els seus estudiants. Aquests resultats demostrarien que alguns dels fenòmens estranys i clàssicament inexplicables que tenen lloc ens els electrons dels metalls, es podien interpretar fàcilment en el context de la nova estadística de Fermi. Aquest desenvolupament de Sommerfeld es va rebre com un triomf per a Fermi⁴⁶ i, com ja s'ha mencionat, encara està estesa la creença que aquest desenvolupament de Sommerfeld és la primera aplicació de l'estadística de Fermi.

El mencionat treball de Sommerfeld assentaria les bases per a la posterior teoria dels metalls electrònics. De fet, en el debat posterior a la presentació, Fermi va suggerir la creació d'un programa

⁴¹Per a més detalls vegeu [Whitaker, 1996].

⁴²[Zanichelli, 1928], p. 597

⁴³[Hermann et al., 1979], p. 360

⁴⁴[Hermann et al., 1979], p. 356

⁴⁵[Sommerfeld, 1928b]

⁴⁶Els professors italians van quedar realment molt sorpresos que un estudiant de 26 anys fos tan reconegut a Alemanya i la popularitat de Fermi va començar a créixer, guanyant reconeixement entre els seus col·legues. Vegeu [Bernardini and Bonolis, 2001] p. 45.

de recerca que tingués com a objectiu desenvolupar una teoria electrònica dels metalls⁴⁷. Arran del treball de Sommerfeld presentat a Como, sovint s'afirma erròniament que en realitat va ser ell qui es va inventar el "Gas de Fermi"⁴⁸.

En la discussió que va seguir la presentació de Sommerfeld, Lorentz va presentar algunes objeccions a l'aplicació del principi d'exclusió. "Què passaria si dues peces de metall es posessin juntes i cadascuna d'elles tingués un electró de manera que tots dos electrons estiguessin en el mateix estat?". Fermi va respondre que els nous estats permesos s'haurien de recalcular, doncs sota cap circumstància podríem trobar dos electrons en el mateix estat en la nova peça de metall formada. Com Planck ja havia deduït correctament, la quantització no s'aplicava als electrons individualment, sinó a tot el gas en conjunt. En el treball de Franco Bassani⁴⁹, s'explica que Fermi va acabar la seva exposició en aquest debat dient que s'hauria de mirar de trobar una teoria dels metalls capaç de tenir en compte les forces que lliguen tot el metall. Per aquest propòsit, s'havien de considerar els ions positius com si estiguessin localitzats en els vèrtex d'una xarxa metàl·lica cristal·lina i llavors calcular la distribució dels electrons de valència sota l'acció de forces electroestàtiques. D'aquesta manera, la nova estadística substituïa l'antiga de manera natural. Tot i això, Fermi va explicar que els càlculs numèrics necessaris per aplicar aquesta teoria eren complicats i que encara no els tenia complets. En la citada publicació, Bassani afirma que aquestes paraules de Fermi traçarien el camí cap al nou camp de treball que s'anomenaria "Física de l'Estat Sòlid". Nosaltres no estem d'acord amb aquesta afirmació ja que pensem que, coincidint amb el punt de vista de molts historiadors, la física de l'estat sòlid es considera "fundada" molt temps abans, a partir del primer article del 1907 d'Einstein⁵⁰ sobre la teoria de la calor específica dels sòlids, on va introduir per primera vegada la idea que les propietats termodinàmiques d'un sòlid venen determinades per les vibracions de la seva xarxa d'àtoms, en particular de la seva calor específica.

Durant la Conferència de Como, tot i que no en va ser ponent, Fermi va fer aportacions i va intervenir en els debats posteriors a les compareixences dels seus col·legues. Un dels debats més interessants es va produir després de la presentació de Bohr⁵¹. En la seva aportació al debat⁵², Fermi exposa la fonamentació de la seva estadística i les diferències amb el treball d'Einstein, explicant l'existència de dos tipus de partícules⁵³: aquelles que obeeixen l'estadística de Bose-Einstein i aquelles que obeeixen la seva estadística⁵⁴. Arran de les reflexions fetes per Bohr, Fermi explica que quan les dimensions del contenidor que conté les partícules del gas creixen, els estats quàntics esdevenen més densos i és més difícil traçar la discontinuïtat. Afegeix que s'han fet dos intents per tal de superar aquesta dificultat, un és el d'Einstein i l'altre el seu propi. Tal com explica Fermi, Einstein assumeix que hi ha una dependència estadística entre les molècules del gas (anàloga a la proposada per Bose per als quanta de llum). En canvi, en el seu propi cas el que fa és aplicar el principi d'exclusió de Pauli

⁴⁷[Zanichelli, 1928], p. 470-471 i p. 594-596

⁴⁸[Belloni, 1999], p. 107

⁴⁹Vegeu la publicació titulada "Enrico Fermi i la física de l'estat sòlid" dins del llibre [Bernardini and Bonolis, 2001] (p. 56-66)

⁵⁰[Einstein, 1907]. Aquest article va ser el primer d'una sèrie d'articles d'Einstein que, segons el punt de vista de molts historiadors, es poden considerar la creació de la física de l'estat sòlid i de la física de la matèria condensada.

⁵¹[Zanichelli, 1928], p. 565-598

⁵²Vegeu la citada publicació de Bassani.

⁵³Aquest punt sobre l'existència dels diferents tipus de partícules, que es classifiquen segons el tipus d'estadística que obeeix ja havia estat fonamentat i esclarit per Dirac, Heisenberg i Wigner, poc temps abans de la conferència de Como.

⁵⁴Avui dia coneguda com estadística de Fermi-Dirac.

al gas sencer, considerat com un “sistema únic”, format per totes les molècules (totes indistingibles). Fermi llavors exposa que les relacions entre ambdues estadístiques han estat ja clarificades per Heisenberg, Dirac i Wigner, que han demostrat que si tenim un sistema que conté varies partícules, els seus termes es divideixen en grups i no hi ha manera de barrejar els termes que pertanyen a grups diferents. Un d'aquests grups obeeix l'estadística de Bose-Einstein i l'altre l'estadística proposada per ell. L'experiència, remarca Fermi, demostra que els electrons en un àtom (i també els corpuscles positius) obeeixen el principi d'exclusió⁵⁵:

Per a superar aquestes dificultats, s'han fet dos intents recentment, un per part d'Einstein i un per part meua: en el cas d'Einstein, s'ha admès per a les molècules del gas una dependència estadística del tipus proposat per Bose per als quanta de llum; en el meu cas, s'ha aplicat el principi d'exclusió de Pauli en el conjunt del gas, considerant-lo com a un únic sistema format per totes les molècules (que són idèntiques les unes a les altres)

Aquesta aportació de Fermi, feta amb el suficient temps de reflexió i després de conèixer els treballs de Heisenberg i Dirac analitzats en els capítols 6 i 7, són suficients, des del nostre punt de vista, per mostrar que per a Fermi la indistingibilitat de les partícules no els hi concedeix cap característica distintiva. Sobre els treballs de Heisenberg i Dirac, el físic italià diu⁵⁶:

Les relacions entre totes dues estadístiques han estat clarificades en el marc de la nova mecànica amb els treballs de Heisenberg, Dirac i Wigner: ells han mostrat que si tens un sistema que conté partícules idèntiques entre elles, els seus termes es divideixen en dos grups de manera que no és possible de cap manera que es produeixin transicions entre dos elements pertanyents als diferents grups. Un d'aquest grup satisfà l'estadística de Bose-Einstein i l'altre satisfà el principi d'exclusió de Pauli i, per tant, l'estadística proposada per l'autor. L'experiència ha demostrat que els electrons dins de l'àtom i també els corpuscles positius, sempre satisfan el principi d'exclusió.

Un cop més, doncs, Fermi no posa cap mena d'èmfasi en la propietat d'indistingibilitat de les partícules.

Molts d'aquests temes també van ser tractats el mes següent a Brussel·les. En aquesta trobada, Heisenberg amb col·laboració amb Bohr va dedicar part de la seva presentació a les estadístiques quàntiques recentment formulades. El contingut estadístic de la teoria (i la interpretació de que el quadrat dels coeficients de la funció d'ona depenent del temps havien de ser les probabilitats de transició), va mostrar-se com una conseqüència inevitable. Born i Heisenberg van concloure la seva intervenció relatant les diverses aplicacions de la nova mecànica quàntica. Principalment, es referien a (i) el tractament reeixit, per fi, de l'efecte Zeeman anòmal incorporant l'espín dels electrons d'Uhlenbeck-Goudsmit; i (ii) problemes que involucren més d'una partícula, on la necessitat de les restriccions suplementàries implícites a Bose-Einstein (per a fotons) o les estadístiques de Fermi-Dirac (per a electrons i, probablement, protons) eren essencials per comprendre els espectres atòmics de les partícules amb més d'un electró. També van esmentar, al final, els primers indicis de la teoria quàntica de camps (la quantització d'un camp de Jordan, els quanta del qual satisfan les estadístiques de Fermi-Dirac, i la recent quantificació de Dirac del camp electromagnètic).

⁵⁵[Fermi, 1965], p. 180

⁵⁶[Fermi, 1965], p. 180-181

Fermi no va anar a Brusel·les, tot i que Einstein l'havia proposat com a substitut seu: en rebutjar la invitació per ser-ne ell un dels ponents, Einstein li suggereix a Lorentz, organitzador de la conferència, que siguin Fermi i Langevin els convidats per parlar de la nova estadística quàntica⁵⁷. Aquesta és una de les primeres vegades que Einstein admetrà (de manera privada) que no està d'acord amb els nous desenvolupaments⁵⁸:

Recordo haver-me compromès amb vostè a presentar un informe sobre les estadístiques quàntiques al congrés de Solvay. Després de molta reflexió d'un costat i l'altre, arribo a la convicció que no sóc competent [per a donar] un informe d'aquest tipus que realment correspongui a l'estat de les coses. La raó és que no he estat capaç de participar de manera tan intensiva en el desenvolupament modern de la teoria quàntica com seria necessari per a aquest propòsit. Això és en part perquè en general tinc massa poca habilitat receptiva per seguir plenament els trepidants desenvolupaments, i en part també perquè no aprovo la manera purament estadística de pensar en què es fonamenten les noves teories... Fins ara, seguia esperant poder contribuir amb alguna cosa de valor a Brussel·les; ara he abandonat aquesta esperança. Li prego que no es molesti amb mi a causa d'això; no ho he pres a la lleugera sinó que ho he intentat amb totes les meves forces... Potser el senyor Fermi a Bolonya⁵⁹... o Langevin... podrien fer una bona feina.

En la discussió que va seguir la presentació de Heisenberg en aquest Congrés Solvay, Heisenberg i Born van discutir les estadístiques quàntiques en termes de la ressonància entre elements idèntics. Associen, com és habitual, l'estadística de Bose-Einstein amb els quanta de llum i l'estadística de Fermi-Dirac amb electrons i, sense cap mena de dubte, protons. Tanmateix, creuen que per a les partícules neutres l'estadística pertinent és aquella que segueix el plantejament fet per Bose. Tot i que no desenvolupen aquest punt, mencionen un enfocament alternatiu de Jordan, basat en una analogia entre fotons i electrons, i que d'aquesta manera també hauria arribat a les estadístiques de Fermi-Dirac per ell mateix⁶⁰.

En la discussió general de la conferència, va tornar a sorgir la qüestió de l'abast de l'aplicació de cada tipus d'estadístiques. Paul Langevin es va encarregar de fer una presentació prèvia molt breu sobre les estadístiques quàntiques, tal i com Einstein li havia proposat a Lorentz (i sembla que la recomanació havia estat encertada): Langevin va ser inequívoc sobre el canvi (si podem dir-ho així) de paradigma, que passa el paper principal de les partícules als estats⁶¹:

Sembla que avui dia s'hagi de modificar aquesta manera de fer suprimint la individualitat dels constituents del sistema i substituint-hi la individualitat dels estats de moviment. Si se suposa que un nombre qualsevol de constituents del sistema puguin tenir el mateix estat de moviment, s'obté l'estadística de Bose-Einstein.

Sembla clar que la individualitat de les partícules ha de ser reemplaçada per la individualitat dels estats. En aquesta discussió, Heisenberg va tornar a insistir que la nova mecànica en si mateixa no proporcionava arguments a favor d'una o altra estadística i va insistir que la interacció entre els

⁵⁷[Bernardini and Bonolis, 2001], p. 332

⁵⁸Carta d'Einstein a Lorentz del 17 de juny de 1927. Cita reproduïda a [Pais, 1982] (p. 268-269).

⁵⁹Fermi no estava a Bolonya sinó que, com hem vist, s'havia establert a Roma.

⁶⁰Jordan hauria escrit un treball on arribava als mateixos resultats que Fermi, però sembla que aquest treball va quedar oblidat dins la maleta de Bohr, pendent de la seva revisió, i no va arribar a ser publicat a temps. Vegeu [Schucking, 1999], p. 26.

⁶¹[Solvay, 1928], p. 268-269

elements no tenia res a veure amb la manera de comptar. En la seva aportació al debat, Kramers va tornar a fer referència a l'analogia de Jordan entre electrons i fotons, però Dirac va criticar la demostració de Jordan, en la qual, segons ell, hi havia procediments artificials i errors matemàtics. Dirac va afirmar que un tractament amb ones només podia conduir a l'estadística de Bose-Einstein. Veiem doncs que, com a Como, a Brusel·les també es va debatre sobre les noves estadístiques, tant en la presentació de Born i Heisenberg com en la discussió final després de la presentació de Langevin. La qüestió que més preocupava als científics en aquells moment era l'abast de cadascuna d'elles i, entre els presents, sembla que Heisenberg era el més coneixedor d'aquesta qüestió.

Malgrat la controvèrsia al voltant d'algunes d'aquestes qüestions, però, sembla que Heisenberg va marxar de Solvay convençut que totes les opinions contràries a seva interpretació de la mecànica quàntica havien quedat refutades, ja que en arribar a casa seva va escriure⁶²:

Estic satisfet en tots els aspectes amb el resultat científic. La meua visió i la de Bohr han estat generalment acceptades; al menys no es faran més objeccions serioses, ni tan sols per Einstein o per Schrödinger.

⁶²Vegeu [Cassidy, 1992] (p. 252-254), on es reproduïx un fragment d'una carta de Heisenberg, que porta per data 29 d'octubre de 1927, dirigida als seus pares.

Conclusions

A continuació farem una síntesi de les principals conclusions a les que hem arribat al llarg de la investigació portada a terme en aquesta tesi doctoral i que donen resposta a moltes de les preguntes plantejades inicialment.

- Tot i que a l'inici el mètode de Fermi és similar al d'Einstein (malgrat incorporar el principi d'exclusió), aquests es diferenciaren perquè Fermi preferirà fer ús de la llei de distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann per calcular la temperatura en el límit de baixes densitats i poder extrapolar-la a la resta del seu sistema, que es troba en equilibri. Fermi utilitza un potencial harmònic, de manera que el sistema sobre el que quantitza el moviment és un sistema d'oscil·ladors harmònics i no un sistema de partícules lliures. Aquest fet no afecta al resultat final i pensem que Fermi ho fa així precisament per tal de poder arribar al límit clàssic de manera senzilla (ja que lluny de l'equilibri, la densitat és baixa i s'han de recuperar els estats clàssics). Resulta sorprenent per a nosaltres que prefereixi fer ús d'un potencial que trenca l'homogeneïtat i introdueix certes assumpcions que poden arribar a posar en dubte el desenvolupament de la seva nova teoria, enlloc de procedir com ho havia fet Einstein (cal mencionar aquí que no estem d'acord amb altres historiadors que defensen que el motiu que té Fermi per fer servir un potencial harmònic és per tal de fer ús de la hipòtesi adiabàtica d'Ehrenfest, ja que Fermi no la fa servir enlloc en la seva publicació de 1926). No estem segurs del motiu pel qual Fermi decideix “trençar” amb el mètode d'Einstein, tot i que la nostra aposta és que es deu a que, com ell afirma, vol allunyar el desenvolupament de qualsevol hipòtesi estadística, possiblement perquè considera que les condicions estadístiques són poc fiables i no són prou robustes per poder servir com a base d'una nova teoria.

La divisió de l'espai de fases en cel·les usada per Fermi, de manera que a cada cel·la li correspon un estat energètic, així com el fet d'ocupar-se de veure quines d'aquestes cel·les estaran ocupades per les partícules, va ser el punt clau per treure el focus de les partícules i el que distingia el comptatge de Bose del de Boltzmann. El fet de passar a comptar quantes cel·les (o estats energètics) estan ocupats i quantes partícules els ocupen sense importar quines són aquestes partícules, proporcionava la clau per poder donar un tractament diferent als sistemes formats per partícules idèntiques que el que donava l'estadística clàssica. A partir de la nova manera de comptar els microestats en el que es troba un sistema de partícules introduïda per Bose, Einstein va poder formular una teoria per al gas ideal que donava un tractament diferent a les partícules del gas i això va conduir a resultats teòrics diferents dels que s'obtenien amb la teoria clàssica i que s'ajustaven millor a les dades experimentals. Amb aquesta nova manera de comptar, Einstein va mostrar que les partícules que formaven el sistema de partícules idèntiques ja no eren estadísticament independents entre si, sinó que existia alguna dependència entre les partícules que feia que aquestes es comportessin diferent de com ho feien en els sistemes clàssics. Més endavant, es pensarà que aquesta dependència que anticipava Ein-

stein és la propietat d'indistingibilitat de les partícules idèntiques en els sistemes quàntics. Per altra banda, el nou mètode proposat per Einstein portava implícita l'extensivitat de l'entropia sense la necessitat de l'adició del factor $1/N!$, que hem vist que històricament s'havia intentat justificar de diferents maneres sense gaire èxit, a la vegada que també complia el teorema de la calor de Nernst.

- Després de l'anàlisi historiogràfic portat a terme, podem confirmar que la formulació de l'estadística quàntica de Fermi és un episodi de la història de la física notablement menys analitzat que la formulació de l'estadística de Bose-Einstein o la de Dirac. Aquest fet es deu, probablement, a que els desenvolupaments portats a terme per Fermi s'emmarcaven en la teoria quàntica antiga i, en ple sorgiment de la mecànica quàntica, ràpidament van quedar eclipsats per la formulació de la mateixa estadística per part de Heisenberg i de Dirac.
- La formulació del principi d'exclusió per part de Pauli és el fet determinant que porta a Fermi a desenvolupar un nou mètode per al gas ideal, diferent al d'Einstein, ja que aquest últim era previ al principi de Pauli.
- La introducció d'un camp extern que li permeti treballar amb quantitats d'energia quantitzades també allunya el mètode de Fermi del d'Einstein, en el sentit que Einstein utilitza la quantització de l'espai de fases d'acord amb el nou mètode proposat per Bose, però en cap moment introdueix la quantització de l'energia.
- El fet que no aparegui el volum en cap de les expressions que fa servir Fermi, pensem que és una cosa buscada per ell mateix per tal d'evitar el problema de la pèrdua de l'extensivitat de les magnituds calculades (Fermi és ben coneixedor del problema del factor $1/N!$ després de la seva estada a Göttingen i dels seus treballs sobre el càlcul de la constant absoluta de l'entropia). Aquesta absència del volum reforça el nostre convenciment que Fermi no és conscient que el problema de l'extensivitat desapareix al canviar el focus del problema combinatori (com ja passava amb Bose i Einstein) i centrar el comptatge dels microestats del sistema en termes dels estats monoparticulars enlloc de fer-ho a partir de les partícules. Per acabar-ho de complicar, malgrat que el gas no està confinat, utilitza el teorema del Virial per a calcular l'equació d'estat i ni tan sols comenta quina influència tindria un camp extern com el que ha considerat en el Virial. Aquest punt, unit als dos anteriors, ens fan dubtar de si Fermi havia arribat realment a entendre les implicacions del mètode desenvolupat per Einstein per al gas ideal. Si l'entenia bé, ha d'haver-hi un motiu que no menciona (i que no hem pogut descobrir) pel qual decideix procedir de manera diferent.
- Sobre les estades a l'estranger i la influència que van tenir sobre ell, a diferència del que defensen alguns historiadors, pensem que l'estada a Göttingen sí que va ser molt profitosa per a Fermi. De fet, mostrem com els treballs de Fermi que són precedents directes de la publicació seminal del 1926, estan relacionats amb la investigació que s'estava portant a Göttingen durant la època en la que ell s'hi va estar.
- Pensem que es pot afirmar que Fermi considera el gas ideal un sistema sobre el que es poden testar nous mètodes per al tractament dels àtoms multieletrònics. Per tal de poder extreure el tractament del gas ideal al cas d'un àtom multieletrònic, ha de negligir la interacció coulombiana entre els electrons per tal que es comportin lliurement com les partícules d'un gas. La justificació que dona per fer això (que prop de nucli l'atracció exercida per aquest és molt més gran que la repulsió que es causen els electrons entre ells) pensem que es pot dir que no justifica el tractament dels electrons a l'interior de l'àtom com a partícules lliures.

- Relacionat amb el punt anterior, Fermi també intentaria connectar la publicació seminal del 1926 amb el seu treball previ del 1924 sobre sistemes que contenen partícules idèntiques però, des del nostre punt de vista, ambdues publicacions no estan connectades i la del 1924 no és un precedent de la del 1926, ja que es refereix exclusivament a estats monoparticulars i no fa referència a cel·les espacials imaginàries. Alguns historiadors voldrien atribuir aquesta connexió al fet que Fermi ja preveïés que la baula perduda que faltava per completar les regles de quantització de Sommerfeld havia de ser una mena de principi d'exclusió. Nosaltres no estem en absolut d'acord amb això i pensem que no es pot deduir què estava pensant l'autor en un cert moment si no ho ha dit explícitament i que, en tot cas, no es pot extrapolar aquest possible pensament a un descobriment que no es formularà de manera argumentada fins a un temps més tard. La divisió del volum de fases en cel·les de volum més petit va ser un recurs que ja havia emprat Brody al 1921 i el fet d'assignar una sola partícula a cadascuna d'aquestes cel·les com fa Fermi en la publicació de 1924 és, segons la nostra opinió, un simple recurs estadístico-matemàtic i que no està relacionat amb els estats permesos de les partícules.
- En el seu desenvolupament del mètode per al gas ideal, en el que formula una nova estadística, nosaltres defensem que Fermi no tenia la intenció de crear una estadística específica per a sistemes formats per partícules idèntiques. Ell se n'adona (i ho diu) que amb la nova estadística que ha creat per tractar sistemes formats per múltiples partícules idèntiques, pot considerar que l'estat macroscòpic del sistema no canvia en el cas que es produeixi una permutació entre dues de les partícules que el conformen. Però, des del nostre punt de vista, aquesta conseqüència és completament irrellevant per a Fermi.
- Com a conseqüència del punt anterior, Fermi no infereix que les partícules que formen els sistemes de partícules idèntiques, no tenen cap propietat que els faci "especials" i, per tant, la propietat d'indistingibilitat no apareix ni se li atorga cap paper especial per part de Fermi en l'estadística que ell mateix desenvolupa. Ni tan sols podem afirmar que la consideri una propietat a tenir en compte i que marca la diferència pel que fa als càlculs estadístics. Per a reforçar aquesta idea veiem que, en la majoria de les seves publicacions, Fermi fa un ús indiscriminat els adjectius "*idèntic*" i "*no distingible*" quan es refereix a les partícules del seu sistema de molts cossos.
- En l'anàlisi dels sistemes de molts cossos en el marc de la nova teoria quàntica, Heisenberg identifica una degeneració de ressonància que caracteritza els sistemes de partícules idèntiques. Interpreta aquesta ressonància com un intercanvi d'energia continu, de manera que diu que podem imaginar-nos les dues partícules com si aquestes estiguessin intercanviant-se la posició de manera continuada. Nosaltres defensem que Heisenberg se n'adona, igual que havia fet Einstein un any abans, que en els sistemes formats per partícules idèntiques existeix algun tipus de dependència entre les partícules i que la degeneració de ressonància és la manera com ell identifica aquesta dependència. Concretament identifica aquesta dependència com un tipus de ressonància (que en clàssica implica una amplificació dels efectes que quelcom té sobre el nostre sistema), ja que preveu que en els sistemes quàntics la degeneració d'aquest tipus és molt més general que en els sistemes clàssics, és a dir, que en els sistemes quàntics és com si d'alguna manera aquesta dependència entre les partícules s'amplifica. Per altra banda, també parla de la ressonància com una mena de pulsació energètica que oscil·la entre les parts del sistema. Com que s'està considerant sempre l'energia deguda a les transicions entre estats energètics (que porten associada l'emissió o absorció de llum) i degut a la possibilitat que menciona Heisenberg que la interacció entre les partícules pugui tenir alguna analogia

amb les interferències de les ones de De Broglie, pensem que existeix també la possibilitat que, malgrat la seva visió corpuscular, Heisenberg estigués interpretant aquesta dependència en relació a l'ona que pugui tenir associada la partícula i això fos el que el porta a assimilar-la a una ressonància (fenomen característic de les ones). Podria ser doncs que la seva manera d'"imaginar" els processos físics li fes veure aquesta degeneració com un fenomen de caràcter més aviat ondulatori.

- Degut a que electrons són idèntics, Heisenberg considera que la matriu que representa la radiació de les transicions entre estats ha de ser simètrica respecte a un intercanvi de partícules i això fa que els nivells energètics es divideixin en dos conjunts, entre els que no hi poden existir transicions. Per la seva banda, cada sèrie de termes es desdobla en un singlet i un triplet: la funció d'ona espacial simètrica dona lloc, típicament, als estats singlet (que es caracteritzen per tenir espins antiparal·lels), mentre que la funció d'ona antisimètrica dona lloc als estats triplet (caracteritzats per presentar espins paral·lels). Tenint en compte l'espín, la funció global de l'àtom pot ser, doncs, simètrica o antisimètrica. Malgrat que tant la funció global simètrica com l'antisimètrica són solució del problema matemàtic, a la natura només en trobem una d'elles i la seva teoria no es capaç de predir quina és la solució bona.
- Per a Heisenberg, l'elecció de l'estadística de Bose-Einstein o de Fermi enfront la clàssica en la descripció d'un sistema quàntic, implica l'elecció d'una solució de l'equació quàntica enfront les altres possibles solucions del problema. Aquesta tria ell l'explica com una relació de fase entre els sistemes de partícules que relaciona, com ja hem anticipat en una conclusió anterior i com havia fet anteriorment Einstein, amb les ones de De Broglie i preveu que possiblement es podrien obtenir aquestes relacions de fase amb una investigació més profunda.
- Quan Heisenberg aplica el seu nou mètode a l'àtom de l'heli, ell mateix diu que no és gaire acurat per a òrbites P i que ni tan sols és vàlid per a òrbites S . Això és deu a l'assumpció feta per ell en la que estableix que sempre tenim un electró en l'estat fonamental $1S$ i un altre electró que es troba en un estat excitat. L'aproximació que fa en el model per a la interacció entre els electrons, no és vàlida quan aquests es troben molt propers, per això el model falla quan l'electró excitat està en òrbites properes a l'estat fonamental on es situa l'altre electró. Per aquest motiu, en la comparació entre els resultats teòrics i els experimentals, els càlculs de Heisenberg no concorden de manera prou ajustada amb les dades de les que disposa.
- Tot i que les contribucions de Heisenberg pensem que són crucials per al desenvolupament de les estadístiques quàntiques, des del nostre punt de vista Heisenberg no pretén fer cap desenvolupament que faci avançar cap a una mecànica estadística quàntica. En les publicacions analitzades la temperatura no apareix i no fa cap intent per a derivar quantitats termodinàmiques a partir dels resultats que obté, com sí que hem vist que feien tant Einstein com Fermi.
- Un dels objectius principals de Heisenberg és l'establiment de la visió corpuscular de la matèria. La seva reacció contra la teoria ondulatoria és forta degut a que aquesta defensa una visió continuïsta de la natura i ell, en canvi, pensa que s'ha d'assumir la discontinuïtat per poder descriure correctament els sistemes naturals. En aquest sentit, en les seves publicacions veiem com fa pedagogia per tal de que s'abandonin les imatges i es renunciï al concepte de partícula individual que es feia servir fins aleshores. No obstant això, no ho aconsegueix del tot i es veu obligat a recórrer a les imatges en alguns moments perquè és la única manera que té de poder justificar certs aspectes implícits en la construcció del mètode que està desenvolupant. En

aquest punt, volem remarcar que no estem d'acord amb Monaldi quan afirma que el formalisme de Heisenberg manté el model corpuscular de les estadístiques de Maxwell-Boltzmann. La nostra opinió és que els desenvolupaments de Heisenberg impliquen la renúncia al concepte de partícula individual i, per tant, estableixen un model corpuscular quàntic diferent del que establia la teoria clàssica.

- Dirac veu que el nou formalisme establert per la mecànica matricial, que ell desenvolupa creant una teoria de la mecànica quàntica pròpia, i el formalisme de la mecànica ondulatoria de Schrödinger es poden combinar per tractar els sistemes quàntics formats per molts cossos. Obté un nou mètode més general que permet obtenir representacions matricials de les variables quàntiques. Tot i això, la representació matricial obtinguda per Dirac no és única. Per tal de poder obtenir les matrius de la mecànica matricial de Heisenberg i que les matrius que representen quantitats reals i observables siguin hermítiques, s'han de triar les funcions d'ona ψ d'una determinada manera.
- En el tractament dels sistemes mecànics formats per molts cossos que mencionàvem en la conclusió anterior, tot i que encara no parla de partícules indistingibles com fem avui dia, Dirac sí que menciona que els estats de l'àtom abans i després d'una permutació entre dos electrons seran "físicament indistingibles", fent aparèixer explícitament la paraula indistingible per primer cop.
- El mètode desenvolupat per Dirac a partir d'aquests nous formalismes, permet derivar el principi d'exclusió de Pauli, que ara ja és implícit a la teoria.
- Sobre la qüestió de si dos estats diferents entre sí per una permutació entre dos dels elements que els conformen, han de ser comptats com dos estats diferents o no, en un sistema de partícules idèntiques, Dirac obté que per poder mantenir la condició essencial de la teoria de Heisenberg, que diu que només s'han de poder calcular quantitats observables, dos estats que es diferencien entre sí només per una permutació entre partícules s'han de considerar com un únic estat.
- Amb tot això, el mètode desenvolupat per Dirac permet també derivar les dues estadístiques quàntiques (que avui dia identifiquem com estadística de Bose-Einstein i estadística de Fermi-Dirac). Igual que havia fet Heisenberg, Dirac obté que el problema del sistema d' n cossos iguals té dues solucions. Per una banda, la solució formada per funcions d'ona simètriques porta a la solució trobada per Bose i Einstein i, per l'altra, la que està formada per funcions d'ona antisimètriques correspon a la solució trobada per Fermi. Malgrat això, el mètode de Dirac no és capaç de predir quina de les dues solucions és la correcta en cada cas. Dirac només és capaç de determinar que en la solució del problema amb funcions d'ona simètriques és incompatible amb el principi d'exclusió de Pauli i que, en canvi, en la solució donada per funcions d'ona antisimètriques no es permet que hi hagi dues partícules en el mateix estat.
- Al aplicar el seu mètode al cas del gas ideal, Dirac sí que farà aparèixer la temperatura, a diferència de Heisenberg, i voldrà calcular algunes quantitats termodinàmiques. Amb aquesta aplicació del seu mètode, podrà acabar establint que en el cas d'un gas o d'un àtom multielectrònic, en el que no hi poden haver dos electrons en estats equivalents, s'ha d'escollir la solució antisimètrica per assegurar que se satisfà el principi d'exclusió de Pauli; i que per al cas de la radiació s'ha d'escollir la solució simètrica perquè sabem que el comptatge de Bose-Einstein porta a la llei de radiació del cos negre de Planck. Aquesta teoria creada per Dirac l'acabarà

de completar Pauli que, recollint les contribucions de tots els autors que hem anat veient al llarg de la investigació, tractarà les dues estadístiques de manera unificada amb un nou tipus de col·lectivitat creada específicament amb aquest propòsit, la col·lectivitat grancanònica. En aquesta publicació, Pauli defensa que la matèria ha de seguir l'estadística de Fermi-Dirac i que la radiació segueix l'estadística de Bose-Einstein, malgrat que no serà fins al 1940 quan, el mateix Pauli, podrà demostrar que és l'espín de la partícula el que determina quin tipus d'estadística ha de seguir aquesta.

- A diferència de Heisenberg, pensem que Dirac no vol haver-se de preocupar per les implicacions físiques que pugui tenir la seva teoria. Hem vist que defuig per exemple les implicacions de la seva nova estadística pel que fa a la independència de les partícules, evitant així el debat sobre la validesa de l'analogia feta per Einstein entre matèria i radiació. També hem vist que enlloc de confrontar la teoria corpuscular de Schrödinger, agafa les parts que li resulten útils per completar el seu mètode i reformula l'aparell formal d'acord amb els seus propi formalisme matemàtic.
- Malgrat que el concepte d'indistingibilitat és un concepte purament estadístic, Fermi diu en el seu article seminal del 1926 que no vol fer suposicions estadístiques i Einstein, en la tercera de les seves publicacions sobre la construcció de la teoria del gas ideal, també ho diu: es podria pensar que els pares de l'estadística creada específicament per poder tractar les partícules que tenen la propietat d'indistingibilitat, no volen que l'origen del concepte sigui estadístic. Excepte Dirac. La conclusió a la que hem arribat és que això podria estar relacionat amb que l'origen és matemàtic i els físics¹ serien reticents a que l'explicació del tractament estadístic diferent de les partícules quàntiques fos degut a causes matemàtiques i no a raons "físiques", més lligades a la pròpia configuració de la natura. Ja anteriorment, a Planck tampoc li va agradar gens haver d'aplicar els mètodes estadístics de Boltzmann al problema de la radiació, dotant d'un cert caràcter estadístic a les lleis de la termodinàmica, perquè això anava en contra de la universalitat de les lleis de la física de la que ell n'era un ferm defensor.
- És remarcable també el fet que Bose a la Índia i Fermi a Itàlia, de manera més o menys isolada, construeixen les estadístiques quàntiques. En certa manera passa el mateix amb Dirac a Anglaterra, fora del bressol alemany de la mecànica quàntica i treballant en física teòrica a Cambridge, on no solia produir-se gaire contacte social o professional entre els pocs estudiants de física teòrica en aquella època². Aquest aspecte destacable sobre les condicions en les que es desenvolupen les estadístiques, podria estar relacionat amb el fet que les estadístiques quàntiques són una conseqüència no buscada amb la que topen els investigadors que estaven intentant desenvolupar la nova teoria quàntica, com mencionem en la darrera de les nostres conclusions.
- La nostra investigació evidencia que els treballs de Bose, Einstein, Fermi, Heisenberg i Dirac mostren per primera vegada que la indistingibilitat de les partícules té efectes en la física quàntica que no tenia una contrapartida en la física clàssica. Malgrat això, el naixement del concepte d'indistingibilitat i també, en part, el de les noves estadístiques, es podria dir que es

¹Recordem que Dirac no era físic, sinó que era enginyer i matemàtic.

²Aquesta conclusió és pot posar en relació amb el projecte de recerca *Smallscience* en el que hem estat col·laborant. Vegeu els agraïments a l'inici de la memòria.

produeix per *serendipity*³, com també defensa la historiadora Daniela Monaldi. Tant en el cas de Bose i Einstein com en el de Fermi i Heisenberg, hem vist que la indistingibilitat quàntica és més una conseqüència que permet resoldre les dificultats amb les que els autors es van anar creuant quan desenvolupaven la mecànica quàntica, que no pas l'objectiu de la seva recerca.

No volem acabar sense afegir que pensem seria interessant acabar de completar la investigació portada a terme amb una anàlisi més detallada del citat treball de Pauli del 1940⁴, on es relaciona l'espín amb el tipus d'estadística que seguirà cada partícula. Per altra banda, els citats treballs d'Eugene Wigner⁵ i d'Albrecht Unsöld⁶, així com el *Mehrkörper II* de Heisenberg⁷, tots publicats al 1927, no s'han mirat a fons i la seva anàlisi podria ser una bona manera de completar la investigació sobre la solució del problema de l'heli mitjançant la mecànica quàntica que s'ha iniciat en aquesta tesi doctoral. Addicionalment, pensem que la nostra investigació podria continuar amb l'estudi dels treballs de John von Neumann⁸ i Lev D. Landau⁹ sobre la matriu densitat, que caracteritza completament les estadístiques quàntiques.

I sortint al pas de la nostra darrera conclusió, pensem que una bona manera d'acabar aquesta memòria és citar a Heisenberg quan parlava sobre el problema que li va suposar descobrir que la multiplicació de matrius no mantenia la propietat commutativa, al adonar-se'n de les implicacions que això tenia¹⁰:

Des d'aquell moment crec que vaig aprendre una lliçó molt important en la física teòrica: si en un treball es troba una dificultat que un altre ha considerat bastant convincent, un no ha d'allunyar-se de la dificultat, sinó que ha d'intentar fer-la el centre de tot plegat.

³Recordem que és el terme en anglès que s'utilitza per descriure el descobriment d'alguna cosa bona de forma inesperada, mentre es busca quelcom completament diferent.

⁴[Pauli, 1940]

⁵[Wigner, 1927a], [Wigner, 1927b]

⁶[Unsöld, 1925]

⁷[Heisenberg, 1927a]

⁸[Von Neumann, 1932]

⁹[Landau, 1927]

¹⁰AHQ. Entrevista de Kuhn a Heisenberg amb data 15/II/1963 (p. 12).

Annexos

Apèndix A

Carta d'Enrico a Maria Fermi (27/10/1924)

Carta enviada per Enrico Fermi a la seva germana Maria amb data 27 d'octubre de 1924. No publicada, arxivada a la Universitat de Pisa (arxiu: Enrico Fermi).

Leida, 27. 10. 1924.

Cara Maria,

grazie della tua lunga lettera, e di tutte le notizie che mi dai di voi e del nuovo ambiente in cui vi trovate. Mi ricordo bene del piccolo Gianni, che ci ha fatto da guida fino al Tajolou Pass quando siamo stati alla Rota di Vael. Aveva l'aria di un ragazzo molto sveglio e intelligente; mi raccontavo di trattarlo bene e di non dargli troppo latino da tradurre, perché ciò è nocivo alla salute. Vedo che tra i tuoi nuovi conoscenti, i discendenti di Abramo e di Hano sono come al solito degnamente rappresentati. Conoscevo già di fama i Levi, di cui Franco mi ha molto parlato. A proposito di quest'ultimo, ho avuto recentemente notizia che ha perduto improvvisamente suo padre, in seguito a un violentissimo attacco di tipo; puoi immaginarti se tale notizia mi ha fatto di spiacere.

Quanto a me mi trovo sempre bene e, tra grandi e piccole, faccio in media una scoperta ogni venti giorni; per conseguenza tutti hanno un profondo rispetto di me e si ritengono molto onorati che io li tratti con confidenza. Einstein è partito la settimana scorsa, facendomi entusiastiche dichiarazioni di simpatia; nel colloquio, in onore mio, si parla in tedesco, poiché mi riesce ancora assai difficile il capire l'olandese, la cui pronuncia è piuttosto complicata e ricca di suoni equivoci quasi quanto quella inglese. Sabato scorso sono stato all'Aja, ospite di una certa famiglia Goudinid (imibile verbo di membri dei prelati Abramo ed Isaac) che visitata la città, derogando dai miei principii fino al punto da andare a vedere anche qualche quadro di Rembrandt. Sabato venturo andrò poi ad Amsterdam, dove andrò a vedere qualche altro quadro di Rembrandt, e con il mio dovere di visitatore dell'Olanda e Longhiana;

rara quasi interamente compiuto.

Tra i miei nuovi conoscenti: il Prof. Ehrenfest è una persona molto simpatica, benché non spingerebbe affatto in un negozio di abiti usati in ghetto; si occupa moltissimo della scuola e dei suoi studenti, ed ha una speciale abilità nel saper pescare fin dai primi anni quelli dai quali si possono sperare dei buoni risultati per l'avvenire. Ho conosciuto poi naturalmente molti giovani, tra cui specialmente un certo Dieke, un tedesco di Colonia (incredibile ma pur vero cristiano) molto intelligente, e appassionato al pinista; peccato che qui in Olanda le asserzioni più ardite si possano fare soltanto sopra le dune, a duecenta centimetri sul livello del mare!

Mi ha scritto recentemente Cecilio, che ha saputo che la commissione per la mia libera docenza è costituita da Levi-Livita, Tolher e Longhiana; siamo dunque abbastanza

famiglia, e non c'è da temere la sorpresa
che mi sarebbe stata assai poco gradita, di
dover tornare in Italia per sostenere la
lezione pratica che è prevista dal nuovo re-
golamento, se la commissione ne fa la richie-
sta, e che, oltre alla reccatura, mi avrebbe
portata anche una sfera considerevole; spe-
riamo che la cosa si faccia sollecitamente
perchè sono ormai abbastanza stufo di sen-
tir parlare di questa libera docenza, e speria-
mo che quest'anno non capiti anche
una seconda edizione della riforma ben-
tite a imbrogliar di nuovo le cose tutt
più bello.

E ora saluti affettuosi a te al babbo
e agli zii e cugini

Enrico

vedi
con u

Apèndix B

Espectre dels àtoms de dos electrons

Per entendre el que fa Heisenberg, és important entendre com es resol l'espectre atòmic amb la mecànica ondulatòria. La informació d'aquest apèndix l'hem extret del llibre de William R. Hindmarsh titulat "Atomic Spectra"¹.

Els elements alcalinoterris, que tenen 2 electrons a la capa de valència, el seu espectre es pot dividir en sèries com el dels elements alcal·lins i els nivells energètics es poden calcular amb expressions del tipus de les de Rydberg. En aquest cas, però, no trobarem doblets, sinó que el seu espectre estarà format per singlets o triplets. Considerarem les línies espectrals degudes a l'excitació de només un dels dos electrons, ja que històricament aquests casos són els que s'han intentat explicar més cops, com en el cas de Heisenberg en el seu treball sobre l'heli².

La identitat dels electrons

Ignorem la interacció entre els dos electrons i, de moment, també l'efecte de l'espín. El Hamiltonià del sistema sense pertorbar serà H^0 . La funció del sistema vindrà definida per les funcions $\varphi_a(\vec{r}_1)$ i $\varphi_b(\vec{r}_2)$ de l'electró 1 i 2, respectivament:

$$\psi_{ab}(1,2) = \varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) \quad (\text{B.1})$$

Com que no ens ha d'importar quin és l'electró 1 i quins és el 2 ja que són idèntics $|\psi_{ab}(1,2)|^2$ no ha de variar sota una permutació entre els electrons. Tenim llavors que:

$$\psi_{ab}(1,2) = \pm \psi_{ab}(2,1)$$

De manera que la solució de l'equació de Schrödinger serà:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi\rangle &= E|\psi\rangle \\ H^0\psi_{ab} &= [H(\vec{r}_1) + H(\vec{r}_2)]\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) = (E_a + E_b)\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

on E_a i E_b corresponen a les energies associades a l'estat a i b respectivament, de manera que $E_a + E_b = E$. La funció d'ona solució de l'equació serà

¹[Hindmarsh, 1967] (capítols I, II i III)

²[Heisenberg, 1926c]

$$\psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) \pm \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)] \quad (\text{B.2})$$

A partir de l'expressió anterior, les funcions que es construeixen amb el signe + s'anomenen simètriques i les que ho fan amb el signe - són les anomenades antisimètriques. El factor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ és el factor de normalització que assegura que si $\varphi_a(\vec{r}_1)$ i $\varphi_b(\vec{r}_2)$ estan normalitzades, ψ_{ab} també ho estarà.

Al introduir l'espín, podem considerar que tant $\varphi_a(\vec{r}_1)$ com $\varphi_b(\vec{r}_2)$ són els productes de dues funcions independents, una que depèn de l'espai i l'altra de l'espín. D'aquesta manera es poden escriure:

$$\varphi_a = u_a(\vec{r})\chi_+ \text{ i } \varphi'_a = u_a(\vec{r})\chi_-$$

segons si considerem l'orientació + o - de l'espín ($+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$).

Si tenim en compte l'espín, llavors, per al cas d'un sistema de dos electrons en els estats “espacials” a i b enlloc de les dues solucions (B.2) tenim doncs 8 possibles configuracions que són solució de l'equació de Schrödinger i ens donen la funció d'ona dels sistema:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)\chi_+(1)\chi_+(2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)\chi_+(2)\chi_+(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)\chi_-(1)\chi_-(2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)\chi_-(2)\chi_-(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)\chi_+(1)\chi_-(2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)\chi_+(2)\chi_-(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)\chi_-(1)\chi_+(2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)\chi_-(2)\chi_+(1)] \end{aligned}$$

Al treure com a factor comú les components d'espín en les dues primeres i escrivint les dues últimes com una combinació lineal:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(2)\chi_+(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_-(2)\chi_-(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)] \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) \pm u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)] \end{aligned}$$

Si de les expressions anteriors agafem les tres primeres escollint el signe positiu i la quarta amb el signe negatiu seran les simètriques. La resta (les tres primeres amb signe negatiu i la quarta amb el signe positiu) seran les antisimètriques. Tindrem doncs, 4 solucions simètriques i 4 antisimètriques com s'il·lustra en la taula B.1.

El principi d'exclusió de Pauli

Si els dos electrons es troben en el mateix estat ($a = b$), només sobreviuen 4 de les 8 funcions trobades a l'apartat anterior, aquelles que tenen el signe positiu en la part espacial. D'aquestes quatre, tres seran simètriques i una antisimètrica. En el cas que els dos electrons es troben en l'estat

Part espín	Part espacial	Funció total
S	S	S
	A	A
S	A	A
	S	S
A	S	A
	A	S
A	A	S
	S	A

Taula B.1: Estats simètrics (S) i antisimètrics (A) de la funció total del sistema ab en funció de la simetria i antisimetria de les parts espacials i d'espín individualment.

fonamental, és a dir, ocupant l'estat d'energia més baixa, trobem un singlet i, per tant, associem la solució antisimètrica a aquest estat.

Si introduïm la prohibició de Pauli en el nostre sistema, només ens podrem quedar amb les solucions antisimètriques. No podrem assignar els mateixos nombres quàntics n, l, m_l, m_s als dos electrons. De manera general, per als casos en que $a \neq b$, les funcions d'ona antisimètriques per al nostre sistema que són solució de l'equació de Schrödinger seran:

$$\psi_{ab}^I = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(1)\chi_-(2)] \quad (\text{B.3})$$

$$\psi_{ab}^{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)] \quad (\text{B.4})$$

$$\psi_{ab}^{III} = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_-(1)\chi_-(2)] \quad (\text{B.5})$$

$$\psi_{ab}^{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)][\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)] \quad (\text{B.6})$$

Les tres primeres funcions d'ona ((B.3), (B.4) i (B.5)) estan associades a l'estat triplet i la quarta (B.6) corresponen a l'estat singlet. També es pot dir que (B.3), (B.4) i (B.5) són aquells casos en que els espins dels dos electrons són paral·lels i la (B.6) correspon al cas en el que els espins dels dos electrons es troben en direccions antiparal·leles.

Per als tres primers casos es tindrà:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \psi_{ab}^{(I,II,III)} &= H^0(\vec{r}_1) \psi_{ab}^{(I,II,III)} + H^0(\vec{r}_2) \psi_{ab}^{(I,II,III)} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[E_a u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - E_b u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)](\text{ESPIN}) + \frac{1}{\sqrt{2}}[E_b u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - E_a u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)](\text{ESPIN}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_a[u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)] + E_b[u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)])(\text{ESPIN}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_a + E_b) \psi_{ab}^{(I,II,III)} \end{aligned}$$

Per al quart cas:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^0 \psi_{ab}^{IV} &= H^0(\vec{r}_1) \psi_{ab}^{IV} + H^0(\vec{r}_2) \psi_{ab}^{IV} = \\
\frac{1}{\sqrt{2}} [E_a u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2) + E_b u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1)] (\text{ESPIN}) &+ \frac{1}{\sqrt{2}} [E_b u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2) + E_a u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1)] (\text{ESPIN}) = \\
\frac{1}{\sqrt{2}} (E_a [u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1)] &+ E_b [u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1) + u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1)]) (\text{ESPIN}) = \\
\frac{1}{\sqrt{2}} (E_a + E_b) \psi_{ab}^{IV}
\end{aligned}$$

Hamiltonià pertorbat

Si ara considerem la interacció electroestàtica, Si procedim com Heisenberg a l'article [Heisenberg, 1926a] aplicant la teoria de pertorbacions, hem de considerar la component del hamiltonià pertorbat H' de manera que $H = H^0 + H'$ s'escriurà com

$$\hat{H} = H^0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r_{12}}$$

on r_{12} és la distància entre els dos electrons.

Com veurem, la interacció electroestàtica serà la cause de la gran diferència energètica entre els estats singlet i triplet de l'espectre de l'àtom de dos electrons.

L'equació secular que tindrem en aquest cas s'escriurà com:

$$\begin{vmatrix}
H'_{11} + E_1^0 - E & H'_{12} & H'_{13} & \dots \\
H'_{21} & H'_{22} + E_2^0 - E & H'_{23} & \dots \\
H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} + E_3^0 - E & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.7})$$

Els termes $H'_{ij} = \langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle$ on ψ_i és la funció pròpia que hem trobat en el cas del problema no pertorbat i E_i és l'energia associada a cadascun dels estats no pertorbats.

Aplicant això al nostre cas concret on sabem que ψ_{ij} té, com hem vist, quatre possibles solucions $\psi_{ab}^{(I,II,III,IV)}$:

$$H'_{ss} = H'_{IV,IV} = \langle \psi_{ab}^{IV} | H' | \psi_{ab}^{IV} \rangle \quad (\text{B.8})$$

$$H'_{tt} = H'_{(I,II,III),(I,II,III)} = \langle \psi_{ab}^{(I,II,III)} | H' | \psi_{ab}^{(I,II,III)} \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$H'_{st} = H'_{IV,(I,II,III)} = \langle \psi_{ab}^{IV} | H' | \psi_{ab}^{(I,II,III)} \rangle \quad (\text{B.10})$$

$$H'_{ts} = H'_{(I,II,III),IV} = \langle \psi_{ab}^{(I,II,III)} | H' | \psi_{ab}^{IV} \rangle \quad (\text{B.11})$$

on el subíndex s l'associem a l'estat singlet donat per ψ_{ab}^{IV} i el subíndex t a l'estat triplet donat per $\psi_{ab}^{(I,II,III)}$.

Les equacions seculars en aquest cas seran:

$$\begin{vmatrix}
H_{(I,II,III),(I,II,III)} - E^0 - E & H_{(I,II,III),IV} \\
H_{IV,(I,II,III)} & H_{IV,IV} - E^0 - E
\end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.12})$$

Tal i com hem vist a la secció 6.1, la primera de les expressions anteriors donada per (B.8) correspon a la suma del terme directe (J) i terme d'intercanvi (K):

$$\begin{aligned}
 H'_{ss} = H'_{IV,IV} &= \langle \psi_{ab}^{IV} | H' | \psi_{ab}^{IV} \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)]^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)] d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \frac{1}{2} \int u_a^*(\vec{r}_1)u_b^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int u_a^*(\vec{r}_2)u_b^*(\vec{r}_1) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int u_a^*(\vec{r}_1)u_b^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int u_a^*(\vec{r}_2)u_b^*(\vec{r}_1) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = J + K
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

De la mateixa manera, per a (B.9) s'arriba a l'expressió:

$$H'_{tt} = H'_{(I,II,III),(I,II,III)} = \langle \psi_{ab}^{(I,II,III)} | H' | \psi_{ab}^{(I,II,III)} \rangle = J - K$$

Pel que fa als termes fora de la diagonal del determinant secular, sabem que han de donar zero, ja que H_{ij} ha de ser zero sempre que i i j es refereixin a estats de configuracions diferents per als dos electrons:

$$\begin{aligned}
 H'_{st} = H'_{IV,(I,II,III)} &= \langle \psi_{ab}^{IV} | H' | \psi_{ab}^{(I,II,III)} \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \int [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)]^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)] d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= J + K - K - J = 0
 \end{aligned} \tag{B.14}$$

$$\begin{aligned}
 H'_{ts} = H'_{(I,II,III),IV} &= \langle \psi_{ab}^{(I,II,III)} | H' | \psi_{ab}^{IV} \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \int [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)]^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)] d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= K + J - J - K = 0
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

I l'equació secular es redueix a:

$$\begin{vmatrix} J + K + E^0 - E & 0 \\ 0 & J - K + E^0 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{B.16}$$

on hem tingut en compte que $E_s^0 = E_t^0 = E^0$ ja que l'energia del singlet i del triplet no pertorbat coincideixen.

Les solucions de l'equació secular seran en aquest cas

$$E = E^0 + (J \pm K)$$

amb el signe positiu per a l'estat singlet i el signe negatiu per al triplet.

Sense tenir en compte l'espín, hi haurà doncs

$$(2L + 1) \text{ estats triplet degenerats amb energia } E = E^0 + J + K$$

i

$$3(2L + 1) \text{ estats singlet degenerats amb energia } E = E^0 + J - K.$$

Apèndix C

La notació dels elements de matriu al *Mehrkörper I*

En aquest apèndix, analitzem detingudament com arriba Heisenberg a les expressions des de la (6.9) fins la (6.11) i per entendre la notació que fa servir per identificar els elements de matriu a l'article *Mehrkörper I*.

Per una banda tenim H^1 representat per la matriu següent:

$$\overline{H^1} = \begin{pmatrix} H^1(mn, mn) & H^1(mn, nm) \\ H^1(nm, mn) & H^1(nm, nm) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \delta & \gamma \end{pmatrix}$$

on n i m representen els estats (inicial i final) per a cadascuna de les dues partícules (la partícula 1 s'identifica amb els primers índexs de l'element de matriu i la partícula 2 amb els índexs que apareixen en segon lloc). Aquesta expressió es pot simplificar escrivint-la només a partir de dos termes degut a (6.10) i s'obté

$$H^1 = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Si volem trobar els valors propis d'aquest sistema $\overline{H^1}$, tenim que:

$$\begin{vmatrix} \alpha - x & \beta \\ \beta & \alpha - x \end{vmatrix} = 0$$

que es pot escriure com $(\alpha - x)^2 - \beta^2 = 0$, de manera que obtenim com a solució els dos vectors:

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

De manera que la matriu de vectors propis s'escriu com

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Per altra banda tenim la matriu S , que és la matriu de transformació que diagonalitza $\overline{H^1}$. Aquesta matriu S s'escriu de la manera següent quan $n \neq m$:

$$S = \begin{pmatrix} S_{mn,mn} & S_{mn,nm} \\ S_{nm,mn} & S_{nm,nm} \end{pmatrix}$$

Amb el càlcul que acabem de fer, sabem que els elements d'aquesta matriu han de ser iguals als elements de la matriu de vectors propis, de manera que:

$$S_{mn,mn} = \frac{1}{\sqrt{2}} = S_{mn,nm} = S_{nm,mn}, \quad S_{nm,nm} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Seguint la notació que fa servir Heisenberg, veiem que en l'equació (6.11) dels elements d'aquesta matriu S en desapareixen subíndexs. El que deduïm que fa és que, com que sap que tots els elements de matriu tenen en realitat el mateix valor excepte un canvi de signe, ja que hem vist que

$$S_{nm} = \pm S_{mn}, \quad S_{mn} = \pm S_{nm}$$

per simplificar, escriu només el primer dels dos subíndexs de cadascun dels elements de matriu de S :

$$S = \begin{pmatrix} S_{mn} & S_{mn} \\ S_{nm} & -S_{nm} \end{pmatrix}$$

Establert tot això, s'obté (6.9) simplement executant la multiplicació de matrius descrita a (6.7).

Una altra cosa remarcable de la notació que fa servir Heisenberg, és que en el sistema d'equacions on ha desaparegut un dels subíndexs dels elements de la matriu S , també han desaparegut els subíndexs dels elements del vector $W^1 = \begin{pmatrix} W_{nm}^1 \\ W_{mn}^1 \end{pmatrix}$. Aquests subíndexs els recuperarà també a l'hora d'escriure la solució del sistema d'equacions a (6.11).

Apèndix D

Desenvolupaments matemàtics de Heisenberg per a l'àtom d'heli

Mostrem aquí en detall quins són els passos matemàtics que segueix Heisenberg en la seva publicació sobre l'àtom de dos electrons¹ per tal de trobar les expressions per al càlcul del terme directe $H^1(vw, vw)$ i $H^1(vw, wv)$ ^{2, 3}.

Per a un potencial $V = -\frac{Ze^2}{r}$, l'equació de Schrödinger per a l'àtom d'hidrogen és

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E_n\psi$$

que té com a solució

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{r_n}.$$

A partir de l'expressió per al radi de Bohr que dóna Heisenberg a la pàgina 221 de la seva publicació (que suposa la constant de Coulomb $k = 1$), l'expressió per a r_n que és dona en el formulari Tipler-Mosca⁴ $r_n = n^2 \frac{a_0}{Z}$ i tenint en compte que $2Rh = \frac{e^2}{a_0}$, la solució de l'equació de Schrödinger es pot escriure com

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{kZe^2}{n^2 \frac{a_0}{Z}} = -\frac{1}{2} \frac{k2RhZ^2}{n^2} = \frac{RhZ^2}{n^2}.$$

Aquest procediment és general, podrà utilitzar-se sempre per als potencials de tipus equivalent al que s'ha presentat.

Heisenberg parteix d'una energia potencial definida per (6.19) i (6.23) que s'escriu de la següent manera

¹[Heisenberg, 1926c]

²Agraïm a Gonzalo Gimeno i a Mercedes Xipell el seu ajut per aclarir els desenvolupats matemàtics que es mostren en aquest apèndix.

³Es fan servir com a guia els desenvolupaments fets per Bethe a [Bethe et al., 1933], p. 330-335.

⁴[Tipler and Mosca, 2008]

$$-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{D.1})$$

En el cas del sistema que s'està analitzant, sigui V_0 el potencial al que està sotmès l'electró intern que veu una càrrega Z , aquest V_0 tindrà un valor tal com

$$V_0 = -\frac{Ze^2}{r_1} + f(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_0}.$$

Per a l'electró intern tenim doncs un potencial del tipus hidrogenoide lleugerament pertorbat per una constant que no impedeix la resolució de l'equació de Schrödinger tal i com s'ha plantejat.

L'electró extern, que veu càrrega $Z - 1$, està sotmès a un potencial

$$V_n = -\frac{Ze^2}{r_2} + f(r_2) = -\frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_2} = -\frac{(Z-1)e^2}{r}$$

És a dir, que l'electró extern presenta un potencial hidrogenoide per a una càrrega nuclear $Z - 1$. Ara, per poder arribar al potencial (D.1) que ha plantejat, Heisenberg ha de restar els termes $f(r_1)$ i $f(r_2)$ del potencial de pertorbació $\frac{e^2}{r_{12}}$. Així que l'expressió (D.1) s'escriuria, en realitat, de manera completa com

$$\frac{-Ze^2}{r_1} + f(r_1) + \frac{-Ze^2}{r_2} + f(r_2) + \frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2) \quad (\text{D.2})$$

on els tres últims termes són el que Heisenberg anomena potencial de pertorbació W :

$$W = \frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2) \quad (\text{D.3})$$

La manera de prosseguir de Heisenberg suposem que és la següent: per tal de poder utilitzar la mecànica ondulatoria per resoldre el problema, assumeix que al potencial de l'electró intern que es troba en l'estat fonamental se li suma un terme constant que equival a la mitjana temporal de les diferències entre $V(r)$ i V_0 i que expressa com $\overline{V(r) - V_0}$.

L'equació de Schrödinger en aquest cas queda com

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0 + \overline{V(r) - V_0} - E_{intern} \right) \Psi = 0$$

amb $\overline{V(r) - V_0} = \overline{-\frac{Ze^2}{r} + f(r) + \frac{Ze^2}{r} - \frac{e^2}{r_0}} = \overline{f(r) - \frac{e^2}{r_0}}$, que és una constant.

En el cas de l'electró extern, al potencial que hem escrit se li afegeix una quantitat constant $\overline{V(r) - V_n}$, que equival a la mitjana temporal de les diferències entre $V(r)$ i V_n , de manera que l'equació de Schrödinger en el seu cas serà

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_n + \overline{V(r) - V_n} - E_{extern} \right) \Psi = 0 \rightarrow \\ & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{r} + \overline{\left(-\frac{Ze^2}{r} + f(r) + \frac{Ze^2}{r} - \frac{e^2}{r} \right)} - E_{extern} \right) \Psi = 0 \rightarrow \\ & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{(Z-1)e^2}{r} + \overline{f(r) - \frac{e^2}{r}} - E_{extern} \right) \Psi = 0 \end{aligned}$$

Les solucions d'aquesta equació de Schrödinger seran, com hem vist:

$$E_{\text{intern}} = -\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \overline{V(r) - V_0} = -\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \overline{f(r) - \frac{e^2}{r_0}} \quad (\text{D.4})$$

on veiem que el terme $\frac{e^2}{r_0}$ que és problemàtic perquè conté el radi “arbitrari” r_0 , apareix dos cops en l'expressió anterior i amb signe contrari, i per tant desapareixerà.

Anàlogament, per a l'electró extern tindrem:

$$E_{\text{extern}} = -\frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + \overline{f(r) - \frac{e^2}{r}} \quad (\text{D.5})$$

Heisenberg diu que l'energia de l'àtom no pertorbat equivaldrà a la suma d'aquestes dues expressions (D.4) i (D.5), de manera que considera que els quatre primers termes d'aquesta energia constitueixen el potencial no pertorbat.

Per altra banda, sigui $u_1(r_1)$ la funció pròpia de l'electró 1 i $u_n(r_2)$ la de l'electró 2; degut a la invariància del sistema sota permutacions, sabem que tant $u_1(r_1)u_n(r_2)$ com $u_1(r_2)u_n(r_1)$ són solució de l'equació de Schrödinger corresponent al Hamiltonià que resulta de la suma de Hamiltonians que donen l'energia conjunta de 1 i 2. Podem afirmar també que una combinació lineal d'elles també ho serà. Llavors

$$U_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_1(r_1)u_n(r_2) \pm u_1(r_2)u_n(r_1)]$$

també és solució.

L'energia de pertorbació E_1 del sistema tal i com el planteja Heisenberg, serà la que es derivi del potencial de pertorbació W (calculada a partir de la teoria de pertorbacions) més l'energia de pertorbació $\frac{e^2}{r_0} + f(r) - \frac{e^2}{r_0} + f(r) - \frac{e^2}{r}$, que se li ha afegit als àtoms de tipus hidrogenoide que componen el nostre sistema. Aquesta energia E_1 serà doncs, amb tot això que hem vist fins ara:

$$E_1 = \int \int U_{\pm} W U_{\pm}^* d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{D.6})$$

on els elements infinitesimals denominats per τ contenen totes les variables, tant de tipus radial com de tipus angular, necessàries per a la integració.

Escrivim llavors l'energia total del nostre sistema de dos electrons⁵ com

⁵[Bethe et al., 1933], p. 334, eq. (14.2)

$$\begin{aligned}
E_{total} &= E_{intern} + E_{extern} + E_1 = E_{intern} + E_{extern} + \int W|U_{\pm}|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
&= -\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \int_0^\infty \left(f(r_1) - \frac{e^2}{r_0} \right) |u_1(r_1)|^2 d\tau - \frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} \\
&\quad + \int_0^\infty \left(f(r_2) - \frac{e^2}{r_2} \right) |u_n(r_2)|^2 d\tau + \int \int_0^\infty \left(\frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2) \right) U_{\pm}^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
&= -\frac{RhZ^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \int f(r_1) |u_1(r_1)|^2 d\tau - \frac{e^2}{r_0} \int |u_1(r_1)|^2 d\tau - \frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + \\
&\quad \int f(r_2) |u_n(r_2)|^2 d\tau - \int \frac{e^2}{r_2} |u_n(r_2)|^2 d\tau \int |u_1(r_1)|^2 d\tau + \int \frac{e^2}{r_{12}} |u_1(r_1)|^2 |u_n(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad \pm \int \frac{e^2}{r_{12}} u_1(r_1) u_n^*(r_1) u_1^*(r_2) u_n(r_2) d\tau_1 d\tau_2 - \int f(r_1) |u_1(r_1)|^2 d\tau - \int f(r_2) |u_n(r_2)|^2 d\tau
\end{aligned}$$

Tenint en compte els termes que s'anul·len entre sí i que, degut a l'ortonormalitat de les funcions d'ona $\int |u_{(1,2)}(r_{(1,2)})|^2 d\tau_{(1,2)} = 1$ i $\int u_{(1,2)}^*(r_{(1,2)}) u_{(1,2)}(r_{(1,2)}) d\tau_{(1,2)} = 0$, l'expressió anterior es simplifica:

$$\begin{aligned}
E_{total} &= -\frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) u_1^2(r_1) |u_n(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad \pm \int \frac{e^2}{r_{12}} u_1(r_1) u_n^*(r_1) u_1^*(r_2) u_n(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (D.7)
\end{aligned}$$

En la bibliografia habitualment trobem l'expressió anterior escrita com⁶

$$E_{total} = -\frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + J \pm K \quad (D.8)$$

Així és com en l'expressió (D.7) trobem els termes $H^1(vw, vw)$ i $H^1(vw, wv)$, als que avui dia anomenem terme directe i terme d'intercanvi, respectivament:

$$H^1(vw, vw) = \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) u_1^2(r_1) |u_n(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (D.9)$$

$$H^1(vw, wv) = \int \frac{e^2}{r_{12}} u_1(r_1) u_n^*(r_1) u_1^*(r_2) u_n(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (D.10)$$

En les expressions anteriors, $u_1^*(r_1)$ es correspon amb la funció $\psi_v(r_1)$ de la publicació de Heisenberg i $u_2^*(r_2)$ amb $\psi_w(r_2)$.

Pel que fa al càlcul per associar valors numèrics a les expressions anteriors, Heisenberg calcularà les integrals de les expressions anteriors primer sobre els angles i després sobre el radi, en les expressions que ha trobat per a les components $X_{nk}(r)$, $Y_{km}(\theta)$ i $Z_m(\phi)$.

En el cas del terme directe, per fer aquest càlcul utilitza el teorema d'addició dels harmònics esfèrics

⁶[Bethe et al., 1933], p. 334 eq. (14.5)

i a més escriu el terme $\frac{1}{r_{12}}$ com una sèrie de termes utilitzant els polinomis de Legendre, que proporcionen un desenvolupament en sèrie de potències d'aquest quocient. Pel teorema del cosinus es pot escriure que

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos(\widehat{r_1, r_2})} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2x}$$

que ens dona la clau per utilitzar els polinomis de Legendre, ja que es pot escriure el desenvolupament en sèrie següent (vàlid per a tot $r < 1$):

$$\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(x),$$

on $P_l(x)$ és conegut com a polinomi de Legendre d'ordre l .

D'aquest polinomi ens interessa la següent propietat d'ortogonalitat:

$$\int_{-1}^1 dx P_n(x) P_m(x) = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \frac{2}{2n+1} & n = m \end{cases}$$

Utilitzant tot això, Heisenberg arriba a la següent expressió

$$H^{1'}(vw, vw) = \int \int dr_1 r_1^2 dr_2 r_2^2 X_{10;Z}^2(r_1) X_{nk;Z-1}^2(r_2) \times \left(\frac{e^2}{r_{(1,2)}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \quad (\text{D.11})$$

on $r_{(1,2)}$ valdrà r_1 quan $r_1 > r_2$ i r_2 quan $r_2 > r_1$.

En el cas del càlcul del terme d'intercanvi $H^1(vw, wv)$, es pot substituir H^1 a l'expressió (6.27) per $\frac{e^2}{r_{12}}$, ja que tots els altres termes no contribuiran degut a que depenen de les coordenades de només un dels electrons i estem considerant ara transicions dels dos electrons. Heisenberg en aquest cas escriu

$$\frac{1}{4\pi} \oint \oint \frac{Y_{km}(\theta_1) Y_{km}(\theta_2) Z_m(\phi_1) Z_m(\phi_2) d\theta_1 \sin\theta_1 d\phi_1 d\theta_2 \sin\theta_2 d\phi_2}{\sqrt{1-2x[\cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)] + x^2}}$$

on x és una quantitat menor a 1.

S'ha de fer d'aquesta manera ja que no es pot calcular el denominador fent servir la llei del cosinus com ha fet en el cas anterior, per això fa servir la igualtat de trigonometria esfèrica que veiem en el denominador⁷. Per acabar de simplificar l'expressió, a més, Heisenberg diu que aquesta integral es pot reduir a la ben coneguda integral de Poisson expandida amb harmònics esfèrics⁸.

⁷L'expressió que fa servir és la llei de cosinus esfèrica per al cosinus que multiplica el factor $2x$.

⁸Cita un treball de Courant i Hilbert de 1924 - *Methoden der mathematischen Physik*, Berlin, 1924, vol. 1, p. 423.

Apèndix E

Variables acció-angle

Gran part dels desenvolupaments de Dirac es basen en la teoria de les variables acció-angle. Per això en aquest capítol annex volem fer un petit resum per explicar en què consisteix aquesta teoria i quins són els aspectes a tenir en compte per entendre els desenvolupaments de Dirac i Heisenberg en els articles estudiats.¹

Les variables acció-angle són un conjunt de coordenades canòniques útils en la resolució de sistemes hamiltonians integrables. Són una transformació canònica de tipus 2, on la funció generatriu és la funció característica de Hamilton $W(q)$, que no pas la funció principal de Hamilton, S . No és necessari resoldre W , només s'utilitza per a relacionar els dos conjunts de coordenades canòniques.

Com que el Hamiltonià no depèn del temps, el nou Hamiltonià $K(\omega, J)$ és correspon a l'anterior $H(p, q)$ expressat en termes de les noves coordenades canòniques, que són:

$$\begin{aligned}\omega &\rightarrow \text{variables d'angle en les coordenades generalitzades} \\ J &\rightarrow \text{nous moments generalitzats}\end{aligned}$$

Com a resum, el procediment general bàsic serà:

1. Calcular els nous moments generalitzats J_k .
2. Expressar el Hamiltonià original en termes d'aquestes noves variables.
3. Calcular les derivades del Hamiltonià respecte a aquests nous moments J_k per tal d'obtenir les freqüències ν_k .

Variables d'acció: moments generalitzats

Els moments generalitzats representen l'acció clàssica $S = \int L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}} dt)$ per a cada coordenada generalitzada, de manera que tenim

$$J_k \equiv \oint p_k dq_k \quad (\text{E.1})$$

on el camí d'integració ve definit per la funció d'energia constant $E = E(p_k, q_k)$.

¹Anàlisi extreta de [Duncan and Janssen, 2019]

Com que el moviment real no intervé en la integració, els moments J_k són constants del moviment, de manera que el Hamiltonià transformat K no depèn de dos coordenades generalitzades conjugades ω_k :

$$\frac{d}{dt}J_k = 0 = \frac{\partial K}{\partial \omega_k} \quad (\text{E.2})$$

on les ω_k vénen donades per l'equació habitual per a una transformació canònica de tipus 2 i tenen la forma $\omega_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}$.

El nou Hamiltonià K depèn només dels nous moments generalitzats $J \cdot K = K(J)$.

Variables d'angle: freqüències de rotació/oscil·lació

La dinàmica de les variables d'angle ve donada per les equacions de Hamilton:

$$\frac{\omega_k}{dt} = \frac{\partial K}{\partial J_k} \equiv \nu_k(J) \quad (\text{E.3})$$

ω_k és una constant del moviment, ja que hem dit que totes les J ho són.

Si la coordenada generalitzada original està subjecta a una rotació o oscil·lació de període T , la variable d'angle corresponent ω_k varia segons

$$\Delta \omega_k = \nu_k(J)T.$$

Aquestes $\nu_k(J)$ són les freqüències d'oscil·lació/rotació per a les coordenades generalitzades originals q_k .

Integrant el canvi net en una variable d'angle ω_k al llarg d'una rotació completa de les seves coordenades q_k :

$$\Delta \omega_k \equiv \oint \frac{\partial \omega_k}{\partial q_k} = \oint \frac{\partial^2 W}{\partial q_k} dq_k = \frac{d}{dJ_k} \oint p_k dq_k = \frac{d}{dJ_k} J_k = 1 \quad (\text{E.4})$$

de manera que $\nu_k(J) = \frac{1}{T}$.

Les variables d'angle $\vec{\omega}$ són un conjunt independent de coordenades generalitzades. Així, en el cas general, cada coordenada generalitzada q_k pot expressar-se com una sèrie de Fourier en tots els angles:

$$q_k = \sum_{s_1=-\infty}^{\infty} \sum_{s_2=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{s_N=-\infty}^{\infty} A_{s_1, s_2, \dots, s_N}^k e^{i2\pi s_1 \omega_1} e^{i2\pi s_2 \omega_2} \dots e^{i2\pi s_N \omega_N} \quad (\text{E.5})$$

on $A_{s_1, s_2, \dots, s_N}^k$ són els coeficients de la sèrie de Fourier.

En la majoria dels casos, no obstant, una coordenada generalitzada original, q_k , podrà expressar-se com una sèrie de Fourier en la seva pròpia variable d'angle ω_k :

$$q_k = \sum_{s_k=-\infty}^{\infty} e^{i2\pi s_k \omega_k}$$

Per últim, afegir que a vegades les freqüències de dues coordenades generalitzades diferents són iguals, és a dir, $\nu_k = \nu_l$ per a $k \neq l$. En aquests casos, es diu que el moviment és degenerat.

Apèndix F

La col·lectivitat grancanònica

En aquest apèndix, volem veure com s'obté el resultat de Bose-Einstein i el de Fermi-Dirac a partir de la col·lectivitat grancanònica amb el desenvolupament plantejat per Pauli al 1927¹. La notació que fem servir és nostra, no es reproduïen els càlculs que fa Pauli en la seva publicació.

En primer lloc, explicarem de manera molt resumida com es defineix la col·lectivitat grancanònica basant-nos majoritàriament en les explicacions que es poden trobar a [Seglar and Pérez, 2018] (p. 230-235): considerem un sistema que sigui isotèrmic, isocor i obert, de manera que tant el volum V , com la temperatura T i com el potencial químic μ es mantenen constants. En mecànica estadística un sistema com aquest es tracta amb la col·lectivitat grancanònica o macrocanònica i el potencial termodinàmic utilitzat és el gran potencial $\phi(T, V, \mu) = -p(T, V, \mu)$. L'espai mostral ve donat per $\mathfrak{N}(T, V, \mu)$, és a dir $\mathfrak{N}$ és el nombre total de caixes que constitueixen el nostre espai de fases. $\mathfrak{N}$ està composta per n_1 caixes amb una partícula, n_2 amb dos, etc. de manera que totes les caixes representen sistemes amb la mateixa temperatura, el mateix volum i el mateix potencial químic, però no estan en equilibri termodinàmic: només una de les caixes tindrà la resta dels valors d'equilibri (per exemple, en N).

Les lligadures en aquest cas seran:

$$\sum_i n_i = \mathfrak{N}(\mathfrak{T}, \mathfrak{V}, \mu), \quad N = \frac{\sum_i n_i N_i}{\mathfrak{N}(T, V, \mu)}$$

La probabilitat que un sistema contingui N_1 partícules vindrà donada per:

$$P(N_i) = \frac{n_i(N_i)}{\mathfrak{N}(T, V, \mu)} \quad (\text{E1})$$

I definim la funció de partició grancanònica² com:

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \mathfrak{N}(T, V, \mu) = \sum_i e^{\alpha N_i} \sum_j e^{\beta E_j(N_i)}$$

¹[Pauli, 1927]

²Com s'ha vingut discutint al llarg del treball, imposar l'extensivitat dels gasos implica que s'ha d'afegir una constant dependent de N al denominador quan es treballa amb la col·lectivitat canònica. Amb la col·lectivitat grancanònica això no és necessari, degut al fet que entre les variables fixades només n'hi ha una que sigui extensiva (el volum) i, per tant, l'extensivitat vindrà donada de manera trivial en la proporcionalitat amb V , que apareixerà en les equacions per a la densitat d'estats

on $\beta = \frac{1}{kT}$ i $\alpha = \frac{\mu}{kT}$. L'expressió anterior A partir d'aquí, es fàcil arribar a

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_i e^{\frac{\mu N_i}{kT}} \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (\text{F.2})$$

En el cas de Bose-Einstein, quan les partícules del nostre sistema siguin bosons, hem de sumar per a totes les configuracions possibles, no hi ha restriccions. La funció de partició vindrà donada per

$$\Xi(\mu, T, V)_{\text{Bose-Einstein}} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta(E_i - \mu)n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}} \quad (\text{F.3})$$

La probabilitat de trobar n_i partícules en l'estat d'energia E_i serà:

$$n_{i\text{Bose-Einstein}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

tenint en compte que $\ln \Xi = \ln \left(\prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}} \right) = \sum_i \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}} \right)$.

En canvi, en el cas de Fermi-Dirac, al introduir el principi d'exclusió de Pauli, s'ha de tenir en compte que cada estat energètic E_i pot estar ocupat ($n_i = 1$) o no ($n_i = 0$). En aquest cas, la funció de partició grancanònica s'escriurà com

$$\Xi(\mu, T, V)_{\text{Fermi-Dirac}} = \prod_i (1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}) \quad (\text{F.4})$$

De manera que el nombre total de partícules en aquest cas:

$$n_{i\text{Fermi-Dirac}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}$$

ja que ara $\ln \Xi = \ln \left(\prod_i (1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}) \right) = \sum_i \ln (1 + e^{-\beta(E_i - \mu)})$.

Arribem doncs al resultat que troba Pauli, que és que el nombre de partícules vindrà donat de manera general per:

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} \pm 1} \quad (\text{F.5})$$

on el signe + correspon als sistemes que es regeixen per l'estadística de Bose-Einstein i el signe - als sistemes regits per l'estadística de Fermi-Dirac.

Bibliografia

- [AHQP, 1967] AHQP (1967). *Sources for the History of Quantum Physics: an inventory and report*. Philadelphia: The American Philosophical Society. Authors: Kuhn, Thomas S., Heilbron, J.L., Forman, P. and Allen, L.
- [Amaldi, 1987] Amaldi, E. (1987). The Fermi-Dirac statistics and the statistics of the nuclei. In Doncel, M. G., Hermann, A., Michel, L., and Pais, A., editors, *Symmetries in Physics (1600-1980)*, pages 251–277. Bellaterra: Seminari d’Historia de les Ciències (Universitat Autònoma de Barcelona).
- [Bacciagaluppi and Valentini, 2009] Bacciagaluppi, G. and Valentini, A. (2009). *Quantum Theory at the crossroads: reconsidering the 1927 Solvay conference*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Bacciagaluppi et al., 2017] Bacciagaluppi, G., Crull, E., and Maroney, O. J. E. (2017). Jordan’s derivation of blackbody fluctuations. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 60:23–34.
- [Beck, 1989] Beck, A. (1989). *The collected papers of Albert Einstein, vol. 2. The Swiss years: Writings, 1900-1909*. Princeton: Princeton University Press.
- [Beller, 1999] Beller, M. (1999). *Quantum Dialogue: The making of a revolution*. Chicago: The University of Chicago Press.
- [Belloni, 1999] Belloni, L. (1999). On Fermi’s route to Fermi-Dirac statistics. *European Journal of Physics*, 15:102–109.
- [Bergia, 1987] Bergia, S. (1987). Who discovered the Bose-Einstein statistics? In Doncel, M. G., Hermann, A., Michel, L., and Pais, A., editors, *Symmetries in Physics (1600-1980)*, pages 223–250. Bellaterra: Seminari d’Historia de les Ciències (Universitat Autònoma de Barcelona).
- [Bernardini and Bonolis, 2001] Bernardini, C. and Bonolis, L. (2001). *Enrico Fermi: his work and legacy*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [Bethe et al., 1933] Bethe, H., Hund, F., and Mott, N. F. (1933). *Quantentheorie*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- [Birtwistle, 1928] Birtwistle, G. (1928). *The new quantum mechanics*. Chicago: Chicago University Press.
- [Bohr, 1913] Bohr, N. (1913). On the constitution of atoms and molecules. *Philosophical Magazine*, 26:1–25, 476–502, 857–875.

- [Boltzmann, 1877] Boltzmann, L. (1877). Über die Beziehung zwischen den zweiten Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht". *Wiener Berichte*, 76:373–435. Reimprès a [Boltzmann, 1968], vol. 2, 164–223.
- [Boltzmann, 1968] Boltzmann, L. (1968). *Wissenschaftliche Abhandlungen*. New York: Chelsea. 3 vols.
- [Born, 1923] Born, M. (1923). *Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter)*. Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften. Vol. I, Leipzig: Teubner.
- [Born, 1926] Born, M. (1926). Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. *Zeitschrift für Physik*, 38:803–827.
- [Born et al., 1926] Born, M., Heisenberg, W., and Jordan, P (1926). Zur Quantenmechanik. II. *Zeitschrift für Physik*, 35:557–615.
- [Born and Jordan, 1925] Born, M. and Jordan, P (1925). Zur Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 34:858–888.
- [Bose, 1924] Bose, S. N. (1924). Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. *Zeitschrift für Physik*, 26:178–181. Versió en anglès: [Theimer and Ram, 1976].
- [Brody, 1921] Brody, E. (1921). Zur theoretischen Bestimmung der chemischen Konstante einatomiger Gase. *Zeitschrift für Physik*, 6:79–83.
- [Brush, 1976] Brush, S. G. (1976). *The kind of motion we call heat*. New York: North Holland. 2 vol.
- [Brush, 2003] Brush, S. G. (2003). *The kinetic theory of gases. An anthology of classic papers with historical commentary*. London: Imperial College Press.
- [Bruzaniti, 2010] Bruzaniti, G. (2010). *Enrico Fermi. The Obedient genius*. Springer Biographies. Traduït per Ugo Bruzzo.
- [Camilleri, 2009] Camilleri, K. (2009). *Heisenberg and the interpretation of quantum mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Carson, 1996] Carson, C. (1996). The peculiar notion of Exchange Forces I: Origins in Quantum Mechanics, 1926-1928. *Studies in History and Philosophy of Science*, 27:23–45.
- [Cassidy, 1992] Cassidy, D. C. (1992). *Uncertainty: The Life and Science of Werner Heisenberg*. W. H. Freeman and Company, New York.
- [Compton, 1924] Compton, A. H. (1924). X-ray and other studies. *Journal of the Franklin Institute*, 192:145.
- [Darrigol, 1992] Darrigol, O. (1992). *From c-numbers to q-numbers: the classical analogy in the history of quantum theory*. Berkeley: University of California Press.
- [De Broglie, 1925] De Broglie, L. (1925). Recherches sur la théorie des Quanta. *Annales de Physique*, 10:22.

- [De Gregorio and Sebastiani, 2010] De Gregorio, A. and Sebastiani, F. (2010). Enrico Fermi and the old quantum physics. *Quaderni di Storia della Fisica*, 16:81–101.
- [Delbrück, 1980] Delbrück, M. (1980). Was Bose-Einstein statistics arrived at by serendipity? *Journal of Chemical Education*, 7:467–470.
- [Desalvo, 1992] Desalvo, A. (1992). From the chemical constant to quantum statistics: a thermodynamic route to quantum mechanics. *Physis*, 29:465–537.
- [Dirac, 1925] Dirac, P. (1925). The fundamental equations of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society*, 109:642–653.
- [Dirac, 1926a] Dirac, P. (1926a). On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society*, 112:661–677.
- [Dirac, 1926b] Dirac, P. (1926b). Quantum mechanics and a preliminary investigation of the hydrogen atom. *Proceedings of the Royal Society*, 110:561–579.
- [Dirac, 1927] Dirac, P. (1927). The physical interpretation of the quantum dynamics. *Proceedings of the Royal Society*, 113:621–641.
- [Duncan and Janssen, 2008] Duncan, A. and Janssen, M. (2008). Pascual Jordan's resolution of the conundrum of the wave-particle duality of light. *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 39:634–666.
- [Duncan and Janssen, 2019] Duncan, A. and Janssen, M. (2019). *Constructing quantum mechanics. Volume one: The Scaffold: 1900-1923*. Oxford: Oxford University Press.
- [Duncan and Janssen, 2023] Duncan, A. and Janssen, M. (2023). *Constructing quantum mechanics. Volume two: The Arch 1923-1927*. Oxford: Oxford University Press.
- [Ehrenfest and Trkal, 1920] Ehrenfest, P. and Trkal, V. (1920). Deduction of the dissociation equilibrium from the theory of quanta and a calculation of the chemical constant based on this. *Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Section of sciences. Proceedings*, 23:162–183.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132–148. Reimprès a [Stachel, 1989], 149-169. Versió en anglès a [Beck, 1989], 86-103.
- [Einstein, 1907] Einstein, A. (1907). Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, 22, S:180–190.
- [Einstein, 1909a] Einstein, A. (1909a). Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. *Physikalische Zeitschrift*, 10:185–193.
- [Einstein, 1909b] Einstein, A. (1909b). Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 10:817–825. S'inclou la discussió a les pàgines 825-826. Reimprès a [Stachel, 1989], 563-583. Versió en anglès a [Beck, 1989], 379-394.
- [Einstein, 1924] Einstein, A. (1924). Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte*, pages 261–267. Versió en anglès a [Kormos Buchwald et al., 2015], 371-383.

- [Einstein, 1925a] Einstein, A. (1925a). Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte*, pages 3–14. Versió en anglès a [Kormos Buchwald et al., 2015], 276-283.
- [Einstein, 1925b] Einstein, A. (1925b). Zur Quantentheorie des idealen Gases. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte*, pages 18–25. Versió en anglès a [Kormos Buchwald et al., 2015], 418-425.
- [Fermi, 1923a] Fermi, E. (1923a). Beweis dass ein mechanisches Normalsystem im allgemeinen quasi-ergodisch ist. *Zeitschrift für Physik*, 24:161–165. Reimprès a [Fermi, 1965], 87.
- [Fermi, 1923b] Fermi, E. (1923b). Il principio della adiabatiche ed i sistemi che non ammettono coordinate angolari. *Nuovo Cimento*, 25:171–175. Reimprès a [Fermi, 1965], 88-91.
- [Fermi, 1923c] Fermi, E. (1923c). Sopra la teoria di Stern della costante assoluta dell'entropia di un gas perfetto monoatomico. *Rendiconti Lincei*, 32:395–398. Reimprès a [Fermi, 1965], 114–117.
- [Fermi, 1924a] Fermi, E. (1924a). Considerazioni sulla quantizzazione dei sistemi che contengono degli elementi identici. *Nuovo Cimento*, I:145–152. Reimprès a [Fermi, 1965], 124-129.
- [Fermi, 1924b] Fermi, E. (1924b). Sulla probabilità degli stati quantici. *Rendiconti Lincei*, 32:493–495. Reimprès a [Fermi, 1965], 118-121.
- [Fermi, 1924c] Fermi, E. (1924c). Sull'equilibrio termico di ionizzazione. *Nuovo Cimento*, I:153–158. Reimprès a [Fermi, 1965], 130-133.
- [Fermi, 1926a] Fermi, E. (1926a). Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rendiconti Lincei*, 3:145–149. Reimprès a [Fermi, 1965], 181-184.
- [Fermi, 1926b] Fermi, E. (1926b). Zur Quantelung des Idealen Einatomigen Gases. *Zeitschrift für Physik*, 36:902–912. Reimprès a [Fermi, 1965], 124-129. Versió en anglès a [Zanoni, 1926].
- [Fermi, 1927] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rendiconti Lincei*, 6:602–607.
- [Fermi, 1928] Fermi, E. (1928). Sulla deduzione statistica di alcune proprietà dell'atomo. Applicazione alla teoria del sistema periodico degli elementi. *Rendiconti Lincei*, 7:342–346. Reimprès a [Fermi, 1965], 283-286.
- [Fermi, 1965] Fermi, E. (1962-1965). *Note e memorie: Collected papers. Vol. I*. Roma: Accademia Nazionale dei Lincei, University of Chicago Press.
- [Fermi, 1995] Fermi, L. (1995). *Atoms in the family: My life with Enrico Fermi*. Chicago: University of Chicago Press.
- [Fowler, 1926a] Fowler, R. H. (1926a). General forms of statistical mechanics with special reference to the requirements of the new quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society A*, 113:432–449.
- [Fowler, 1926b] Fowler, R. H. (1926b). On dense matter. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 87:114–122.

- [Gibbs, 1960] Gibbs, J. (1960). *Elementary principles in statistical mechanics*. New York: Dover. Originally published in 1902.
- [Gimeno et al., 2024] Gimeno, G., Xipell, M., Ibáñez, J., and Pérez, E. (2024). Blurred orbits: Heisenberg's 1926 helium atom. *The European Physical Journal H*. En preparació.
- [Goudsmit, 1972] Goudsmit, S. A. (1972). Guess work: The discovery of the electron spin. *Delta*, 15:77–90.
- [Grimus, 2013] Grimus, W. (2013). 100th anniversary of the Sackur-Tetrode equation. *Annalen der Physik*, (525):A32–A35.
- [Heisenberg, 1925a] Heisenberg, W. (1925a). Über quantentheoretische Kinematik und Mechanik. *Mathematische Annalen*, 95:683–705.
- [Heisenberg, 1925b] Heisenberg, W. (1925b). Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik*, 33:879–893. Reimprès a [Heisenberg, 1985], 382–396. Versió en anglès a [Van der Waerden, 1967], 261–276.
- [Heisenberg, 1926a] Heisenberg, W. (1926a). Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 38:411–426.
- [Heisenberg, 1926b] Heisenberg, W. (1926b). Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 40:501–506.
- [Heisenberg, 1926c] Heisenberg, W. (1926c). Über die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen. *Zeitschrift für Physik*, 39:499–518. Traducció de J. B. Sykes a [Hindmarsh, 1967], 219–242.
- [Heisenberg, 1927a] Heisenberg, W. (1927a). Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. II. *Zeitschrift für Physik*, 41:239–267.
- [Heisenberg, 1927b] Heisenberg, W. (1927b). Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik*, 43:172–198.
- [Heisenberg, 1972] Heisenberg, W. (1972). *Physics and Beyond: Encounters and Conversations*. Berlin: Springer-Verlag. Forma part de “World Perspectives Series, Vol. 42”.
- [Heisenberg, 1985] Heisenberg, W. (1985). *Gesammelte werke (collected works). Series A/Part I: Wissenschaftliche originalarbeiten (Original scientific papers)*. Berlin: Springer-Verlag.
- [Heisenberg and Jordan, 1926] Heisenberg, W. and Jordan, P. (1926). Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte. *Zeitschrift für Physik*, 37:263–277. Traducció de D. H. Delphenich.
- [Hermann et al., 1979] Hermann, A. et al. (1979). *Wolfgang Pauli. Scientific correspondence with Bohr, Einstein and Heisenberg A.O.* Berlin: Springer-Verlag. Volume I, 1919–1929.
- [Hindmarsh, 1967] Hindmarsh, W. R. (1967). *Atomic spectra*. Oxford: Pergamon Press.
- [Hoddeson et al., 1992] Hoddeson, L., Baym, G., and Eckert, M. (1992). The development of the quantum mechanical electron theory of metals, 1926–1933. In Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J., and Weart, S., editors, *Out of the Crystal Maze. Chapters of the History of Solid-State Physics*, pages 88–181. Norman: University of Oklahoma Press.

- [Jordan, 1927] Jordan, P. (1927). Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 40:809–838.
- [Klein, 1959] Klein, M. J. (1959). *Paul Ehrenfest. Collected scientific papers (with an introduction by H.B.G. Casimir)*. Amsterdam: North-Holland.
- [Klein, 1973] Klein, M. J. (1973). The development of Boltzmann's statistical ideas. *Acta Physica Austriaca*, Suppl. X:53–106.
- [Kormos Buchwald et al., 2015] Kormos Buchwald, D., Illy, J., Rosenkranz, Z., Sauer, T., and Moses, O. (2015). *The collected papers of Albert Einstein. Volume 14: The Berlin years: Writings and correspondence, April 1923-May 1925 (English Translation Supplement)*. Princeton: Princeton University Press.
- [Kragh, 1990] Kragh, H. (1990). *Dirac. A scientific biography*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Kramers, 1937] Kramers, H. A. (1937). Didaktisches zur Verwendung der grand Ensembles in der Statistik. *Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Section of sciences. Proceedings*, 41:10–24.
- [Landau, 1927] Landau, L. (1927). Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 45:430–441.
- [Lorentz, 1917] Lorentz, H. A. (1917). Some remarks on the theory of monatomic gases. *Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Section of sciences. Proceedings*, 19 I:737–751.
- [Massimi, 2005] Massimi, M. (2005). *Pauli's Exclusion Principle*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Mehra and Rechenberg, 1982a] Mehra, J. and Rechenberg, H. (1982a). *The historical development of quantum theory. Vol. 1 in 2 parts. The quantum theory of Planck, Einstein and Sommerfeld: its foundation and the rise of its difficulties 1900-1925*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.
- [Mehra and Rechenberg, 1982b] Mehra, J. and Rechenberg, H. (1982b). *The historical development of quantum theory. Vol. 2. The discovery of quantum mechanics 1925*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.
- [Mehra and Rechenberg, 1982c] Mehra, J. and Rechenberg, H. (1982c). *The historical development of quantum theory. Vol. 3. The formulation of matrix mechanics and its modification, 1925-1926*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.
- [Mehra and Rechenberg, 1984] Mehra, J. and Rechenberg, H. (1984). *The historical development of quantum theory. Vol. 4, Part 1: The fundamental equations of quantum mechanics 1925-1926*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.
- [Mehra and Rechenberg, 1987] Mehra, J. and Rechenberg, H. (1987). *The historical development of quantum theory. Vol. 5, Part 2: The creation of wave mechanics; early response and applications 1925-1926*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.

- [Mehra and Rechenberg, 2001] Mehra, J. and Rechenberg, H. (2000-2001). *The historical development of quantum theory. Vol. 6. The completion of quantum mechanics 1926-1941. Part 1. The probability interpretation and the statistical transformation theory, the physical interpretation, and the empirical and mathematical foundations of quantum mechanics 1926-1932*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag.
- [Monaldi, 2009] Monaldi, D. (2009). A note on the prehistory of indistinguishable particles. *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 40:383–394.
- [Monaldi, 2013] Monaldi, D. (2013). Chapter 5: Early interactions of quantum statistics and quantum mechanics. In Katzir, S., Lehner, C., and Renn, J., editors, *Traditions and transformations in the history of quantum physics: third international conference on the history of quantum physics*, pages 125–147. Berlin. Versió online disponible a: <http://edition-open-access.de/proceedings/5/>.
- [Monaldi, 2019] Monaldi, D. (2019). The statistical style of reasoning and the invention of Bose-Einstein statistics. *Berichte zur Wissenschaftsgeschichte*, 42:307–337.
- [Navarro, 2013] Navarro, J. (2013). Chapter 9: Teaching quantum physics in Cambridge: George Birtwistle and his two textbooks. In Badino, M. and Navarro, J., editors, *Research and pedagogy: a history of quantum physics through its textbooks*, pages 231–247. Berlin: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.
- [Navarro, 2020] Navarro, L. (2020). *El desconocido Albert Einstein*. Barcelona: Tusquets.
- [Navarro and Pérez, 2002] Navarro, L. and Pérez, E. (2002). Principio de Boltzmann y primeras ideas cuánticas de Einstein. *Dynamis: Acta Hispanica ad Medicinae Scientiarumque. Historiam Illustrandam*, 22:377–410.
- [Paños and Pérez, 2015] Paños, F. J. and Pérez, E. (2015). Sackur-Tetrode equation in the lab. *European Journal of Physics*, 36:055033.
- [Pais, 1982] Pais, A. (1982). *‘Subtle is the lord ...’ The science and the life of Albert Einstein*. Oxford: Oxford University Press.
- [Pais et al., 1998] Pais, A., Jacob, M., Olive, D. I., and Atiyah, M. F. (1998). *Paul Dirac: the man and his work*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Pathria, 1972] Pathria, R. K. (1972). *Statistical mechanics*. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd.
- [Pauli, 1925] Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik*, 31:765–783.
- [Pauli, 1926] Pauli, W. (1926). Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 36:336–363.
- [Pauli, 1927] Pauli, W. (1927). Über Gasenartung und Paramagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 41:81–102.
- [Pauli, 1940] Pauli, W. (1940). The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 58:716–722. Reimprès a [Pauli, 1964], vol. 2, 911-917.
- [Pauli, 1964] Pauli, W. (1964). *Collected scientific papers*. New York: Interscience. 2 vols.

- [Pérez and Ibáñez, 2022] Pérez, E. and Ibáñez, J. (2022). Indistinguishable elements in the origins of quantum statistics. The case of Fermi-Dirac statistics. *The European Physical Journal H*, 47(1):1.
- [Pérez and Sauer, 2010] Pérez, E. and Sauer, T. (2010). Einstein's quantum theory of the monatomic ideal gas: non-statistical arguments for a new statistics. *Archive for History of Exact Sciences*, 64:561–612.
- [Planck, 1900a] Planck, M. (1900a). Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen*, 2:237–245. Traducció en anglès a [Ter Haar, 1967], 82–90.
- [Planck, 1900b] Planck, M. (1900b). Über eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen*, 2:202–204. Traducció en anglès a [Ter Haar, 1967], 79–81.
- [Planck, 1916] Planck, M. (1916). Über die Absolute Entropie einatomiger Körper. *Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften (Berlin). Physikalisch-mathematische Klasse*, pages 653–667.
- [Planck, 1922] Planck, M. (1922). Absolute Entropie und chemische Konstante. *Annalen der Physik*, 66:365.
- [Planck, 1925] Planck, M. (1925). Zur Frage der Quantelung einatomiger Gase. *Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften (Berlin). Physikalisch-mathematische Klasse*, 23:49–57.
- [Pontecorvo, 1993] Pontecorvo, B. (1993). *Enrico Fermi. Recordi di allievi e amici*. Pordenone: Studio Tesi. Italian Edition.
- [Sackur, 1911] Sackur, O. (1911). Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme. *Annalen der Physik*, 36:958–980.
- [Sackur, 1913] Sackur, O. (1913). Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums. *Annalen der Physik*, 40:67–86.
- [Saha, 1921] Saha, M. N. (1921). The atomic radius and the ionisation potential. *Nature*, 107:682–683.
- [Sánchez Ron, 2001] Sánchez Ron, J. M. (2001). *Historia de la física cuántica I. El período fundacional 1880-1926*. Barcelona: Crítica.
- [Schrödinger, 1925] Schrödinger, E. (1925). Bemerkungen über die statistische Entropiedefinition beim idealen Gas. *Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften (Berlin). Physikalisch-mathematische Klasse*, pages 434–441.
- [Schrödinger, 1926a] Schrödinger, E. (1926a). Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. *Naturwissenschaften*, 14:664–666.
- [Schrödinger, 1926b] Schrödinger, E. (1926b). Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien). *Annalen der Physik*, 80:437–490. Reimprès a [Schrödinger, 1928], 102–155.
- [Schrödinger, 1926c] Schrödinger, E. (1926c). Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). *Annalen der Physik*, 79:361–376. Reimprès a [Schrödinger, 1928], 1–40.

- [Schrödinger, 1926d] Schrödinger, E. (1926d). Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung). *Annalen der Physik*, 79:489–527. Reimprès a [Schrödinger, 1928], 62-101.
- [Schrödinger, 1926e] Schrödinger, E. (1926e). Zur Einsteinschen Gastheorie. *Physikalische Zeitschrift*, 27:95–101.
- [Schrödinger, 1926f] Schrödinger, E. (1926f). Über das Verhältnis der Heisenberg Born Jordanischen Quantenmechanik zu der meinen. *Annalen der Physik*, 79:734. Reimprès (i traduït a l'anglès) a [Schrödinger, 1928], 45.
- [Schrödinger, 1928] Schrödinger, E. (1928). *Collected Papers on Wave Mechanics*. Blackie and Son limited. Traduït de la segona edició en alemany.
- [Schucking, 1999] Schucking, E. L. (1999). Jordan, Pauli, Politics, Brecht, and a Variable Gravitational Constant. *Physics Today*, 52:27–31.
- [Sebastiani and Cordella, 1999] Sebastiani, F. and Cordella, F. (1999). La corrispondenza Persico-Fermi (1922-1926). *Giornale di fisica*, XL:143–165. Versió online disponible a: <http://www.fondazionegalileogalilei.it/archivio>.
- [Sebastiani and Cordella, 2000] Sebastiani, F. and Cordella, F. (2000). Sull percorso di Fermi verso la statistica quantica. *Il Nuovo Saggiatore*, 16:11–23.
- [Sebastiani and Cordella, 2001] Sebastiani, F. and Cordella, F. (2001). Fermi towards quantum statistics (1923-1925). In *Proceedings of the International Conference - Enrico Fermi and the Universe of Physics*, pages 71–96. Roma: Accademia Nazionale dei Lincei - Istituto Nazionale di Fisica Nucleare.
- [Seglar and Pérez, 2014] Seglar, P. and Pérez, E. (2014). Classical limit of the canonical partition function. *European Journal of Physics*, 35(015004).
- [Seglar and Pérez, 2018] Seglar, P. and Pérez, E. (2018). *Física estadística. De estados y partículas: una mirada nueva a viejas controversias*. Barcelona: Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona.
- [Segré, 1970] Segré, E. (1970). *Fermi, the physicist*. Chicago: The University of Chicago Press.
- [Solvay, 1928] Solvay, I. (1928). *Electrons et photons. Rapports et discussions du cinquième conseil de physique tenu a Bruxelles du 24 au 29 octobre 1927*. Paris: Gauthier-Villars. Commission Administrative de l'Institut International de Physique Solvay.
- [Sommerfeld, 1927] Sommerfeld, A. (1927). Zur Elektronentheorie der Metalle. *Naturwissenschaften*, 15:825–832.
- [Sommerfeld, 1928a] Sommerfeld, A. (1928a). Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. *Zeitschrift für Physik*, 47:1–32, 43–60.
- [Sommerfeld, 1928b] Sommerfeld, A. (1928b). Zur Elektronentheorie der Metalle und des Volta-Effektes nach der Fermischen Statistik. In [Zanichelli, 1928], 449-473.
- [Stachel, 1989] Stachel, J., editor (1989). *The collected papers of Albert Einstein. Vol. 2. The Swiss years: Writings, 1900–1909*. Princeton, N.J.: Princeton University Press.

- [Stern, 1913] Stern, O. (1913). Zur kinetischen Theorie des Dampfdrucks einatomiger fester Stoffe und über die Entropiekonstante einatomiger Gase. *Physikalische Zeitschrift*, 14:629–632.
- [Stoner, 1924] Stoner, E. C. (1924). The distribution of electrons among atomic levels. *Philosophical Magazine*, 48:719–736.
- [Ter Haar, 1967] Ter Haar, D. (1967). *The old quantum theory*. Oxford: Pergamon Press.
- [Tetrode, 1912] Tetrode, H. (1912). Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum. *Annalen der Physik*, 38:434–442.
- [Tetrode, 1915] Tetrode, H. (1915). Theoretical determination of the entropy constant of gases and liquids. *Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Section of sciences. Proceedings*, 17 III:1167–1184.
- [Theimer and Ram, 1976] Theimer, O. and Ram, B. (1976). Planck's law and the light quanta hypothesis. *American Journal of Physics*, 44:1056–1057.
- [Thomas, 1926] Thomas, L. H. (1926). The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23:542–548.
- [Tipler and Mosca, 2008] Tipler, P. and Mosca, G., editors (2008). *Physics for scientists and engineers (6th ed.* New York: W. H. Freeman and Company.
- [Uhlenbeck and Goudsmit, 1925] Uhlenbeck, G. E. and Goudsmit, S. A. (1925). Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. *Naturwissenschaften*, 13:953.
- [Unsöld, 1925] Unsöld, A. (1925). Beiträge zur Quantenmechanik der Atome. *Annalen der Physik*, 82:355–393.
- [Van der Waerden, 1967] Van der Waerden, B. (1967). *Sources of quantum mechanics*. Amsterdam: North-Holland.
- [Von Neumann, 1932] Von Neumann, J. (1932). *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*. Berlin: Springer.
- [Whitaker, 1996] Whitaker, A. (1996). *Einstein, Bohr and the quantum dilemma*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Wigner, 1927a] Wigner, E. (1927a). Über nicht-kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. I. *Zeitschrift für Physik*, 40:492–500.
- [Wigner, 1927b] Wigner, E. (1927b). Über nicht-kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. II. *Zeitschrift für Physik*, 40:883–892.
- [Zanichelli, 1928] Zanichelli, N. (1928). *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici. 11-20 settembre 1927. Como-Pavia-Roma*. Pubblicati a cura del comitato. Editore: Adempiti i Doveri. Volume Secondo.
- [Zanoni, 1926] Zanoni, A. (1926). On quantizing an ideal monatomic gas. *Rendiconti Lincei*, 145:1–9.