

Figura 1: Il fisico tedesco Karl Ernst Ludwig Marx Planck, detto Max

Appunti del corso di
Introduzione alla Fisica Moderna
Parte II: LA QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA

Prof. Michele Nardone - Universita' dell'Aquila

24 Marzo 2016

Indice

1	Elementi di meccanica statistica	3
1.1	La teoria di Maxwell	4
1.2	La distribuzione di Boltzmann	9
1.3	Probabilita' ed entropia	14
1.4	Energia media ed equipartizione	15
2	Teoria classica dei calori specifici	17
2.1	Sistemi gassosi	17
2.2	Cristalli armonici	22
3	L'energia radiante e il <i>corpo nero</i>	25
3.1	La radiazione termica: comportamento qualitativo	25
3.2	Radiazione di cavit� e termodinamica	29
3.3	Densita' di energia in cavit�: la formula di Planck	33
3.4	Cosa e' realmente quantizzato?	42
4	La quantizzazione degli oscillatori meccanici	45
4.1	Il congelamento dei gradi di liberta'	45
4.2	Il solido di Einstein	50
4.3	L'energia di punto zero	54
5	La quantizzazione della radiazione e.m.	57
5.1	L'effetto fotoelettrico	57
5.2	La radiazione di corpo nero e i fotoni	67
6	Lo scattering Compton	71
6.1	La quantita' di moto della radiazione	72
6.2	La previsione di Einstein	73
6.3	L'esperimento di Compton	77
6.4	Il gas di Fotoni e il corpo nero	80

7	APPENDICI ALLA PARTE II	83
7.1	Meccanica statistica	83
7.1.1	Cambio di variabile	83
7.1.2	La dimostrazione di Maxwell	84
7.1.3	La pressione del gas perfetto	84
7.1.4	La dimostrazione di Boltzmann	85
7.1.5	Appendice mancante	94
7.1.6	Il paradosso di Gibbs	94
7.1.7	Le statistiche quantistiche	97
7.2	Calori specifici e applicazioni	98
7.2.1	L'oscillatore nello spazio delle fasi	98
7.2.2	I modi normali di vibrazione	100
7.2.3	Equazione barometrica	102
7.3	Le leggi del corpo nero	103
7.3.1	Spettro della radiazione: trasmissione assorbimento e riflessione	103
7.3.2	Potere emissivo e densita' di energia	106
7.3.3	La legge di Stefan-Boltzmann	107
7.3.4	Le leggi di Wien	110
7.3.5	La derivazione di Planck (1901)	111
7.3.6	I modi in cavita'	113
7.3.7	La derivazione di Einstein (1909)	116
7.3.8	Le leggi termodinamiche del corpo nero dalla formula di Planck	118
7.3.9	Breve cronologia del corpo nero	119
7.4	Congelamento dei gradi di liberta'	120
7.4.1	Il modello di Debye e l'andamento T^3 nei cristalli	120
7.5	L'elettrone e l'effetto fotoelettrico	126
7.5.1	Raggi catodici e l'elettrone	126
7.5.2	Spettroscopia di massa per l'elettrone	127
7.5.3	La carica dell'elettrone	129
7.5.4	Protostoria dell'effetto fotoelettrico	131
7.5.5	La camera a nebbia di Wilson e la camera a bolle	132
7.5.6	Unita' di misura per l'energia	133
7.6	Scattering	136
7.6.1	La scoperta dei raggi X	136
7.6.2	Allargamento Doppler e scattering Compton da elettrone in moto	137
7.6.3	Elementi di Cristallografia	142

Parte II

La quantizzazione dell'energia

In questa seconda parte verranno presentati i risultati dei primi esperimenti che hanno messo in evidenza la necessita' di introdurre un concetto assolutamente nuovo ossia la **discretizzazione o quantizzazione** di diverse grandezze fisiche che fino ad allora erano state trattate come grandezze continue. In particolare si vedra' come, se si vogliono capire gli **spettri continui di emissione di radiazione elettromagnetica** di corpi portati alla temperatura T (spettri detti di **corpo nero**), l'energia trasportata dalla radiazione elettromagnetica dovra' assumere valori **quantizzati** in ragione della frequenza della radiazione stessa. Si vedra' poi come questa stessa quantizzazione dell'energia potra' essere applicata a semplici sistemi meccanici microscopici per tenere conto dell' andamento in temperatura dei loro **calori specifici**.

Le due quantizzazioni (della radiazione elettromagnetica e degli oscillatori meccanici) sono, da un punto di vista storico, piuttosto intrecciate e richiedono entrambe la conoscenza di alcuni elementi di meccanica statistica. Cominceremo quindi col presentare, in forma semplificata, i risultati fondamentali di meccanica statistica che consentono di descrivere la funzione di distribuzione dell'energia di Boltzmann, il **teorema dell'equipartizione dell'energia** e quindi arrivare alle previsioni classiche per i **calori specifici** dei gas molecolari e dei solidi. Si vedra' in particolare come queste previsioni, pur presentando in alcuni casi un sorprendente accordo con i dati sperimentali, sono, per diversi aspetti, contraddittorie.

Si presenteranno quindi i risultati sperimentali sullo spettro della radiazione di **corpo nero** (cioe' di un corpo perfettamente assorbente in equilibrio con la radiazione elettromagnetica), si discuterà il superamento della crisi dovuta alla *catstrofe ultravioletta*, prevista dalla meccanica statistica classica, e si illustrerà come si e' arrivati all'ipotesi di Planck che per primo introdusse la quantizzazione dell'energia attribuendola ad (imprecisati) radiatori costituenti le pareti del corpo nero.

Illustreremo quindi come Einstein spostò il problema della quantizzazione dai fantomatici radiatori di Planck alla radiazione stessa arrivando (gia' nel 1905) ad ipotizzarne la quantizzazione interpretando in modo alternativo diverse fatti sperimentali non capiti dalla fisica classica; tra questi discuteremo qui in particolare le caratteristiche dell'**effetto fotoelettrico** che, con l'ipotesi di Einstein trovo' finalmente una spiegazione soddisfacente. Vedremo come questa stessa idea fu applicata anche dallo stesso Einstein al problema del **corpo nero**, dimostrando che un calcolo dell'energia media della radiazione presente in cavitá a ciascuna frequenza forniva in effetti la stessa formula ricavata da Planck.

Verra' anche illustrato come, applicando lo stesso calcolo dell'energia media anche ad oscillatori meccanici, si riescano a risolvere le contraddizioni incontrate dall'utilizzo del principio classico di equipartizione dell'energia al calcolo dei contributi vibrazionali ai calori specifici di gas molecolari e di solidi. Vedremo che questo principio andra' profondamente rivisto introducendo il concetto di **gradi di liberta' termicamente congelati**.

La quantizzazione dell'energia radiante e la sua descrizione in termini di vere e proprie particelle, battezzate poi **fotoni**, trovera' infine una brillante conferma nei risultati di un'altro esperimento fondamentale che discuteremo in dettaglio: lo **scattering Compton**, ovvero la diffusione di raggi X da parte di elettroni. Accenneremo anche brevemente a come, per descrivere le proprieta' statistiche di queste strane particelle, non si possa pero' piu' usare la statistica di Boltzmann ma verra' richiesto lo sviluppo di nuove statistiche quantistiche.

Capitolo 1

Elementi di meccanica statistica

Quella che oggi chiamiamo **meccanica statistica** (anche se sarebbe piu' appropriato chiamarla *meccanica probabilistica*) nasce nel 1738, ad opera del fisico-matematico Svizzero **Daniel Bernoulli** che getto le basi della teoria cinetica dei gas: ovvero l'idea, ancora oggi accettata, che la pressione e' il risultato delle collisioni delle molecole sulle pareti del recipiente e che quello che percepiamo come calore non e' altro che l'energia cinetica del loro moto caotico.

Nel 1859 il fisico scozzese **James Clerk Maxwell** formulo' la prima legge statistica della fisica calcolando la funzione di distribuzione delle velocita' delle molecole di un gas. Cinque anni piu' tardi nel 1864, **Ludwig Boltzmann**, un giovane studente Viennese, imbattutosi negli scritti di Maxwell ne rimase tanto folgorato da dedicare l'intera vita all'argomento: un lungo lavoro iniziato nel 1870 che culminò nelle *Lectures on Gas Theory* del 1896 e che copre argomenti di meccanica statistica sia all'equilibrio che fuori dall'equilibrio termodinamico. Boltzmann introdusse un modo nuovo e rivoluzionario per trovare la funzione di distribuzione dell'energia per un insieme arbitrariamente complesso di sistemi identici debolmente interagenti che si basava su ipotesi probabilistiche molto generali e sulla conta del numero di modi di realizzare uno stato macroscopico (molteplicita'). Individuo' anche la connessione tra le proprieta' macroscopiche (termodinamiche) e microscopiche in particolare il legame tra l'entropia e la molteplicita' di uno stato.

Il termine meccanica statistica fu coniato nel 1902 dal fisico-matematico Americano **J. Willard Gibbs** che estese il formalismo sviluppato da Boltzmann, valido sostanzialmente per i sistemi gassosi, a tutti i sistemi meccanici classici introducendo un approccio talmente generale che fu poi possibile applicarlo con pochissime modifiche anche ai sistemi quantistici.

In questo capitolo rivedremo brevemente la teoria di Maxwell e accenneremo alla derivazione data da Boltzmann della funzione di distribuzione dell'energia e come questa possa essere usata per ricavare il teorema di equipartizione dell'energia usato per interpretare i calori specifici di sistemi gassosi e solidi.

1.1 La teoria di Maxwell

Indichiamo con $\phi(\mathbf{v})$ la **funzione di distribuzione** della velocita' per un gas perfetto, ossia quella funzione delle tre componenti cartesiane v_x, v_y, v_z del vettore \mathbf{v} tale che

$$\phi(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (1.1)$$

rappresenta la probabilita' che una qualsiasi particella del gas, dovunque si trovi, abbia velocita' con componenti cartesiane comprese tra v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$ e v_z e $v_z + dv_z$. La $\phi(\mathbf{v})$ e' quindi una **densita' di probabilita'** normalizzata, tale cioe' che

$$\int \phi(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \phi(\mathbf{v}) = 1 \quad (1.2)$$

Nel 1866 **James Clerk Maxwell** derivo' per la prima volta la forma della funzione di distribuzione $\phi(\mathbf{v})$ (densita' di probabilita') delle velocita' possedute dalle particelle di un gas **all'equilibrio** assumendo due ipotesi fondamentali

1. l'ipotesi (vera, ma non ovvia a priori) che ogni componente cartesiana di \mathbf{v} fosse **statisticamente indipendente** dalle altre
2. l'ipotesi che il comportamento delle particelle fosse **isotropo**.

La stessa distribuzione fu' ricavata indipendentemente pochi anni piu' tardi (1872) da **Ludwig Boltzmann**, con meno ipotesi e su basi piu' solide, come applicazione particolare della piu' generale funzione di distribuzione $f(E)$ dell'energia posseduta da ciascun micro-sistema costituente un sistema **all'equilibrio** composto da un gran numero di microsistemi identici (nella fattispecie atomi o molecole).

Maxwell dette diverse dimostrazioni per la derivazione della forma analitica della $\phi(\mathbf{v})$ di un gas perfetto, la prima e piu' intuitiva e' riportata qui di seguito.

Partendo dall'ipotesi (1) di **scorrelazione** delle componenti cartesiane della velocita', in base al teorema di composizione delle **probabilita' per eventi indipendenti**, si potra' affermare che

$$\phi(\mathbf{v}) \equiv \phi(v_x, v_y, v_z) = f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z)$$

Se a questo aggiungiamo l'ipotesi (2) di **isotropia** potremo affermare che:

- le funzioni $\phi(\mathbf{v})$ e $f_a(v_a)$ possono dipendere solo dal modulo (o dal quadrato) degli argomenti

- la forma delle singole funzioni $f_a(v_a)$ e' uguale per tutte e tre le componenti ossia

$$f_\alpha(v_\alpha) = f(v_\alpha) = f(v_\alpha^2)$$

per cui potremo scrivere

$$\phi(\mathbf{v}) \equiv \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

L'unica funzione che soddisfa questa relazione (riportiamo la dimostrazione in App. 7.1.2) e' la **funzione esponenziale** per cui dovra' essere

$$f(v_\alpha) = A \exp(Bv_\alpha^2)$$

ovvero

$$\phi(\mathbf{v}) = A^3 \exp[B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] \quad (1.3)$$

Le costanti A e B possono a questo punto essere individuate imponendo che ciascuna funzione di distribuzione sia normalizzata ad 1 e che il valore quadratico medio della velocita' con essa calcolato sia in accordo con quanto previsto ad esempio dalla **teoria cinetica dei gas** e dalla **termodinamica**, ovvero (vedi App. 7.1.3)

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_\alpha) dv_\alpha = 1 \\ \langle v_\alpha^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_\alpha^2 f(v_\alpha) dv_\alpha = \frac{K_B T}{m} \end{cases}$$

dove $K_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ e' la costante di Boltzmann. Ricordando l'espressione della Gaussiana normalizzata di varianza σ^2 , dalla prima equazione si ricava immediatamente

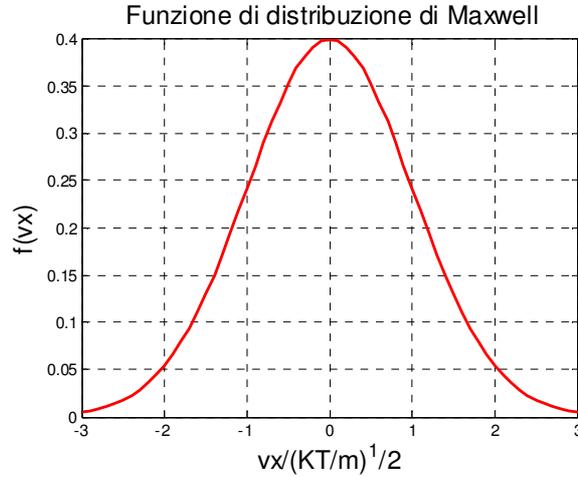
$$\begin{cases} A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \\ B = -\frac{1}{2\sigma^2} \end{cases}$$

mentre dalla seconda abbiamo

$$\sigma^2 = \frac{K_B T}{m} = (\beta m)^{-1}$$

con $\beta = (K_B T)^{-1}$ per cui sara'

$$f(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}} \exp\left(-\frac{mv_\alpha^2}{2K_B T}\right)$$



La funzione di distribuzione di Maxwell per una sola componente cartesiana della velocità. La funzione che è graficata in unità ridotte $v_\alpha^* = \sqrt{\frac{m}{K_B T}} v_\alpha$ è una Gaussiana con varianza unitaria.

Ovviamente

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{v}) &= \phi(v) = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}} \right)^3 \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2K_B T} \right] = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2K_B T} \right) \end{aligned}$$

Anche la $\phi(v)$ sarà normalizzata a 1 e fornisce

$$\langle v^2 \rangle = \int \int \int v^2 \phi(v) d\mathbf{v} = \sum_\alpha \int v_\alpha^2 f(v_\alpha) dv_\alpha = \frac{3K_B T}{m}$$

In altre parole la funzione di distribuzione di ciascuna componente cartesiana della velocità è una Gaussiana centrata a zero la cui varianza è inversamente proporzionale alla massa m e cresce linearmente con T ; il prodotto di queste tre distribuzioni fornisce la funzione di distribuzione delle velocità in 3 dimensioni. Il valor medio di ciascuna componente cartesiana v_α sarà ovviamente

$$\langle v_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_\alpha f(v_\alpha) dv_\alpha = 0. \quad (1.4)$$

La distribuzione del modulo di \mathbf{v} (Maxwell-Boltzmann)

Si noti però che sebbene $\phi(\mathbf{v})$ dipenda solo dal modulo di \mathbf{v} resta una funzione definita nello spazio a tre componenti del vettore \mathbf{v} e non rappresenta la distribuzione dei moduli

della velocità! Per avere la **distribuzione dei moduli di \mathbf{v}** (nota come distribuzione di Maxwell-Boltzmann) e che indicheremo con $g(v)$, occorre tenere presente che lo stesso valore del modulo di \mathbf{v} si ottiene per diverse terne di componenti cartesiane, tutte quelle i cui valori sono contenuti, nello spazio tridimensionale delle velocità, in una buccia sferica di raggio v . Per cui avremo (vedi App. 7.1.1),

$$g(v) dv = \int_{\text{Buccia sferica}} \phi(v) d\mathbf{v} = \phi(v) \int_{\text{Buccia sferica}} d\mathbf{v}$$

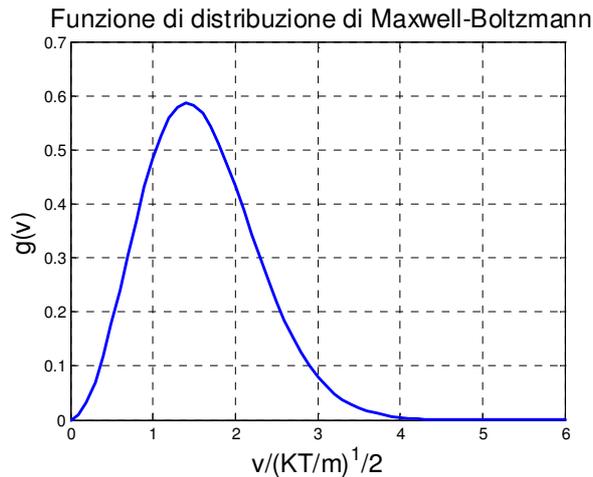
per cui, passando a coordinate polari

$$g(v) dv = \phi(v) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta v^2 dv = 4\pi v^2 \phi(v) dv$$

ovvero

$$\begin{aligned} g(v) &= 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) \end{aligned}$$

Si noti la comparsa del fattore v^2 che, se discretizziamo lo spazio delle velocità, è proporzionale al numero dei modi in cui si può ottenere un dato valore del modulo di \mathbf{v} variando le componenti cartesiane. Questo fattore tiene conto del fatto che il numero di stati a disposizione, una volta definito il valore del modulo v , è proporzionale al volume della buccia sferica che cresce con v^2 .



La funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann per il modulo della velocità. La funzione è graficata in unità ridotte $v^* = \sqrt{\frac{m}{K_B T}} v$

Questa funzione di distribuzione puo' essere usata ad esempio per calcolare $\langle v \rangle$, il valore medio del modulo, ottenendo

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v g(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi} \left(\frac{m}{K_B T} \right)^3} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}}$$

o il valore quadratico medio $\langle v^2 \rangle$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 g(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi} \left(\frac{m}{K_B T} \right)^3} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv = \frac{3K_B T}{m}$$

(si ottiene facilmente sfruttando il momento quarto della gaussiana che e' uguale a 3 volte il momento secondo al quadrato) ottenendo ovviamente il risultato gia' noto. Si noti che $\frac{8}{\pi} < 3$ per cui $\langle v \rangle^2 < \langle v^2 \rangle$ anche se di poco.

La distribuzione dell'energia

Poiche' per il nostro sistema (gas perfetto) l'energia di ogni atomo costituente e' data da

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

(relazione definita per $v > 0$ e quindi biunivoca!) possiamo anche facilmente ricavare la distribuzione $f(E)$ delle energie; infatti dovendo essere (vedi App. 7.1.1)

$$|f(E) dE| = |g(v) dv|$$

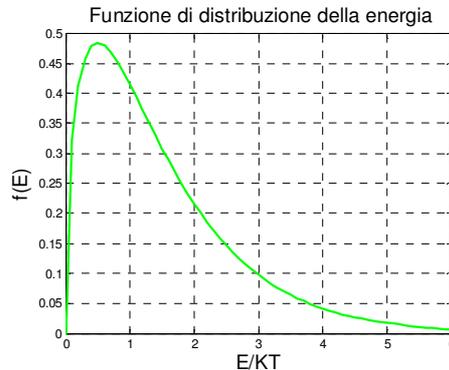
ed essendo

$$\left| \frac{dE}{dv} \right| = mv$$

avremo

$$\begin{aligned} f(E) &= g(v) \left| \frac{dE}{dv} \right|^{-1} = \frac{4\pi v^2}{mv} \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) = \\ &= 2\sqrt{\frac{E}{\pi}} \left(\frac{1}{K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \end{aligned}$$

dove il fattore contenente \sqrt{E} tiene conto del fatto che il numero di stati a disposizione, una volta definito il valore di E , cresce con \sqrt{E} . Questo fattore rappresenta, come vedremo, la densita' degli stati in energia del nostro sistema, ossia di un gas perfetto.



Funzione di distribuzione dell'energia per un gas perfetto in unita' ridotte $E^* = \frac{E}{K_B T}$

Questa distribuzione potra' essere usata ad esempio per calcolare l'energia media $\langle E \rangle$ essendo

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dE = \\ &= \frac{2K_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^3 \exp(-y^2) dy^2 = 2K_B T \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y^4 \exp(-y^2) dy \right] = \frac{3}{2} K_B T \end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo sfruttato il fatto che la parentesi quadra e' il momento quarto di una gaussiana normalizzata avente $\sigma^2 = 1/2$ che vale quindi $3(\sigma^2)^2 = 3/4$.

1.2 La distribuzione di Boltzmann

La derivazione di Boltzmann (1872), che riportiamo in maniera semplificata in App. 7.1.3, fornisce direttamente la **funzione di distribuzione** nello spazio delle energie di un qualsiasi sistema composto da un numero grande di costituenti identici e debolmente interagenti: in altre parole la **densita' di probabilita'** $f(E)$ di trovare uno dei costituenti con energia nell'intorno dE di E .

Boltzmann la ottenne valutando inizialmente, mediante il calcolo combinatorio, le frequenze di occupazione f_l per un sistema all'equilibrio caratterizzato da una distribuzione di **livelli energetici discreti** individuati dall'indice l , date cioe' da

$$f_l = \frac{n_l}{N} \quad (1.5)$$

dove n_l indica il numero di particelle nello stato di energia E_l (numeri di occupazione). Passando poi al continuo, mandando cioe' a zero la separazione tra i livelli di energia si ottiene il risultato finale. Il ragionamento seguito da Boltzmann per trovare la distribuzione di equilibrio era grosso modo il seguente.

- Un sistema composto da N particelle che possono assumere valori discreti di energia E_l , fissata l'energia totale, potrà essere realizzato in diversi modi. Questi possono essere caratterizzati specificando, ad esempio, **quante particelle occupano ciascun livello** di energia; diremo che queste sono le *configurazioni* possibili per il nostro sistema (in alcuni testi chiamate *macrostati* ma da non confondere con lo *stato macroscopico* del sistema). Ovviamente ogni configurazione, che contraddistingueremo con l'indice j , darà luogo ad una data distribuzione di frequenze f_l^j . Potremo ragionevolmente assumere che la distribuzione del nostro sistema all'equilibrio sarà la media di queste distribuzioni di frequenze, ottenuta pesando ciascuna configurazione con la probabilità che questa si realizzi.
- Se ora chiamiamo *microstato* uno stato ottenuto specificando **per ciascuna particella** il livello energetico occupato, è evidente che ogni configurazione potrà essere realizzata da un numero diverso di microstati. Inoltre se assumiamo che i **microstati distinguibili sono tutti a priori equiprobabili** (è questa l'unica vera ipotesi!) potremo valutare la probabilità di una data configurazione semplicemente contando in quanti modi questa può essere ottenuta, ovvero il numero W_j di **microstati diversi** che la realizzano e affermare che la probabilità della configurazione stessa è proporzionale a W_j . Dovremo solo stare attenti a non contare come microstati diversi quelli che sono **fisicamente indistinguibili**, e cioè nel nostro caso quelli ottenuti banalmente scambiando le particelle all'interno di uno stesso livello di energia.
- Inoltre se N è molto grande non sarà neanche necessario fare la media su **tutte** le configurazioni possibili; si può vedere infatti che ce ne saranno molte con probabilità bassissima e basterà considerare solo le più probabili, al limite, **solo quella di probabilità massima** che, come mostriamo in App 7.1.3, è ricavabile analiticamente!!!

L'espressione generale ottenuta da Boltzmann, valida per qualsiasi sistema discreto di livelli energetici, è la seguente

$$f_l = \frac{n_l}{N} = \frac{\rho_l \exp(-\beta E_l)}{\sum_{m=0}^{\infty} \rho_m \exp(-\beta E_m)}$$

dove ρ_l indica l'eventuale **degenerazione** (o molteplicità) dello stato con energia E_l che andrà introdotta qualora questo si possa realizzare in più modi fisicamente distinguibili (ad esempio per gli atomi di un gas perfetto che possono avere la stessa energia con direzioni diverse della velocità). Come vedremo dove la costante β andrà identificata con $K_B T$.

Il passaggio ad una **distribuzione continua di energie** si ottiene immediatamente introducendo una funzione dell'energia $\rho(E)$, detta **densità degli stati**, tale che $\rho(E) dE$ rappresenti il numero di **stati distinguibili** di energia fissata presenti nell'intorno dE di

E e trasformando le somme in integrali per cui

$$f(E) = \frac{\rho(E) \exp(-\beta E)}{\int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) dE}.$$

Si noti che:

- La presenza della ρ_l (o $\rho(E)$) e' l'unica cosa che distingue la forma che la $f(E)$ assume cambiando sistema fisico!
- Per calcolare f_l o $f(E)$ e' sufficiente conoscere ρ_l o $\rho(E)$ a meno di una costante, non interessa il valore assoluto della degenerazione ma solo come varia al variare di E . Ovviamente se $\rho(E)$ non e' costante vuole dire che ci sono altre variabili, oltre all'energia, che ci consentono di distinguere le particelle nella conta dei **micro-stati distinguibili** e che il numero di stati distinguibili dipende anche dal valore dell'energia!
- Per avere la dipendenza da T bisogna calcolare esplicitamente la **somma sugli stati** o il rispettivo integrale spesso indicato con Z e detto anche **funzione di partizione**

$$Z = \sum_{m=0}^{\infty} \rho_m \exp(-\beta E_m) \rightarrow \int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) dE$$

In modo ancora piu' generale, possiamo rappresentare lo stato di ogni costituente microscopico del nostro sistema assegnando le **coordinate generalizzate** \mathbf{q} e dalle loro derivate temporali $\dot{\mathbf{q}}$ (al posto di queste ultime si preferisce spesso utilizzare i **momenti coniugati** definiti come $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$). Poiche' possiamo assegnare ad ogni celletta di questo spazio un valore non degenere per l'energia $E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$, potremmo ripetere la dimostrazione e calcolare cosi' la densita' di probabilita' $f(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ ottenendo

$$f(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{\exp[-\beta E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})]}{\int \int \exp[-\beta E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})] d\mathbf{q} d\dot{\mathbf{q}}}$$

Si noti che in questo caso non c'e' **nessuna degenerazione** di cui tener conto perche', per definizione, **nello spazio $\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}$ ogni punto definisce completamente lo stato della particella**. L'identificazione di β e' al solito affidata al calcolo dell'energia media per un sistema termodinamicamente noto.

Vediamo, alla luce di queste formulazioni, alcuni sistemi semplici di interesse.

Il gas perfetto

Per un insieme di particelle libere puntiformi di energia

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

la densita' degli stati $\rho(E)$ non e' una costante. Infatti, potendo assumere costante (anche se per ora ignota) la densita nello spazio vettoriale delle velocita' (di fatto lo spazio $\dot{\mathbf{q}}$), sara'

$$\rho(E) |dE| \propto \left| \int_{E=\text{cost}} d\mathbf{v} \right| = 4\pi v^2 |dv|$$

per cui avremo

$$\rho(E) \propto 4\pi v^2 \left| \frac{dE}{dv} \right|^{-1} = 4\pi \frac{2E}{m} \left(m \sqrt{\frac{2E}{m}} \right)^{-1} = \frac{4\pi}{m} \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

e infine

$$\begin{aligned} f(E) &= \frac{\sqrt{E} \exp(-\beta E)}{\int_0^\infty \sqrt{E} \exp(-\beta E) dE} = \frac{\sqrt{E} \exp(-\beta E)}{2 \int_0^\infty x^2 \exp(-\beta x^2) dx} = \\ &= 2 \left[\frac{E\beta^3}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta E) \end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che la funzione di partizione a denominatore e' esprimibile in termini della varianza della gaussiana con $\sigma^2 = \frac{1}{2\beta}$. Questo e' per l'appunto il risultato gia' ottenuto da Maxwell.

- Dalla formulazione nello spazio $\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}$ e' possibile ricavare direttamente anche la distribuzione delle velocita' $\phi(\mathbf{v})$ (sempre per un gas perfetto) essendo in questo caso

$$E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = E(\dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{q}}^2 = \frac{1}{2} m v^2$$

e

$$f(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = f(\dot{\mathbf{q}}) = \frac{\exp(-\beta \frac{1}{2} m v^2)}{\int \exp[-\beta \frac{1}{2} m v^2] d\mathbf{v}} = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) = \phi(\mathbf{v})$$

che e' proprio la distribuzione prevista da Maxwell.

L'identificazione di β , che e' una grandezza assolutamente indipendente dai dettagli dei microsistemi, caratteristica solo della situazione di equilibrio rappresentata dal macrosistema di massima probabilita', andra' fatta (come peraltro abbiamo fatto anche per la derivazione della distribuzione di Maxwell) con l'aiuto della termodinamica applicando ad esempio la distribuzione di Boltzmann a un **gas perfetto** e calcolando l'energia media ottenendo, come abbiamo gia' visto

$$\beta^{-1} = K_B T$$

L'oscillatore armonico

Per un insieme di oscillatori armonici unidimensionali di costante elastica k e di massa m e pulsazione $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, sarà

$$E = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}kq^2 \quad (1.6)$$

e, assumendo al solito costante (e per ora ignota) la densità nello spazio q, \dot{q} avremo

$$\rho(E) |dE| \propto \left| \int_{E=\text{cost}} dq d\dot{q} \right|$$

L'integrale sulla regione ad energia costante può essere fatto in questo caso definendo le variabili ausiliarie

$$x = \sqrt{\frac{m}{2}}\dot{q} \quad \text{e} \quad y = \sqrt{\frac{k}{2}}q$$

con le quali

$$E = x^2 + y^2 = r^2$$

e ottenendo

$$\rho(E) |dE| \propto \frac{2}{\sqrt{km}} \left| \int_{E=\text{cost}} dx dy \right| = \frac{2}{\sqrt{km}} 2\pi |r dr| = \frac{2\pi}{\sqrt{km}} |dE|$$

ovvero

$$\rho(E) = \text{cost}$$

Potremo quindi assumere

$$f(E) = \frac{\exp(-\beta E)}{\int_0^\infty \exp(-\beta E) dE} = \beta \exp(-\beta E)$$

e il calcolo dell'energia media $\langle E \rangle$ fornisce in questo caso

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty f(E) E dE = \int_0^\infty \beta E \exp(-\beta E) dE = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty x \exp(-x) dx = \frac{1}{\beta} = K_B T$$

Allo stesso risultato si arriva ovviamente usando la formulazione nello spazio q, \dot{q} che in questo caso fornisce

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{2}(m\dot{q}^2 + kq^2) \exp\left(-\frac{\beta m\dot{q}^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\beta kq^2}{2}\right) dq d\dot{q}}{\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{\beta m\dot{q}^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\beta kq^2}{2}\right) dq d\dot{q}} = \\ &= \frac{\int_{-\infty}^\infty \frac{m\dot{q}^2}{2} \exp\left(-\frac{\beta m\dot{q}^2}{2}\right) d\dot{q}}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{\beta m\dot{q}^2}{2}\right) d\dot{q}} + \frac{\int_{-\infty}^\infty \frac{kq^2}{2} \exp\left(-\frac{\beta kq^2}{2}\right) dq}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{\beta kq^2}{2}\right) dq} = \\ &= 2 \left[\frac{\int_{-\infty}^\infty y^2 \exp[-\beta y^2] dy}{\int_{-\infty}^\infty \exp[-\beta y^2] dy} \right] = \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che la parentesi quadra e' la definizione di varianza della gaussiana di varianza $\frac{1}{2\beta}$. Questo e' un caso particolare del teorema di **equipartizione dell'energia** che incontreremo piu' avanti.

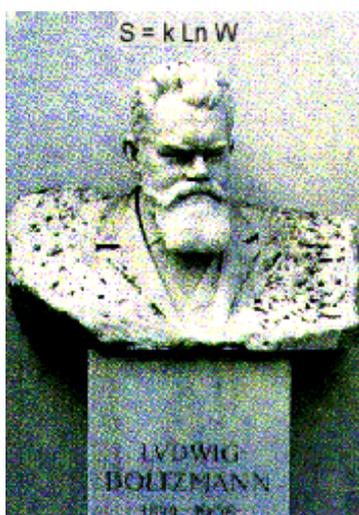
1.3 Probabilita' ed entropia

Nell'accettare che la configurazione di probabilita' massima sia rappresentativa del sistema all'equilibrio, dovremo anche ammettere che, nell'andare all'equilibrio, i sistemi cercheranno di massimizzare la probabilita' termodinamica del loro stato macroscopico. Questa sara' proporzionale al **numero totale di microstati** a disposizione per **tutte le configurazioni** possibili, supposti tutti **equiprobabili**. Questo principio ricorda da vicino il principio termodinamico per cui le **trasformazioni spontanee** portano sempre un aumento di entropia. Possiamo assumere quindi che debba esistere un legame tra l'entropia S e il numero totale di di microstati possibili W_{tot} . Boltzmann ha dimostrato che, se questo esiste, deve essere dato da

$$S = K_B \ln W_{tot}$$

In effetti da un lato l'entropia di due sistemi non interagenti deve essere la somma delle entropie dei due sottosistemi separati, mentre dall'altro, il numero di microstati totali sara' dato dal prodotto dei numeri di microstati di ciascun sottosistema. Il **logaritmo** e' l'unica funzione che gode di questa proprieta'!! La costante di proporzionalita', indipendente dal sistema specifico, viene introdotta solo per rendere l'entropia statistica coincidente con quella termodinamica definita attraverso l'integrale di Clausius; questo si puo' fare ad esempio calcolando la variazione di entropia per un espansione adiabatica libera di un gas perfetto (vedi il calcolo fatto per illustrare il paradosso di Gibbs in Appendice 7.1.6).

La formula di Boltzmann per l'entropia e' incisa sulla tomba di Boltzmann a Vienna anche se la sua formulazione attuale e' dovuta a Planck (circa 1900)



La formula ha riscosso un successo enorme in una infinita' di applicazioni in tantissime branche della fisica e della chimica-fisica, tuttavia nell'ambito della fisica non quantistica da' luogo ad un **paradosso**: se il metodo di Boltzmann viene usato per calcolare l'entropia di un gas perfetto formato da due sottosistemi, si ottiene una grandezza che **non e' estensiva** come invece dovrebbe essere!! Il paradosso e' noto come **paradosso di Gibbs** ed e' brevemente illustrato nell'appendice 7.1.6 .

1.4 Energia media ed equipartizione

Il calcolo fatto per l'energia media puo' essere generalizzato ad un insieme di sistemi meccanici comunque complicati arrivando alla formulazione del cosiddetto **teorema dell'equipartizione dell'energia**. Questo afferma che, quando un sistema all'equilibrio termico e composto da un gran numero di sottosistemi meccanici tra loro equivalenti, a ciascuno di questi compete, **per ogni termine quadratico** nell'espressione dell'energia meccanica $E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ espressa in funzione di q e \dot{q} , un **energia media** pari a $\frac{1}{2}K_B T$. Quando avremo a che fare con espressioni di $E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ contenenti **solo termini quadratici**, bastera' quindi sapere il numero g di questi termini per conoscere l'energia media di ciascun sistema che varra'

$$\langle E \rangle = g \frac{K_B T}{2}$$

e questo, **qualunque sia la natura specifica** (cinetica o potenziale che sia) dei termini quadratici.

Questo risultato e' facilmente ricavabile usando la statistica di Boltzmann se si osserva che per calcolare il valore medio della generica variabile dinamica $A(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ si dovra' mediare integrando su tutto lo spazio $\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}$, con una probabilita' di occupazione proporzionale a $\exp[-\beta E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})]$, ottenendo

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int A(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \exp[-\beta E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})] d\mathbf{q} d\dot{\mathbf{q}}}{\int \int \exp[-\beta E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})] d\mathbf{q} d\dot{\mathbf{q}}} \quad (1.7)$$

L'origine dell'equipartizione sta nel fatto che quando $A(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ e' proprio l'energia $E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$, i termini quadratici in \mathbf{q} e $\dot{\mathbf{q}}$, che avranno la forma generica ax^2 , per le proprieta' degli integrali di Gauss, daranno ciascuno origine a un contributo additivo del tipo

$$\frac{\int ax^2 \exp[-\beta ax^2] dx}{\int \exp[-\beta ax^2] dx} = \frac{\int y^2 \exp[-\beta y^2] dy}{\int \exp[-\beta y^2] dy} = \frac{1}{2\beta} \quad (1.8)$$

Come abbiamo gia' visto, il risultato dell'integrale si ottiene immediatamente osservando che si tratta della varianza di una Gaussiana normalizzata che vale appunto $(2\beta)^{-1}$.

- In particolare, per un insieme di **oscillatori armonici unidimensionali** di frequenza $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$, l'energia si scriverà nella forma

$$E(q, \dot{q}) = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}kq^2 \quad (1.9)$$

per cui esistono **due termini quadratici**, corrispondenti rispettivamente all'energia cinetica $\frac{1}{2}m\dot{q}^2$ e a quella potenziale $\frac{1}{2}kq^2$ determinata dalla costante elastica k della molla, e l'energia media **vibrazionale** che compete a ciascun oscillatore sarà, come già visto,

$$\langle E \rangle_{Vib} = 2 \left(\frac{K_B T}{2} \right) = K_B T$$

a prescindere da quanto valgano la massa o la costante elastica, ossia a prescindere dalla frequenza di vibrazione

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

- Per un insieme di particelle libere puntiformi in 3 dimensioni avremo

$$E(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{q}}|^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (1.10)$$

per cui ci saranno tre termini quadratici e l'energia media traslazionale che compete a ciascuna particella sarà

$$\langle E \rangle_{Tr} = 3 \left(\frac{K_B T}{2} \right)$$

come già visto esplicitamente, a prescindere da quanto valga la massa!

- E' immediato anche ricavare l'energia media rotazionale di un **corpo rigido**, infatti avendo questo tre momenti di inerzia I_α diversi da zero, avremo nell'energia cinetica rotazionale 3 termini del tipo

$$\frac{1}{2}I_\alpha\omega_\alpha^2$$

dove ω_α è una variabile dello spazio delle fasi per cui l'energia media rotazionale varrà

$$\langle E \rangle_{Rot} = 3 \left(\frac{K_B T}{2} \right)$$

a prescindere da quanto valgano i momenti di inerzia!

- **N.B.** Si noti che sui termini non quadratici non siamo in grado di dire molto.....se sono potenze dispari avranno sicuramente contributo nullo, se sono potenze pari superiori a 2 si potrà ancora calcolare il contributo usando gli integrali di Gauss...ma se sono funzioni più complesse non c'è un risultato generale!

Capitolo 2

Teoria classica dei calori specifici

Ricordiamo che, per un sistema descritto da P , V e T dove il lavoro meccanico infinitesimo verso l'esterno e' dato da PdV , il primo principio della termodinamica fornisce

$$\mathrm{d}Q = dU + PdV.$$

Il calore specifico molare lungo una trasformazione qualsiasi e' definito come

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{dT}$$

dove $\mathrm{d}Q$ dipende dal tipo di trasformazione.

In particolare il *calore specifico molare a volume costante* sara' dato da

$$C_V = \frac{1}{N_m} \frac{(\mathrm{d}Q)_V}{dT} = \frac{1}{N_m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

mentre quello a *pressione costante* sara' invece dato da

$$C_P = \frac{1}{N_m} \frac{(\mathrm{d}Q)_P}{dT} = \frac{1}{N_m} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

dove N_m e' il **numero delle moli**.

2.1 Sistemi gassosi

Per un *gas perfetto* (tanto monoatomico quanto molecolare) l'energia interna e funzione della (sola) temperatura e puo' essere espressa in termini dell'energia cinetica media $\langle E_k \rangle$ di ciascuno degli N atomi o molecole costituenti il gas

$$U = U(T) = N \langle E_k \rangle = N_A N_m \langle E_k \rangle$$

dove $N_A = 6.02214179 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$ e' il numero di Avogadro ed N_m il numero di moli. Inoltre l'equazione di stato fornisce

$$PV = NK_B T = N_m RT$$

dove $R = N_A K_B = 8.31$ J mole $^{-1}$ K $^{-1}$ e' la costante dei gas.

Ne segue che $(\frac{\partial U}{\partial T})_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{dU}{dT}$ e quindi, per un gas perfetto

$$\begin{cases} C_V = \frac{1}{N_m} \left(\frac{dU}{dT} \right) \\ C_P = \frac{1}{N_m} \left[\left(\frac{dU}{dT} \right) + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \right] = C_V + R \end{cases}$$

essendo il rapporto dato da

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$$

Per un **gas perfetto monoatomico** l'energia cinetica media per atomo, in base al teorema dell'equipartizione dell'energia, vale

$$\langle E_k \rangle = \langle E \rangle_{Tr} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2} K_B T$$

per cui l'energia interna sara'

$$U = N \frac{3}{2} K_B T = N_m \frac{3}{2} RT$$

e avremo

$$\begin{cases} C_V = \frac{3}{2} R \\ C_P = \frac{5}{2} R \\ \gamma = \frac{5}{3} \end{cases}$$

Per un **gas perfetto composto da molecole** dotate di struttura interna dovro' tenere conto anche dei gradi interni di liberta'.

In particolare se assumo che le **molecole siano rigide**, oltre ai 3 gradi di liberta' *traslazionali* occorrera' contare anche i 3 gradi di liberta' *rotazionali* che, dando origine a tre termini quadrati nell' energia cinetica rotazionale, fornirebbero

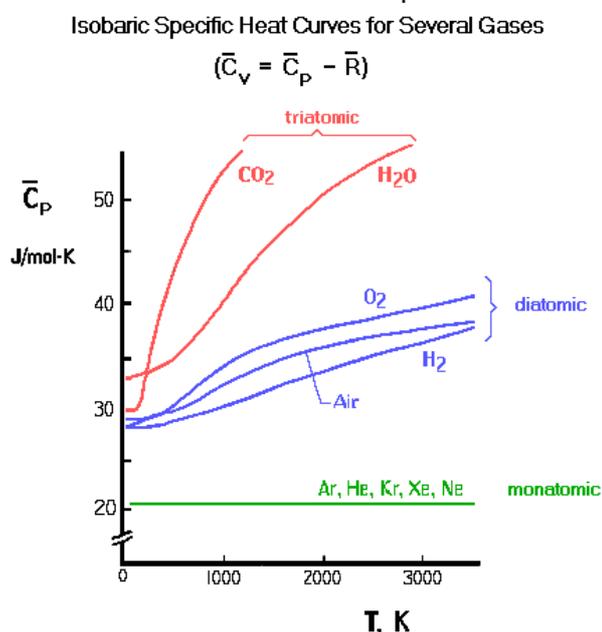
$$U = N \frac{6}{2} K_B T = N_m \frac{6}{2} RT$$

e quindi

$$\begin{cases} C_V = 3R \\ C_P = 4R \\ \gamma = \frac{4}{3} = 1.\bar{3} \end{cases}$$

Queste previsioni tornavano abbastanza bene con i risultati sperimentali per i gas **monoatomici** a temperature non eccessivamente basse, ma molto meno bene con quelli **molecolari** anche a temperatura ambiente. Restavano infatti inspiegati una serie di fatti sconcertanti:

1. A temperatura ambiente le **molecole lineari** (le biatomiche quali O_2, H_2, N_2 , ma anche le poliatomiche CO_2) mostravano un calore specifico molare piu' basso di circa $R/2 = 4.15 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ rispetto alle altre (ad esempio all' H_2O) che si attestavano intorno al valore previsto di $C_P = 4R = 33 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Questo era stato attribuito alla mancanza del termine energetico dovuto alla rotazione intorno all'asse molecolare, visto che le dimensioni dei nuclei sono molto minori della distanze intramolecolari, ma la spiegazione non era del tutto soddisfacente; infatti i nuclei hanno **dimensioni finite**, per quanto piccole, e il teorema di equipartizione ignora l'entita' dei momenti di inerzia!! (a ben vedere il problema avrebbero dovuto porsele anche per i gas monoatomici; perche' non si vedeva il contributo della rotazione nucleare??)
2. A temperatura ambiente non vi era traccia dei contributi dovuti ai gradi di liberta' *vibrazionali*, e la spettroscopia insegnava gia' che le molecole non erano proprio rigide!. In effetti ogni molecola possiede un certo numero n_ν di vibrazioni interne indipendenti. Queste vibrazioni vengono dette **modi normali di vibrazione**. Per piccole oscillazioni degli atomi intorno alle loro posizioni di equilibrio i modi normali non sono altro che particolari combinazioni lineari delle componenti cartesiane degli spostamenti dei diversi atomi che obbediscono a un'equazione del moto di oscillatore armonico semplice. Sono caratterizzati da una frequenza vibrazionale ben definita e da una serie di vettori che definiscono la direzione di spostamento di ciascun atomo. A ciascun modo normale competono quindi 2 termini quadratici nell'espressione dell'energia (il contributo cinetico e quello potenziale di un oscillatore armonico unidimensionale) per un totale di $2n_\nu$ contributi vibrazionali al calore specifico. Ad esempio per le molecole biatomiche, che hanno un solo modo vibrazionale interno, ci si dovrebbe aspettare un extra contributo vibrazionale pari a $R = 8.31 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
3. Aumentando sensibilmente la temperatura i calori specifici dei gas molecolari aumentavano ancora e sembravano tendere in effetti a quelli previsti includendovi i gradi vibrazionali; questa dipendenza dalla temperatura era del tutto inspiegata dal teorema di equipartizione!
4. Infine perche non c'era traccia del contributo degli elettroni al calore specifico??



Andamento in temperatura dei calori specifici molari a **pressione costante** per diversi gas molecolari. Si notino i valori a temperatura ambiente (prossima allo zero in questa scala) e si confrontino con le previsioni classiche essendo $\frac{5}{2}R = 20.77 \text{ Joule/mole/K}$, $\frac{7}{2}R = 29.08 \text{ Joule/mole/K}$ e $4R = 33.24 \text{ Joule/mole/K}$

Per quanto riguarda il numero n_v dei **modi normali di vibrazione** di una molecola, questo numero si ottiene dalla conta dei **gradi di liberta'** traslazionali originalmente a disposizione dagli n atomi (**assunti privi di struttura interna e cioè puntiformi**) prima della formazione della molecola togliendo i 3 gradi corrispondenti alla traslazione del baricentro della molecola e quelli rotazionali (2 o 3 a seconda dei casi visto che stiamo considerando gli atomi rigorosamente puntiformi!). Così per le **molecole lineari**, in cui il numero di atomi n potrà essere $n \geq 2$, si dovrà avere:

$$n_v = 3n - 3 - 2 = 3n - 5$$

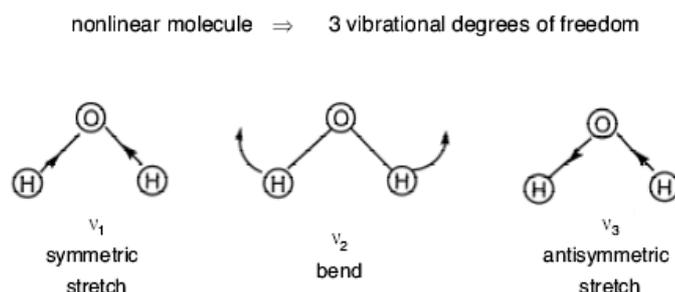
mentre per le **molecole non lineari** (per le quali sarà sempre almeno $n \geq 3$) avremo:

$$n_v = 3n - 3 - 3 = 3n - 6$$

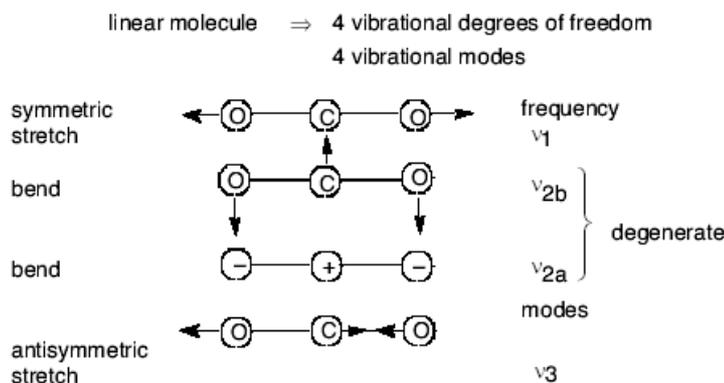
con conseguente aumento dei contributi classici al calore specifico.

Puo' essere istruttivo considerare esplicitamente il caso di due **molecole triatomiche** ($n = 3$).

Per quelle planari (quindi **non lineari**) esistono $3n - 6 = 3$ vibrazioni distinte; ad esempio per la molecola d'acqua (H_2O) avremo in ordine crescente di frequenza, il modo di bending (ν_2), lo stretching simmetrico (ν_1) e lo stretching asimmetrico (ν_3). (L'individuazione della caratteristica geometrica dei modi normali e il calcolo delle loro frequenze viene presentata per un sistema particolarmente semplice in App. 7.2.2)



Per quelle **lineari** (come la CO_2) esistono invece $3n - 5 = 4$ vibrazioni. In realtà a queste corrispondono solo 3 frequenze vibrazionali distinte, classificabili anche in questo caso come bending, stretching simmetrico e stretching asimmetrico, il modo di bending però conta per 2 visto che, contrariamente agli altri, può avvenire in due direzioni spaziali mutuamente ortogonali rispetto alla terna di riferimento molecolare: si dice in questo caso che il modo è due volte **degenerato** ed entrambe le sue vibrazioni andranno conteggiate nel calcolare l'energia media.



2.2 Cristalli armonici

Anche per i solidi la teoria classica e' in grado di calcolare i **calori specifici molari**. In particolare poiche per un solido

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \simeq 0$$

si puo' assumere

$$C_P \simeq C_V \simeq \frac{1}{N_m} \left(\frac{dU}{dT}\right)$$

Se assumiamo che gli atomi di un cristallo oscillino intorno alle loro posizioni di equilibrio e se, in prima approssimazione, assumiamo che **ognuno degli N atomi si comporti come un oscillatore tridimensionale indipendente** (questo modello e' noto come solido di Einstein), allora poiche' a ciascun oscillatore in 3 dimensioni competono $3 + 3 = 6$ termini quadratici, l'energia media del solido varra'

$$U = N6 \left(\frac{K_B T}{2}\right) + U_0 = 3NK_B T + U_0$$

dove U_0 e' l'energia del cristallo con tutti gli atomi a riposo ovvero nelle posizioni di equilibrio. Da questa espressione si ottiene, derivando rispetto a T , la nota legge di Dulong e Petit (1819), ovvero che per **tutti** i solidi il calore specifico di una mole vale

$$C_V = \frac{3N}{N_m} K_B = 3N_A K_B = 3R \simeq 24.93 \text{ J/K} = 5.94 \text{ cal/K}$$

Si noti che allo stesso risultato si arriva anche con un **modello piu' realistico** in cui il solido e' pensato come una gigantesca molecola formata da N atomi legati da forze elastiche; avremo in questo caso un totale di $n_\nu = 3N - 3 - 3 \cong 3N$ **modi vibrazionali** che si comportano come oscillatori unidimensionali e a ciascuno dei quali competono $1 + 1 = 2$ termini quadratici, e quindi un'energia media pari a $K_B T$. In questo secondo approccio gli atomi non sono piu' oscillatori indipendenti, ma il risultato dell'equipartizione e' esattamente lo stesso. Inoltre in questa descrizione possono trovare posto, tra i $3N$ modi vibrazionali, anche le **onde elastiche longitudinali e trasversali** previste dalla teoria macroscopica dell'elasticita'. In effetti si puo' dimostrare che i modi normali di un solido sono classificabili come onde in base alla loro direzione di propagazione e alla loro lunghezza d'onda λ (o al loro vettore d'onda \mathbf{k} il cui modulo vale $k = 2\pi/\lambda$ e la cui direzione coincide con la direzione di propagazione dell'onda) e che per ogni direzione, esistono **sempre almeno tre modi** che, nel limite di grandi lunghezze d'onda, hanno frequenza propria data da

$$\omega = v_\alpha k \quad \text{con } \alpha = 1, 2, 3 \quad (2.1)$$

dove le v_α rappresentano le velocita' di propagazione dei tre modi. Due di queste onde sono **trasversali** e una **longitudinale**; quest'ultime rappresentano le onde di compressione che

altro non sono che le onde sonore. Dettagli che il calore specifico trattato classicamente non puo' comunque discernere.

La legge di Dulong e Petit era in buon accordo con gli esperimenti, eseguiti normalmente a temperatura ambiente, su molti solidi ma non con tutti; in particolare la legge non funzionava bene per i solidi meno compressibili, come ad esempio per il **diamante** dove a temperatura ambiente $C_V \simeq 1$ cal/K, ma anche per il carbonio, il boro, il silicio e tutti i solidi contenenti idrogeno e/o ossigeno. Inoltre, mano a mano che diventavano disponibili le misure che Walther Hermann Nernst andava facendo a **bassa temperatura** (per verificare le sue deduzioni termodinamiche sull'esistenza di un unico valore dell'entropia allo zero assoluto per qualsiasi pressione; il famoso teorema di Nernst), ci si rese conto che la teoria classica era totalmente insoddisfacente in quanto non era in grado di prevedere *l'andamento a zero* a bassa temperatura dei calori specifici che Nernst aveva osservato anche su quei solidi considerati "normali" a temperatura ambiente.

Come vedremo piu' avanti, con l'introduzione della quantizzazione delle energie dei sistemi meccanici oltre che della radiazione elettromagnetica, molte di queste anomalie troveranno una spiegazione soddisfacente. Restera' comunque aperto il problema dell'assenza del *contributo elettronico* particolarmente fastidioso per i metalli dove gli elettroni responsabili della conduzione elettrica sembravano comportarsi come particelle libere! Un problema che verra' risolto solo dopo l'introduzione delle statistiche quantistiche; un argomento che accenneremo solo brevissimamente in quanto trascende lo scopo di questo corso.

Capitolo 3

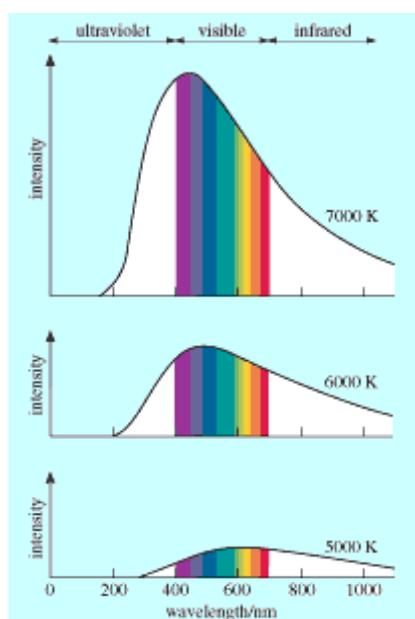
L'energia radiante e il *corpo nero*

Nel 1880 diversi fisici tedeschi erano ossessionati da un problema che per lunghi anni li aveva vessati: che relazione c'è tra la temperatura, i colori emessi e le intensità emesse da un attizzatoio di ferro caldo? Un problema apparentemente di poco conto rispetto a quelli che appassionavano i fisici dell'epoca, quali i raggi X e la radioattività appena scoperte, ma per una nazione unitasi solo nel 1871 risolvere il problema noto come il problema del corpo nero era intimamente connesso con la necessità del paese di creare un'industria dell'illuminazione competitiva (erano state da poco, 1875, brevettate in Canada le lampadine a incandescenza!).

Ebbene è da queste ricerche che nacque la fisica quantistica.

3.1 La radiazione termica: comportamento qualitativo

Qualsiasi corpo che si trovi a una temperatura finita T emette radiazione elettromagnetica caratterizzata da uno *spettro di emissione* che dipende dal corpo stesso e dalla temperatura a cui si trova..



Comportamento qualitativo dell' emittanza' specifica (spettro), in funzione di $\lambda = \frac{2\pi}{\nu}$, di un corpo a diverse temperature.

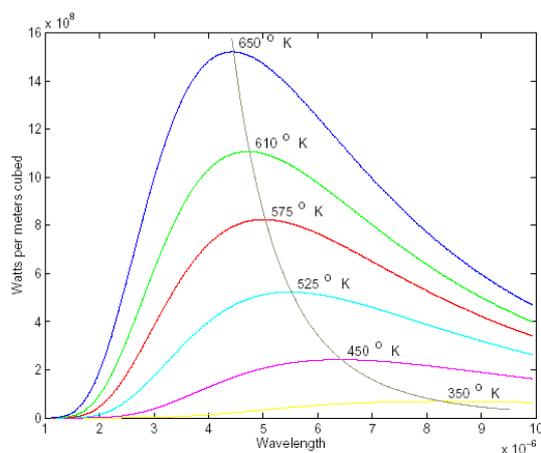
Si definisce *potere emissivo specifico* (o emittanza specifica) $M(\nu, T)$ del corpo in questione, l' **energia emessa per unita' di tempo e unita' di superficie** (del corpo) **e per intervallo unitario di frequenza**. Il suo *potere emissivo* (o emittanza) $M(T)$ che e' l'energia totale emessa su tutte le frequenze per unita' di tempo e unita' di superficie, sara' dato da

$$M(T) = \int_0^{\infty} M(\nu, T) d\nu \quad (3.1)$$

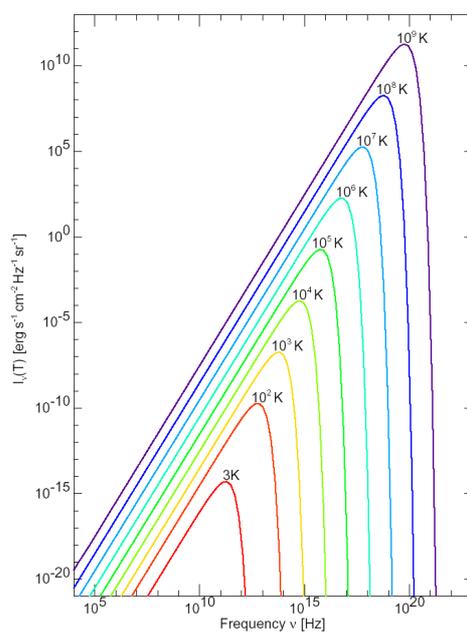
e sara' generalmente e' espresso in W/m^2 (vedi App. 7.3.1).

L'emittanza specifica $M(\nu, T)$ (che e' una densita' di energia nello spazio delle frequenze) ha alcune **caratteristiche generali che appaiono comuni a tutti i corpi**: presenta una distribuzione in frequenza (lo spettro) a forma di campana asimmetrica, caratterizzata da un largo massimo al quale potranno essere sovrapposte strutture fini piu' o meno rilevanti dipendenti dal particolare corpo in esame; al crescere della temperatura, la posizione del massimo si colloca a frequenze sempre maggiori mentre l'emittanza $M(T)$ (l'area della campana) cresce vistosamente.

Per temperature inferiori a 1000 K , lo spettro e' essenzialmente tutto nella regione dell'infrarosso, a 1200 K comincia a comparire il visibile, a partire dal rosso, per poi includere tutte le frequenze fino a far apparire il corpo di color bianco. Il filamento di una lampadina a incandescenza ad esempio sta intorno ai 3000 K, mentre il sole e' prossimo a 6000 K. Nelle figure sono riportati alcuni spettri di emissione (si tratta in realta' di spettri di corpi neri) a diverse temperature sia in scala lineare in funzione della lunghezza d'onda che in scala doppia logaritmica in funzione della frequenza.



Spettri di corpo nero a varie temperature in funzione della lunghezza d'onda (scale lineari). Si noti la linea dei massimi (legge di Wien)



Spettri di corpo nero a varie temperature in funzione della frequenza (scala doppio logaritmica). Si noti lo spostamento lineare dei massimi con pendenza unitaria.

La radiazione emessa da un corpo viene spesso indicata col nome "radiazione termica" visto che a temperature ordinarie (o comunque facilmente raggiungibili) lo spettro

e' tutto nell'infrarosso e il corpo emette sostanzialmente radiazione percepita come calore (per cui termica). Il fatto che questa radiazione infrarossa, al pari di quella ultravioletta (nota al tempo come radiazione chimica) andasse trattata alla stessa stregua della radiazione visibile fu oggetto di studi, tra gli altri, di Macedonio Melloni (Parma, 1759 - Napoli, 1854). Sebbene ai tempi di Melloni fossero già note alcune importanti proprietà del calore radiante (quali la propagazione in linea retta, la capacità di essere riflesso da superfici metalliche e di propagarsi anche in assenza di aria), l'interpretazione dei fenomeni a esso legati era ancora abbastanza caotica. Furono proprio le esperienze del Melloni a mostrare in modo definitivo l'identità fra radiazione **termica, luminosa e chimica** (ultravioletta), in particolare con la scoperta (accanto alla riflessione, alla rifrazione e all'assorbimento selettivo) di un altro fenomeno comune alla radiazione "calorifica" e a quella "visibile": la polarizzazione.

Come abbiamo detto le caratteristiche spettrali della radiazione termica, pur non essendo identiche per corpi diversi alla stessa temperatura, presentano molte **caratteristiche comuni** a quasi tutti i corpi. Queste caratteristiche diventano particolarmente vistose e riproducibili nel caso che il corpo sia **perfettamente assorbente**, in grado cioè di assorbire completamente la radiazione di qualsiasi frequenza che lo investa. Un corpo siffatto e' detto *corpo nero* (o *black body*, pedice *bb*); fu così' definito da Kirchoff 1860-62) perché, a temperatura ambiente, illuminato con qualsiasi radiazione, apparirebbe nero.

Il corpo nero

Nelle considerazioni che seguono assumeremo che i corpi siano sufficientemente spessi da essere trattati come **opachi** (non trasparenti) per cui l'intensità incidente sulla loro superficie verra' **o assorbita o riflessa** (o meglio **diffusa all'indietro** se la superficie e' scabra). Definendo con $\alpha(\nu, T)$ e $r(\nu, T)$ rispettivamente la frazione di intensità assorbita e quella riflessa (quest'ultima e' detta anche *albedo*) avremo, per la conservazione dell'energia (vedi App. 7.3.1)

$$\alpha(\nu, T) + r(\nu, T) = 1.$$

Quindi un **corpo nero** sara' tale per definizione se, a tutte le frequenze e a qualsiasi temperatura, sara'

$$\alpha_{bb}(\nu, T) = 1; \quad \text{e quindi} \quad r_{bb}(\nu, T) = 0$$

Il potere emissivo di un corpo qualsiasi puo' essere confrontato con quello di un corpo nero alla stessa temperatura, definendo la sua *emissività spettrale* data da:

$$\epsilon(\nu, T) = \frac{M(\nu, T)}{M_{bb}(\nu, T)} \quad (3.2)$$

Poiche tutti i corpi tendono all'equilibrio termico con la radiazione circostante, e anche tra di loro attraverso la radiazione stessa (conduzione per irraggiamento), i corpi che risultano essere dei **buoni emettitori**, ossia quelli con massima emittanza specifica $M(\nu, T)$,

dovranno, come vedremo meglio piu' avanti, essere anche dei **buoni assorbitori**. Ne consegue che un assorbitore con il massimo valore per $\alpha(\nu, T)$, ossia un corpo nero per il quale $\alpha(\nu, T) \rightarrow 1$, sara' anche un emettitore con il massimo potere emissivo. Per un corpo generico sara' quindi

$$M(\nu, T) \leq M_{bb}(\nu, T)$$

che per l'emissivita' spettrale $\epsilon(\nu, T)$ implica

$$\epsilon(\nu, T) \leq \epsilon_{bb}(\nu, T) = 1$$

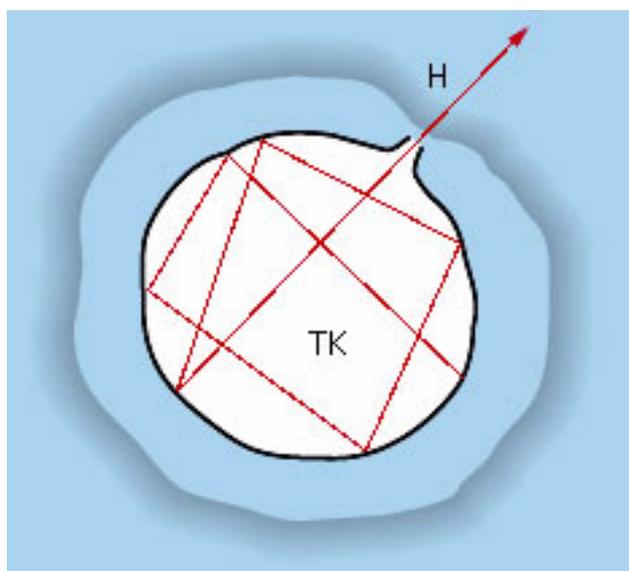
Questa rappresentera' una sorta di **efficienza radiante**, che dipendera' dal materiale di cui e' composto il corpo e dallo stato della sua superficie, e sara' tanto maggiore quanto piu' $\alpha(\nu, T)$ e' vicino a 1, ovvero quanto piu' il corpo si comporta da **corpo nero** (questo era stato stabilito dal fisico Svizzero P. Prevost gia' nel 1792!).

Quando l'efficienza radiante $\epsilon(\nu, T)$ e' **indipendente dalla frequenza**, lo spettro di emissione di un corpo ha la stessa forma di quello di corpo nero da cui differisce solo per un fattore costante; si parla in questo caso di **corpo grigio** (o gray-body).

3.2 Radiazione di cavita' e termodinamica

Una realizzazione pratica di un corpo che risulti *nero a tutte le frequenze e temperature*, che e' di estrema importanza sia concettuale (per calcolarne lo spettro universale) sia empirica (per costruirlo in pratica) fu introdotto da Lummer e Wien, 1862 ed e' la seguente.

Si disponga di una *cavita' chiusa* con pareti *arbitrarie* ma termalizzate alla temperatura T e perfettamente isolate dal mondo esterno. Si supponga di poter aprire, senza alterare l'equilibrio termico, un foro microscopico (H) nella parete della cavita' che consenta di misurare, senza alterarla, la radiazione in equilibrio alla temperatura T . **Il foro in questione, visto dal di fuori, si comporta come un perfetto corpo nero.** Infatti la radiazione emessa dal foro stesso sara' quella di un corpo alla temperatura T (la stessa che colpisce le pareti della cavita') mentre il foro stesso e' in grado di *assorbire completamente qualsiasi radiazione* (tutta quella che colpisce il foro dall'esterno viene assorbita dal foro in quanto entra dalla cavita' senza piu' uscirne).....un po' come fa il portone (non troppo grande) di una casa che, anche in pieno giorno, appare nero! Ovviamente piu' sara' piccolo il rapporto tra superficie del foro e volume della cavita' e piu' ideale sara' il comportamento di corpo nero del foro.



N.B., e' il foro che si comporta da corpo nero NON le pareti della cavit' !!!. (anche se il ruolo delle pareti e' essenziale perche' e' a furia di rimbalzare tra le pareti della cavit' che la radiazione verra' prima o poi termalizzata).

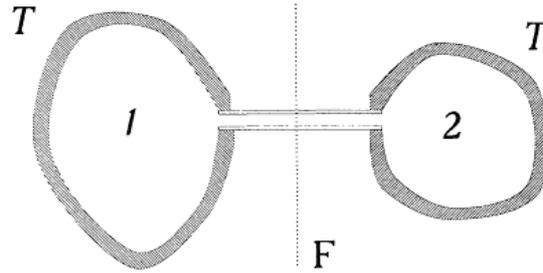
Con semplici considerazioni geometriche si puo' dimostrare che l'emittanza specifica del foro $M_{bb}(\nu, T)$ puo' essere espressa in termini della *densita' di energia delle onde elettromagnetiche all'interno della cavit'* $u(\nu, T)$ (energia per unita' di volume per intervallo unitario di frequenza). Si ottiene infatti (vedi App. 7.3.2) che, per una cavit' chiusa di forma qualsiasi, l'energia incidente per unita' di superficie sulle pareti al suo interno e' data da $\frac{c}{4}u(\nu, T)$. Immaginando quindi di aprire un foro microscopico nelle pareti della cavit'stessa, questo foro, visto da fuori, avra' un' emissivita' data proprio da $\frac{c}{4}u(\nu, T)$. Poiche' abbiamo visto che il foro si comporta come un corpo nero perfetto, avremo che **l'emissivita' di un corpo nero** e' data da (Kirchoff 1859)

$$M_{bb}(\nu, T) = \frac{c}{4}u(\nu, T)$$

In altre parole l'emissivita' di un **corpo nero** alla temperatura T e' proporzionale, frequenza per frequenza, alla densita' di energia della **radiazione di cavit'** (N.B una qualsiasi cavit') purché con pareti isolate e portate tutte alla stessa temperatura T .

Per la radiazione di cavit' $u(\nu, T)$ (e quindi per l'emissivita' $M_{bb}(\nu, T)$ di corpo nero ad essa legata) erano state gia' stabilite a fine '800 diverse proprieta', conseguenze della termodinamica applicata a questo sistema. In particolare era stato stabilito che:

- $u(\nu, T)$ deve essere una **funzione universale** di T e ν (indipendente cioe' da come e' fatta la cavit': forma, materiali ecc....), altrimenti si violerebbe il II° principio

Figura 3.1: Due cavita' separate da un filtro F

della termodinamica. Infatti se cosi' non fosse, tra due cavita' in contatto ottico (con un filtro F selettivo alla frequenza ν_0), inizialmente alla stessa T , ci sarebbe flusso di calore verso la cavita' dove $u(\nu_0, T)$ e' minore. Questo provocherebbe un riscaldamento di questa cavita', col che' saremmo riusciti a spostare calore da un corpo piu' freddo ad uno piu' caldo come *unico risultato* di una trasformazione (vedi ad esempio Adkins p. 151).

- Per un **corpo qualsiasi** il rapporto $\frac{M(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)}$ e' anche esso una **funzione universale** $f(\nu, T)$ di T e ν . Infatti, per rispettare il bilancio energetico sulle pareti di una cavita' (pareti che come abbiamo detto non si comportano necessariamente come un corpo nero !!), la frazione assorbita dell'energia $\frac{c}{4}u(\nu, T) d\nu$ che incide per unita' di area nell'intervallo di frequenza $d\nu$, dovra' essere (vedi sempre Adkins p. 151) pari a quella emessa, ovvero

$$\alpha(\nu, T) \frac{c}{4} u(\nu, T) d\nu = M(\nu, T) d\nu$$

e quindi per un **corpo qualsiasi** alla temperatura T dovra' essere

$$\frac{M(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \frac{c}{4} u(\nu, T) = M_{bb}(\nu, T)$$

che, come abbiamo visto, e' una *funzione universale*. Ne consegue che l'emissivita' spettrale (o efficienza radiante) di un corpo sara' data da

$$\epsilon(\nu, T) = \frac{M(\nu, T)}{M_{bb}(\nu, T)} = \alpha(\nu, T) = 1 - r(\nu, T)$$

Questa sara' percio' massima quando e' massima $\alpha(\nu, T)$. Tanto meglio' assorbe un corpo (o tanto meno riflette) tanto piu' irradia e viceversa; corpi con pareti riflettenti non assorbono e quindi irradiano male (e' la ragione per cui le pareti interne dei thermos, o vasi di Dewar, sono specchiate, come pure le coperte usate per prestare i primi soccorsi agli assiderati!).

- Il potere emissivo di un corpo e' proporzionale alla quarta potenza di T . E' la **legge empirica di Stefan** enunciata nel 1879, dimostrata poi da Boltzmann (1884) per una cavit  a pareti riflettenti (vedi App. 7.3.3 e/o Adkins p. 151 e/o Born I° p. 489), secondo la quale

$$M_{bb}(T) = \int M_{bb}(\nu, T) d\nu = \sigma_B T^4$$

con $\sigma_B = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$. E' evidente che, se a T finita l'area dello spettro di emissione dovra' essere anche essa finita, lo spettro di emissione dovra' presentare un massimo da qualche parte!

- I^a **legge di Wien** (1893, vedi Born I° p. 489) che specifica ulteriormente le caratteristiche della funzione universale $u(\nu, T)$. Da considerazioni teoriche riguardanti la radiazione chiusa in una cavit  perfettamente riflettente soggetta ad una compressione adiabatica (termodinamica pi  effetto doppler) Wilhelm Wien ricav  infatti che deve essere

$$u(\nu, T) \propto \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (3.3)$$

dove F e' funzione omeogena di ν e T . Poiche' questo implica

$$M_{bb}(\nu, T) = \frac{c}{4} u(\nu, T) \propto \frac{c}{4} \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

questa legge contiene implicitamente la legge di Stefan-Boltzmann, infatti, integrando su tutte le frequenze si ha

$$M_{bb}(T) = \frac{c}{4} \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu \propto \frac{c}{4} \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \frac{c}{4} T^4 \int_0^\infty x^3 F(x) dx = \sigma_B T^4$$

La proporzionalita' deriva dal fatto che l'integrale e' stato reso indipendente da T . La costante di proporzionalita' potra essere calcolata solo conoscendo esplicitamente la legge di emissivita' del corpo nero e risultera' essere data da

$$\sigma_B = \frac{2\pi^5 K_B^4}{15h^3 c^2}.$$

- La II^a **legge di Wien** o legge dello spostamento (vedi App. 7.3.4), stabilisce che, al crescere della temperatura, la posizione in λ del massimo della curva $M_{bb}(\lambda, T)$, che indicheremo con λ_m , decresce come T^{-1} , ovvero

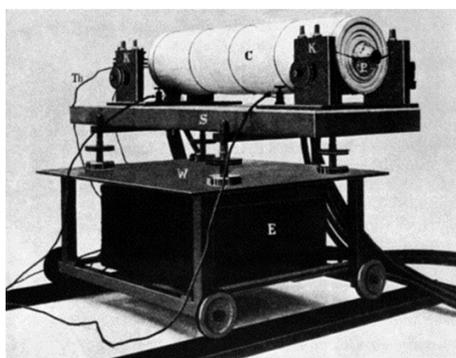
$$\lambda_m T = \text{costante} \quad (3.4)$$

Si noti che lo spettro rappresentato in funzione di ν da $M_{bb}(\nu, T)$, avra' anche esso un massimo ν_m ma sara' $\nu_m \neq c/\lambda_m$, infatti le due distribuzioni hanno **forma diversa**.

La relazione tra le due distribuzioni si ottiene, operando come per una qualsiasi funzioni di distribuzione, ovvero ponendo

$$M_{bb}(\lambda, T) = \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| M_{bb}(\nu, T) = \frac{c}{\lambda^2} M_{bb}\left(\frac{c}{\lambda}, T\right)$$

Il valore della costante, $2.898 \cdot 10^{-3} \text{m}\cdot\text{K}$, potrà essere ricavato sperimentalmente; sarà anche possibile calcolarlo numericamente conoscendo esplicitamente la legge di emissività del corpo nero.



*Der electrisch geheizte „absolut schwarze“ Körper
und seine Temperaturmessung;
von O. Lummer und E. Kurlbaum.
(Vorgetragen in der Sitzung vom 6. Mai 1898.)*

Il corpo nero di Lummer e Kurlbaum del 1898 costituito da un tubo di platino riscaldato in un involucro di ceramica. I corpi neri moderni non sono molto diversi.....

3.3 Densità di energia in cavità': la formula di Planck

Le leggi termodinamiche sin qui stabilite, pur ponendo vincoli stringenti alla forma dell'emissività di corpo nero (vedi in particolare la I^a legge di Wien) e quindi alla densità di energia di cavità', non forniscono una forma esplicita per $M_{bb}(\nu, T)$.

La formula di Wien

Wien stesso, dopo che ebbe dimostrato le due leggi termodinamiche che portano il suo nome, fu il primo a sviluppare una teoria per la **forma dello spettro**. Questa teoria, ispirata alla teoria cinetica dei gas (e successivamente ricavata in più modi anche da Planck partendo da una ben definita forma matematica per l'entropia dei risonatori/oscillatori) forniva

$$u(\nu, T) = a\nu^3 \exp\left(-b\frac{\nu}{T}\right) \quad (3.5)$$

Questa formula (che era consistente con una formula empirica ancora precedente e dovuta a Paschen, 1886), rispettava (guarda un po'!) la I° legge di Wien essendo, evidentemente, in questo caso

$$F\left(\frac{\nu}{T}\right) \propto \exp\left(-b\frac{\nu}{T}\right)$$

e produceva in effetti una densità di energia con l'andamento a campana con un massimo la cui posizione obbediva anche alla II° legge di Wien. Ma la teoria si basava su alcune ipotesi ad hoc (che la frequenza degli oscillatori fosse proporzionale alla velocità e che le velocità fossero distribuite come vuole la distribuzione di Maxwell valida per i gas) e non forniva i valori delle costanti a e b il cui significato restava piuttosto oscuro.

Nel frattempo però, lo stesso Wien insieme con Lummer, realizzò un nuovo corpo nero (1898) in grado di arrivare a $1500^\circ C$. Le nuove misure ottenute con questo corpo nero sebbene alle alte frequenze fossero in perfetto accordo con la forma dello spettro proposta e con la legge dello spostamento, mostravano serie discrepanze a bassa frequenza. Queste discrepanze furono definitivamente confermate, a fine 1899, da misure molto accurate nella regione tra 0.03 e $0.06 \mu m$ e per temperature comprese tra $200^\circ C$ e $1500^\circ C$ grazie alle quali fu stabilito definitivamente (Ottobre 1900) che, almeno in questa regione di frequenze, l'intensità risultava essere **direttamente proporzionale alla temperatura T** , in palese disaccordo con la formula di Wien. Un'obiezione forte alla legge di Wien era in effetti già stata sollevata da Lord Rayleigh (Maggio 1900) che non credeva alla formula perché questa prevedeva che, al di sotto di una certa frequenza, un aumento di temperatura non avrebbe portato a un aumento apprezzabile di emissione. Lord Rayleigh presentò nella stessa occasione una teoria classica (nota come legge di Rayleigh-Jeans) che, pur non potendo riprodurre gli andamenti esponenziali ad alta frequenza, teneva correttamente in conto del comportamento lineare in T a basse frequenze: come vedremo la teoria verrà poi ripresa da Einstein.

La formula 'ponte' di Planck

Per risolvere il problema Planck si mise al lavoro e partendo dai seguenti punti fermi:

- ad alta frequenza valeva la forma suggerita da Wien che rispettava la legge dello spostamento
- a bassa frequenza l'intensità era proporzionale a T

Inizialmente elaborò una *formula ponte* tra l'andamento proporzionale a T e l'andamento esponenziale della formula di Wien proponendo che

$$u(\nu, T) = \frac{a\nu^3}{\exp\left(b\frac{\nu}{T}\right) - 1}.$$

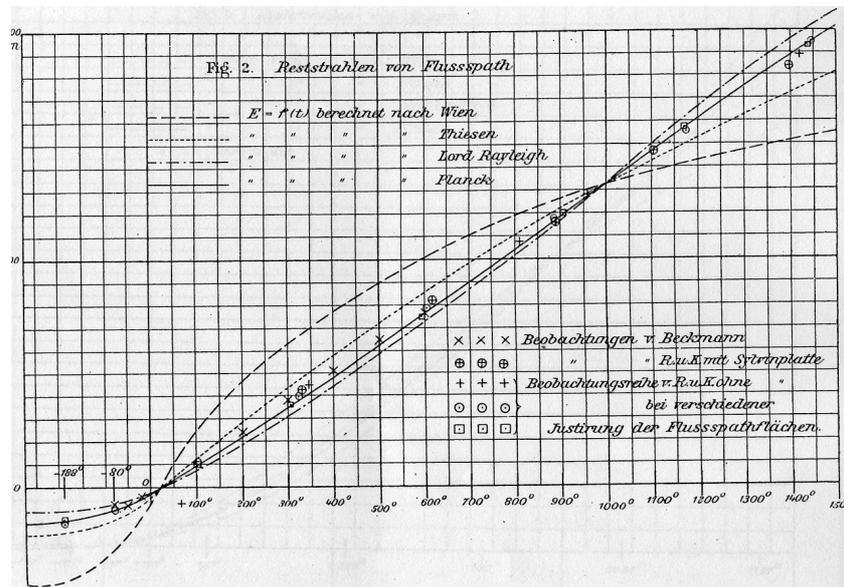


Figura 3.2: Emissivita' di corpo nero a bassa frequenza ($\lambda = 51.2 \mu$) in funzione della temperatura confrontati da Rubens e Kurlbaum con diverse teorie: quella di Wien (curva tratteggiata in alto) e quella di Ryleigh (la retta).

Questa formula possiede in effetti i limiti corretti, essendo

$$\begin{cases} \lim_{\nu \rightarrow \infty} u(\nu, T) \rightarrow a\nu^3 \exp(-b\frac{\nu}{T}) \\ \lim_{\nu \rightarrow 0} u(\nu, T) \rightarrow \frac{a}{b}\nu^2 T \end{cases}$$

e si dimostro' in ottimo accordo con tutti i dati sperimentali.

Era pur tuttavia anche questa una **formula empirica** in cui le costanti a e b non avevano un significato fisico chiaro e potevano solo essere derivate dai dati sperimentali. Planck cerco' quindi di ricavare la formula basandosi sui due pilastri della Fisica dell'epoca: la **termodinamica** e l'**elettromagnetismo**. Essendo libero di scegliere le pareti della cavita' e, non ancora convinto (come peraltro molti suoi contemporanei) dell'esistenza degli atomi, le immagino' come un continuo coperto di imprecisati oscillatori, o risonatori, carichi con frequenze proprie distribuite con continuita'.

Grazie all'**elettromagnetismo** riuscì a calcolare la condizione di equilibrio tra la radiazione e gli oscillatori delle pareti esprimendo l'energia media $\langle w_\nu \rangle$ di un risonatore di frequenza ν in termini della densita' di energia $u(\nu, T)$ in cavita'. In pratica uguaglio' la potenza emessa in media dai risonatori sulle pareti, che usando la formula di Larmor puo' essere espressa in termini dell'energia media $\langle w_\nu \rangle$, al lavoro fatto per unita' di tempo dalla

radiazione sui risonatori, proporzionale a $u(\nu, T)$, ottenendo (vedi App. 7.3.5)

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \langle w_\nu \rangle. \quad (3.6)$$

Restava a questo punto da trovare il legame tra $\langle w_\nu \rangle$ e la temperatura T . Per distribuire l'energia tra gli oscillatori di diversa frequenza propria, Planck fece ricorso alla meccanica statistica, di recente sviluppata da **Boltzmann**, ma non si affido' al calcolo dell'energia media (il perche' resta a tuttoggi un mistero). Peraltro se lo avesse fatto, dovendo essere per Boltzmann $\langle w_\nu \rangle = K_B T$, avrebbe ottenuto

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 K_B T.$$

riproducendo cosi' solo il limite a basse frequenze descritto dalla cosiddetta **formula di Rayleigh-Jeans** (che l'avevano ottenuta seguendo in realta', come vedremo, un altro ragionamento). Questa formula come abbiamo gia' accennato, sposava molto bene i dati sperimentali a bassa frequenza ma divergeva ad alte frequenze dando origine alla cosiddetta **catastrofe ultravioletta**. In effetti, pur obbedendo alla I^a legge di Wien nella forma generale, essendo in questo caso

$$F\left(\frac{\nu}{T}\right) = \left(\frac{\nu}{T}\right)^{-1},$$

la formula di Rayleigh-Jeans non avrebbe mai potuto rispettare ne' legge di Srefan-Boltzmann ne la II^a legge di Wien, inquanto *aveva integrale divergente* essendo

$$\int_0^\infty x^3 F(x) dx = \int_0^\infty x^2 dx \rightarrow \infty$$

e *non presentava un massimo*. Lord Rayleigh ne era cosciente.

Una vaga giustificazione all'atteggiamento scettico di Planck verso l'uso della distribuzione di Boltzmann dell'energia potrebbe essere intuita guardando, a posteriori, l'andamento dell'energia media $\langle w_\nu \rangle$ in funzione della temperatura, vedi il seguito. Di fatto Planck provo' a lavorare con l'**entropia** anche perche' credeva al valore delle leggi assolute, come quelle della **termodinamica**, tra cui appunto quella dell'aumento dell'entropia. [*The spectral density of black body radiation ... represents something absolute, and since the search for the absolutes has always appeared to me to be the highest form of research, I applied myself vigorously to its solution. (Planck)*].

Parti' quindi dalla relazione tra l'entropia S e l'energia interna $U = N \langle w_\nu \rangle$ per un insieme di N oscillatori di frequenza ν . Sfruttando la relazione termodinamica

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$$

valida per un sistema che non compie lavoro meccanico verso l'esterno, e la relazione proposta da Boltzmann

$$S = K_B \log W_{tot}$$

riuscì a ricavare la dipendenza di $\langle w_\nu \rangle$ da T . Per calcolare il numero totale di microstati W_{tot} usando il calcolo combinatorio fu costretto ad introdurre, proprio come fece Boltzmann nel ricavare la funzione di distribuzione dell'energia, la quantità finita di energia $\Delta\epsilon$ che si sarebbe poi dovuto mandare a zero. Così facendo (per la derivazione vedi App. 7.3.5 o, per una versione alternativa dovuta ad Einstein, vedi Born II° p 103) ottenne, prima di fare il passaggio al limite, l'espressione

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\Delta\epsilon}{\exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{K_B T}\right) - 1} \quad (3.7)$$

Questa formula, qualora la costante $\Delta\epsilon$ fosse mandata a zero, avrebbe riprodotto la formula di Rayleigh-Jeans essendo

$$\lim_{\Delta\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta\epsilon}{\exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{K_B T}\right) - 1} = K_B T.$$

Planck si accorse però che se, **prima di fare il limite** $\Delta\epsilon \rightarrow 0$, avesse imposto alla formula ottenuta di rispettare la I° legge di Wien, avrebbe ottenuto proprio la formula ponte. Per farlo bisognava assumere che $\Delta\epsilon$ fosse proporzionale alla frequenza ν per cui Planck introdusse la costante h , che prende il suo nome, e, in quello che egli stesso definì un *desperate act*, formulò per la prima volta l'idea dell'esistenza dei *quanti* di energia ponendo

$$\Delta\epsilon = h\nu$$

Ottenne così (1901) la formula che a tutt'oggi usiamo per descrivere la radiazione di corpo nero, ovvero:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}. \quad (3.8)$$

Come abbiamo già notato la formula di Planck si comporta effettivamente come la formula di Wien ad alte frequenze, essendo

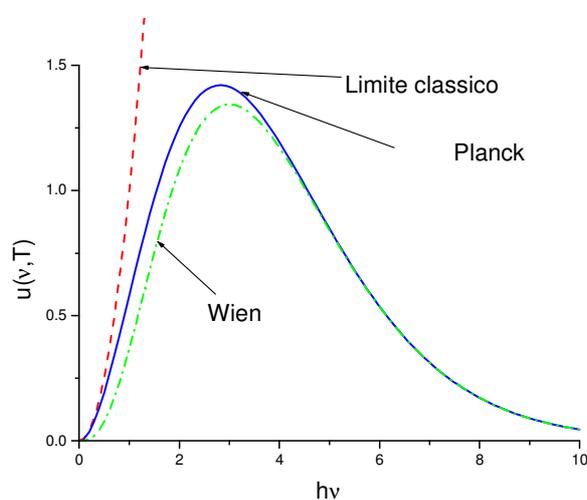
$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{K_B T}\right),$$

e riproduce esattamente la formula di Rayleigh e Jeans diventando proporzionale a T a basse frequenze essendo

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} K_B T.$$

Fornisce quindi, per lo spettro di emissività del corpo nero

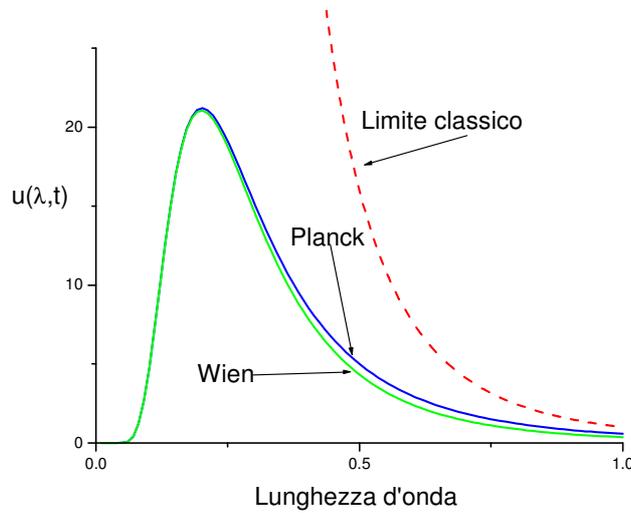
$$M_{bb}(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right] - 1}. \quad (3.9)$$



Radiazione di corpo nero in funzione della frequenza; la formula di Planck e' confrontata con il limite classico (Rayleigh-Jeans) e con la forma di Wien

Passando alla emissività in λ , avremo invece

$$M_{bb}(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left[\frac{hc}{\lambda K_B T}\right] - 1}. \quad (3.10)$$



Radiazione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda; la formula di Planck e' confrontata con il limite classico (Rayleigh-Jeans) e con la forma di Wien

La formula come gia' detto **riproduce perfettamente i dati sperimentali** a tutte le frequenze e a tutte le temperature, cosa che consenti' a Planck stesso di fissare con buona approssimazione i valori delle due costanti coinvolte, la costante di Planck h e la costante di Boltzman K_B (il cui valore numerico non era ancora noto con grande precisione), a partire dai valori sperimentali delle costanti a e b della formula ponte ottenendo (1901)

$$\begin{cases} h = \frac{a}{\frac{8\pi}{c^3}} = 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} \\ K_B = \frac{h}{b} = 1.346 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K} \end{cases}$$

Il valore trovato per la costante di Boltzman K_B consenti' inoltre di ricavare, a partire dalla ben nota costante dei gas R , una stima abbastanza accurata del numero di Avogadro N_A

$$N_A = \frac{K_B}{R} = 6.17 \cdot 10^{23} \quad (3.11)$$

che risultava in buon accordo con le altre (scarse) determinazioni dell'epoca (vedi a proposito l'appendice sul moto Browniano).

Il valori oggi accettati per queste costanti sono

$$\begin{cases} h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec} \\ K_B = 1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\ N_A = 6.02214179 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{cases}$$

Oviamente dalla formula di Planck e' possibile ricavare, per derivazione analitica, tutte le leggi termodinamiche sul corpo nero (vedi App. 7.3.8).

Vale la pena notare che:

- Accettando l'ipotesi di Planck, l'energia media di un oscillatore/risonatore di frequenza ν sarà

$$\langle w_\nu \rangle = \frac{u(\nu, T)}{\frac{8\pi}{c^3} \nu^2} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}$$

che dipende dalla frequenza oltre che dalla temperatura e che solo nel limite $K_B T \gg h\nu$ fornisce il risultato dell'equipartizione classica, indipendente dalla frequenza.

- Il valore della costante di Planck fornisce valori molto piccoli per le energie caratteristiche $\Delta\epsilon = h\nu = hc/\lambda$ ma non necessariamente tali rispetto a $K_B T$!
- Analizzando le tre formule interpretative che abbiamo incontrato, ossia

$$\langle w_\nu \rangle = \begin{cases} K_B T & \text{classica} \\ h\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{K_B T}\right) & \text{Wien} \\ \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} & \text{Planck} \end{cases}$$

si vede molto bene come la formula di Planck faccia realmente da ponte tra il risultato classico e quello di Wien (vedi capitolo successivo).

Applicazioni della formula di Planck La formula di Planck può essere applicata a determinare la temperatura efficace delle stelle semplicemente osservando il suo spettro di emissione. In effetti le stelle sono dei buoni corpi neri per diversi motivi. Da un lato, se li pensiamo come corpi estesi, perché i gas caldi delle loro atmosfere sono molto opachi (nel senso che assorbono bene a qualsiasi frequenza). Dall'altro, se li pensiamo come una cavità il cui foro è proprio la superficie esterna, perché essendo di grandi dimensioni, il rapporto tra la superficie emittente e il volume racchiuso che vale

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{R}$$

è sempre molto piccolo (per il sole $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{-1}$).

Trattare gli astri come corpi neri consente quindi di ricavare la loro temperatura superficiale; ad esempio poiché lo spettro del sole ha il massimo per $\lambda_m = 470 \text{ nm}$, essendo per la legge dello spostamento,

$$\lambda_m T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

si ricava $T = \frac{2.898}{0.47} 10^3 = 6160 \text{ K}$; un valore abbastanza simile a quello (5782 K) ricavabile analizzando tutto lo spettro (vedi figura).

Ovviamente, come si vede nella figura allo spettro di corpo nero degli astri possono essere sovrapposte strutture fini specifiche e deformazioni spettrali che lasciano un qualche margine di indeterminazione sulla temperatura.

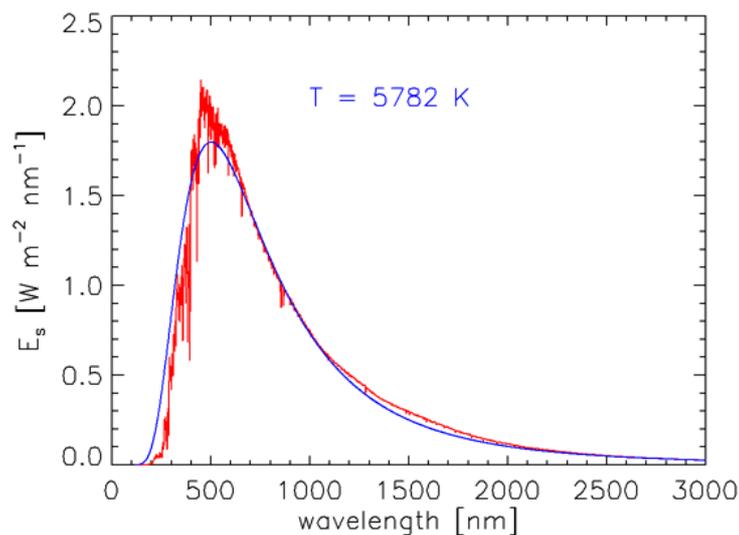


Figura 3.3: Spettro solare in funzione della lunghezza d'onda misurato in alta atmosfera e sovrapposto lo spettro teorico di corpo nero a 5782 K

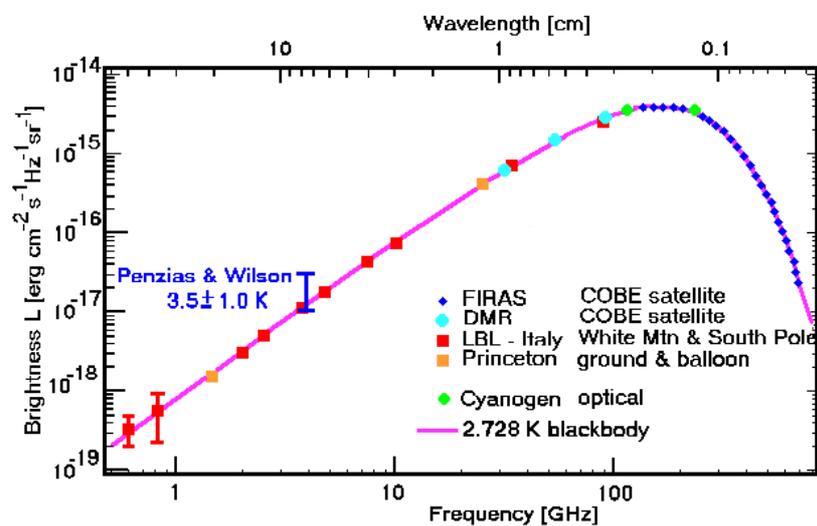


Figura 3.4: Spettro della radiazione di fondo in funzione della frequenza confrontato con un corpo nero a 2.728 K (linea continua). Notate la scala log-log e l'andamento lineare a basse frequenze con pendenza 2 previsto dalla legge di Raylaeigh-Jeans.

Il fondo cosmico di radiazione ha anche esso lo spettro di un corpo nero con $T = 3K$.



Un moderno corpo nero per calibrazioni capace di lavorare a temperature da 200°C a 1150°C . In pratica un forno molto ben isolato e a temperatura molto ben controllata con un piccolo foro.

3.4 Cosa e' realmente quantizzato?

Planck non credeva in realta' che la quantizzazione riguardasse effettivamente l'energia degli oscillatori, ne' tantomeno che riguardasse la radiazione elettromagnetica; credeva piuttosto che ad essere quantizzati fossero gli **scambi di energia** tra oscillatori e radiazione.*but Planck now introduced the startling assumption that the vibrators did not emit energy in a continuous stream, but by a series of instantaneous gushes (J. Jeans).*

Einstein non era dello stesso avviso, pur credendo nella **validita'** della formula, era convinto che la **derivazione** della formula di Planck contenesse una mostruosa contraddizione (cui accenniamo in Appendice 7.3.5), e tentava perciò di darne una diversa interpretazione pensando in particolare alla quantizzazione come ad una proprieta' intrinseca della radiazione elettromagnetica. In un lavoro intitolato *Un punto di vista euristico sulla creazione e conversione della luce* (uscito nello stesso anno, 1905, e sulla stessa rivista in cui comparve la teoria della relativita' ristretta), Einstein osserva, svolgendo considerazioni di tipo termodinamico, che la formula di Wien per lo spettro del corpo nero, almeno ad alta frequenza dove peraltro funziona bene, suggerisce appunto che la **radiazione stessa sia quantizzata** e che si comporti come un **gas di particelle** di energia $h\nu$; queste sarebbero state poi (1926) battezzate **fotoni** dal chimico statunitense Gilbert N. Lewis (Vedi App. 7.3.6). In effetti, partendo da questo assunto, che equivaleva a trasferire alla radiazione le ipotesi di quantizzazione delle energie suggerita da Planck, Einstein mostrera' poco piu' tardi (1909) che la formula di Planck puo' essere ricavato studiando le proprieta' della sola radiazione

elettromagnetica senza bisogno di introdurre i risonatori delle pareti ne' tantomeno di dover calcolare, con l'elettromagnetismo classico, i loro scambi di energia con la radiazione.

Il lavoro del 1905 era focalizzato nel mostrare che, con l'idea dei quanti di radiazione, si potevano spiegare meglio le caratteristiche di diversi fenomeni relativi all'interazione radiazione-materia che l'elettromagnetismo classico non riusciva a spiegare. Il punto di forza del lavoro (per il quale si guadagnò il premio Nobel) era la brillante interpretazione dell'*effetto fotoelettrico*, ovvero della produzione di raggi catodici (elettroni) ottenuti illuminando catodi metallici. L'effetto era noto da diverso tempo ma la sua spiegazione lasciava molti punti oscuri. La spiegazione totalmente rivoluzionaria suggerita da Einstein, e che descriveremo in dettaglio, e' considerata giustamente la prima e piu' forte evidenza a favore della quantizzazione della radiazione elettromagnetica. Sebbene l'idea abbia inizialmente lasciato piuttosto perplessi i fisici, il successo che ottenne nel descrivere i risultati sperimentali che erano stati raccolti con grande cura da Millikan, peraltro nell'intento di screditarla, consentirà ad Einstein di ampliare l'idea della quantizzazione e di usarla efficacemente per spiegare molti altri fatti sperimentali.

Cominceremo col vedere (stravolgendo un po' la cronologia delle scoperte) l'applicazione della quantizzazione dell'energia al calcolo dei **calori specifici** dei solidi, che e' databile intorno al 1907, per poi affrontare l'interpretazione rivoluzionaria della radiazione elettromagnetica in termini di quanti partendo dalla descrizione dell'**effetto fotoelettrico**, rivedendo poi la descrizione della radiazione di **corpo nero** e infine illustrando le previsioni sulla diffusione della radiazione elettromagnetica da parte di elettroni liberi nota come effetto **Compton**.

Capitolo 4

La quantizzazione degli oscillatori meccanici

4.1 Il congelamento dei gradi di liberta'

I molti quesiti lasciati aperti dalla meccanica statistica classica a proposito dei calori specifici furono interpretati alla luce dell'ipotesi della **quantizzazione dell'energia**, ossia dell'ipotesi che l'energia anche per i sistemi meccanici come per la radiazione elettromagnetica, non possa essere posseduta o scambiata in quantita' arbitrarie ma solo in pacchetti elementari non ulteriormente suddivisibili detti **quanti**. L'idea era nata (**Planck, 1900**) come una necessaria, anche se poco comprensibile ipotesi, per ottenere un'energia media degli oscillatori (di atomi in grado di assorbire ed emettere r.e.m. ancora non se ne parlava!), grazie ai quali secondo Planck la radiazione e.m. si portava all'equilibrio con le pareti di una cavitá, in grado di riprodurre la catastrofe ultravioletta dello spettro di **corpo nero**.

Contrariamente alla **quantizzazione della materia** (le cui origini scientifiche poggiano sull'interpretazione atomistica di Dalton e Avogadro e sui risultati della teoria cinetica di Maxwell e della meccanica statistica di Boltzmann) e alla **quantizzazione della carica elettrica** (esperienze di Faraday e successivamente di Millikan, vedi App. 7.5.3) che erano gia' ampiamente accettate all'inizio del XX° secolo perche' si inserivano entrambe bene nel contesto teorico preesistente, la **quantizzazione dell'energia di sistemi meccanici**, ovvero la quantizzazione della fisica del movimento stesso, si presentava come un fatto intrinsecamente rivoluzionario in quanto necessitava di una teoria completamente nuova.

Le implicazioni che questa ipotesi della quantizzazione dell'energia, che Planck stesso definí un tentativo "disperato" aveva per i tutti i sistemi oscillanti, furono portate alle loro logiche conseguenze soprattutto grazie all'interpretazione datane poco piu' tardi da **Einstein** e da **Debye** che, per primi, attribuirono a questi quanti una realta' fisica.

Nel 1907, cioe' poco dopo aver interpretato con successo (1905) l'effetto fotoelettrico

ed altri fenomeni di interazione radiazione materia quantizzando le oscillazioni della radiazione elettromagnetica stessa, Einstein ipotizzò che, adottando le stesse ipotesi, si potesse calcolare anche l'energia media di **qualsiasi oscillatore**, anche meccanico, di frequenza ν , in particolare quella delle vibrazioni atomiche nei cristalli. Le ipotesi da fare erano che:

- le energie possibili per un oscillatore dovevano essere discrete ed equispaziate di una quantità $h\nu$, e date quindi da

$$E_n = nh\nu \quad \text{con } n \text{ intero positivo}$$

- le medie vanno calcolate sommando sui possibili stati usando come peso statistico la funzione di distribuzione dell'energia predetta da Boltzmann

Con queste ipotesi il calcolo esplicito (vedi App. 7.3.7) fornisce per l'energia media

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{K_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{K_B T}\right)} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}.$$

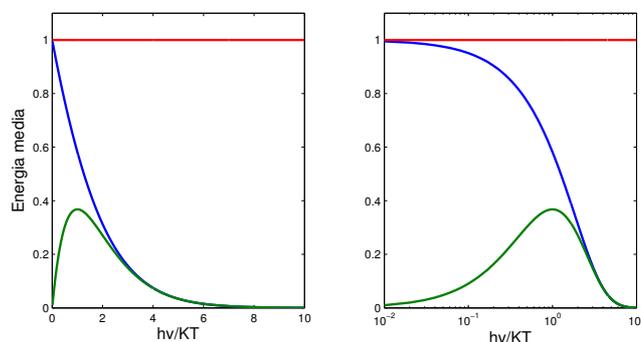
Einstein applicò questa formula alle **vibrazioni degli atomi in un cristallo** spiegando così la diminuzione a bassa temperatura del calore specifico dei solidi. L'idea di trattare quantisticamente le vibrazioni degli atomi fu presto estesa anche alle molecole (Paul Ehrenfest, 1913, E. Holm 1913 e Planck 1915), e con essa si riuscirono anche a spiegare molte delle contraddizioni riscontrate dalla teoria classica dei calori specifici dei gas molecolari.

Vediamo in dettaglio cosa implica la formula di Einstein/Planck.

Innanzitutto notiamo che contrariamente a quanto previsto dal risultato classico $\langle E \rangle_{Cl} = K_B T$, l'energia media degli oscillatori è funzione anche della loro frequenza ν e potrà anche essere scritta come

$$\langle E \rangle = \frac{x}{\exp(x) - 1} \langle E \rangle_{Cl} \quad \text{con } x = \frac{h\nu}{K_B T}.$$

Letta come funzione della frequenza ν si vede molto bene che per frequenze tali che $x = \frac{h\nu}{K_B T} \ll 1$ la formula riproduce



L'energia media in unita' $K_B T$ di un oscillatore alla temperatura T al variare della frequenza ridotta $\frac{h\nu}{K_B T}$. La retta orizzontale rossa e' il limite classico, la linea verde in basso il modello di Wien e la linea blu che li raccorda e' il risultato di Planck. Nel pannello di destra la scala delle frequenze e' logaritmica per meglio vedere il raccordo operato dalla formula di Planck

il risultato classico essendo

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\exp(x) - 1} = 1$$

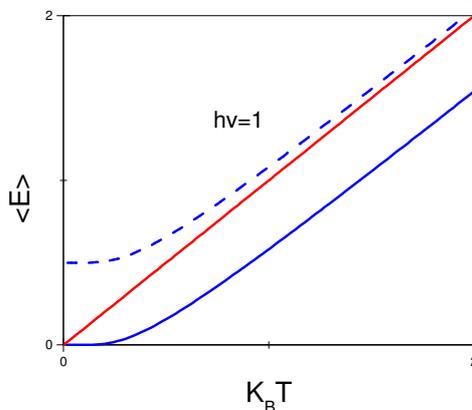
Al crescere di x si ottiene invece

$$\langle E \rangle \rightarrow x \exp(-x) \langle E \rangle_{Cl};$$

l'energia media coincide con quanto previsto dalla formula di Wien e crolla in modo sostanzialmente esponenziale. In un insieme di oscillatori di diversa frequenza, quelli con $h\nu > K_B T$ contribuiranno quindi progressivamente meno all'energia media complessiva; e' cosi' che si ottiene, come abbiamo visto, la catastrofe ultravioletta per la radiazione di corpo nero.

Letta come funzione della temperatura a frequenza fissa, si vede come per temperature alte, tali che $x = \frac{h\nu}{K_B T} \ll 1$, si avra'

$$\langle E \rangle \rightarrow \langle E \rangle_{Cl}$$



Andamento al variare di T dell'energia media di un oscillatore classico (rosso) e quantizzato (blu) assumendo $E_n = nh\nu$. Tratteggiato in blu il risultato esatto della meccanica quantistica ottenuto assumendo $E_n = (n + 1/2)h\nu$ che include l'energia di punto zero.

con un andamento (linea blu continua) che avr  la **stessa pendenza** pur presentando uno **scarto** che tuttavia diventera' progressivamente sempre piu' insignificante. A basse temperature invece, ovvero per $K_B T \ll h\nu$, l'andamento sara' dato da

$$\langle E \rangle_{T \rightarrow 0} \rightarrow h\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{K_B T}\right)$$

e per $T \rightarrow 0$ l'energia media andra' a zero con una pendenza sempre piu' bassa. Come vedremo sara' proprio questo a determinare l'andamento a zero del calore specifico di un insieme di oscillatori. Si noti anche che il rapporto col valore classico diventa progressivamente piu' piccolo.

Possiamo cercare di capire il perche' di questo comportamento dell'energia media quantistica osservando che, poiche' le energie sono discrete, se a una data frequenza ν la loro spaziatura $h\nu$ e' molto inferiore a $K_B T$, (che rappresenta la scala su cui varia l'esponentiale di Boltzmann) la somma quantistica e' ben rappresentata dall'integrale e si riottiene il risultato classico previsto dall'equipartizione; in questo caso molti multipli di $h\nu$ vengono campionati con un peso ragionevole ($> 1/e$). Quando invece la temperatura scende, o equivalentemente si considera un oscillatore a frequenza piu' alta, l'integrale sovrastima sempre piu' il contributo discreto e la maggior parte dei multipli di $h\nu$ risultera' fortemente depresso come mostrato nella figura seguente.

In altre parole, per temperature $K_B T \gg h\nu$ si riottiene il comportamento classico previsto dall'equipartizione mentre per temperature inferiori si avranno deviazioni dipendenti dalla frequenza ν dell'oscillatore.

Ovviamente, come gia' fatto per la radiazione elettromagnetica, potremo anche in questo caso porre

$$\langle E \rangle = \langle nh\nu \rangle = h\nu \langle n \rangle$$

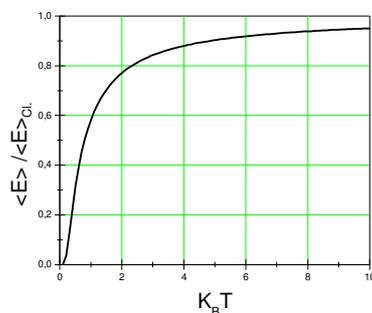


Figura 4.1: Rapporto tra energia media di un oscillatore quantizzato con $E_n = nh\nu$ e il corrispondente valore classico $E = K_B T$

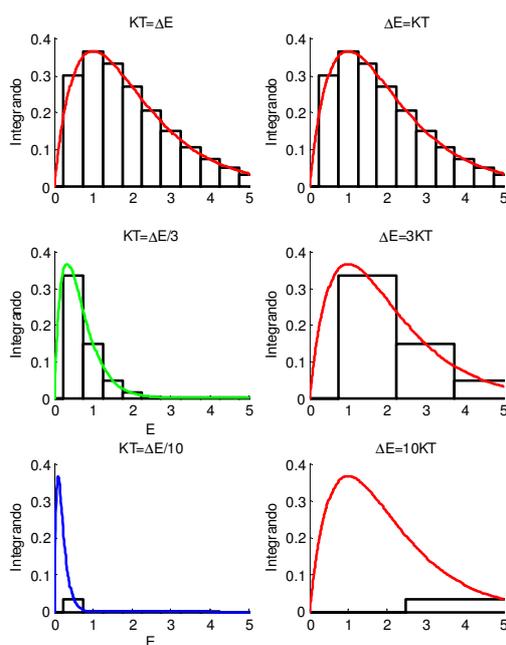


Figura 4.2: Visualizzazione grafica dell'effetto della distribuzione discreta di frequenze sul valore dell'energia media per oscillatori con la stessa frequenza a tre diverse temperature (prima colonna) e stessa temperatura ma diversa frequenza (seconda colonna). La linea continua e' la funzione integranda $\sim E \exp(-h\nu/K_B T)$ per l'energia media classica, mentre l'area dell'istogramma rappresenta il calcolo quantistico.

introducendo il cosiddetto "numero medio di occupazione" dato da

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}$$

In questo contesto, e cioè quello delle vibrazioni meccaniche, $\langle n \rangle$ potrà essere interpretato come il valor medio del numero di quanti vibrazionali eccitati nell'oscillatore di frequenza ν .

Vediamo ora le conseguenze di questa formula sui calori specifici.

4.2 Il solido di Einstein

Seguendo Einstein, assumiamo che in un solido *ogni atomo si comporti come un oscillatore tridimensionale indipendente*, ciascuno avente la **stessa frequenza** ν_0 (detta frequenza di Einstein). Come abbiamo visto, ognuno di questi atomi contribuirà con $3 + 3 = 6$ termini quadratici nell'espressione dell'energia meccanica e l'equipartizione fornirà per **qualsiasi solido**, indipendentemente dal valore di ν_0 , un'energia interna data da

$$U(T) - U_0 = N6 \frac{K_B T}{2} = 3N K_B T$$

in accordo con la legge di Dulong e Petit.

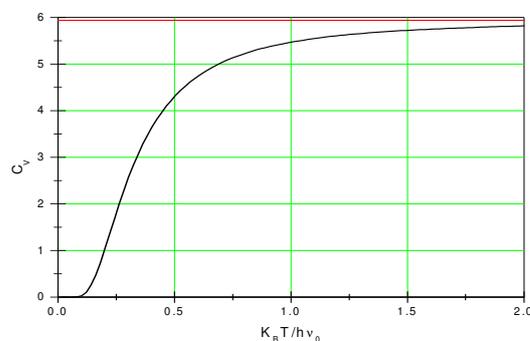
Con l'ipotesi di quantizzazione si ottiene invece

$$U(T) - U_0 = N3 \langle E \rangle = 3N \frac{h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right) - 1} = 3N K_B T \left[\frac{\frac{h\nu_0}{K_B T}}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right) - 1} \right]$$

che, derivando rispetto alla temperatura e dividendo per il numero di moli N_m , fornisce, per il calore specifico molare:

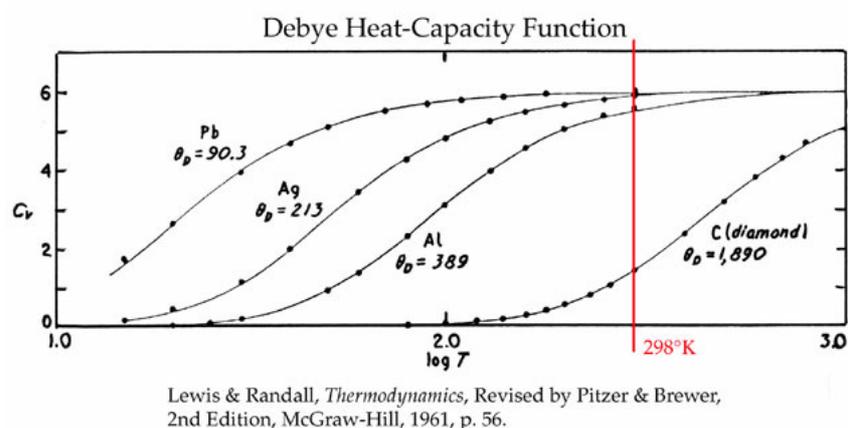
$$C_V = \frac{3N K_B}{N_m} \frac{\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right) - 1\right]^2} = 3R \frac{\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right) - 1\right]^2}$$

La figura mostra l'andamento per $C_V(T)$ previsto dalla formula di Einstein. Si noti che ad alte temperature, sviluppando in serie l'esponenziale al denominatore, si ottiene un andamento $3R \exp\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)$ che tende asintoticamente a $3R$; più precisamente per $K_B T = h\nu_0$ si arriva già a circa $0.92 \cdot 3R$ essendo il punto di flesso della curva vicino a $K_B T = 0.2 \cdot h\nu_0$. Le deviazioni da questo limite cominciano a farsi sentire quindi per $K_B T \simeq h\nu_0$, fino ad ottenere, a basse temperature, un andamento del tipo $\left(\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu_0}{K_B T}\right)$ dominato dall'esponenziale.

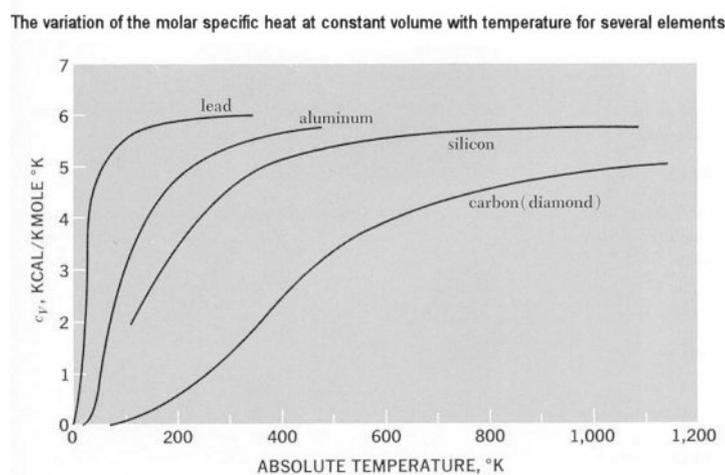


Andamento in funzione della temperatura del calore specifico di un solido di Einstein

Poiche' la frequenza degli oscillatori ν_0 sara' tanto piu' alta quanto meno compressibile (ovvero piu' rigido) e' il solido, a temperatura finita si osserveranno maggiori deviazioni dalla legge di Dulong e Petit per i solidi meno compressibili come ad esempio il diamante. In ogni caso, a temperatura sufficientemente bassa ($K_B T < h\nu_0$), le deviazioni dalla legge saranno osservabili per tutti i solidi.



Calori specifici a bassa temperatura per diversi tipi di solido. Si noti la scala logaritmica in temperature. A temperatura ambiente le deviazioni dalla legge di Dulong e Petit sono tanto maggiori tanto piu' rigido e' il solido in questione.



Gli stessi in scala lineare.

Le previsioni del modello di Einstein sebbene in accordo qualitativo con i dati sperimentali non era interamente soddisfacente. Infatti i dati ottenuti da Nernst bassissime temperature mostravano un andamento universale di tipo $\propto T^3$ anziché esponentiale. Un raffinamento del modello di Einstein, elaborato nel 1912 indipendentemente da Debye e Von Karmann, stabilirà che nei solidi isolanti questo andamento è universalmente dato proprio da una legge T^3 .

In effetti lo stesso Einstein sapeva che il suo modello non poteva essere adeguato perché gli atomi in un cristallo **non sono oscillatori indipendenti** e non vibrano ad una sola frequenza ν_0 e che per ottenere il risultato giusto bisognava conoscere tutte le frequenze vibrazionali nel cristallo per calcolare

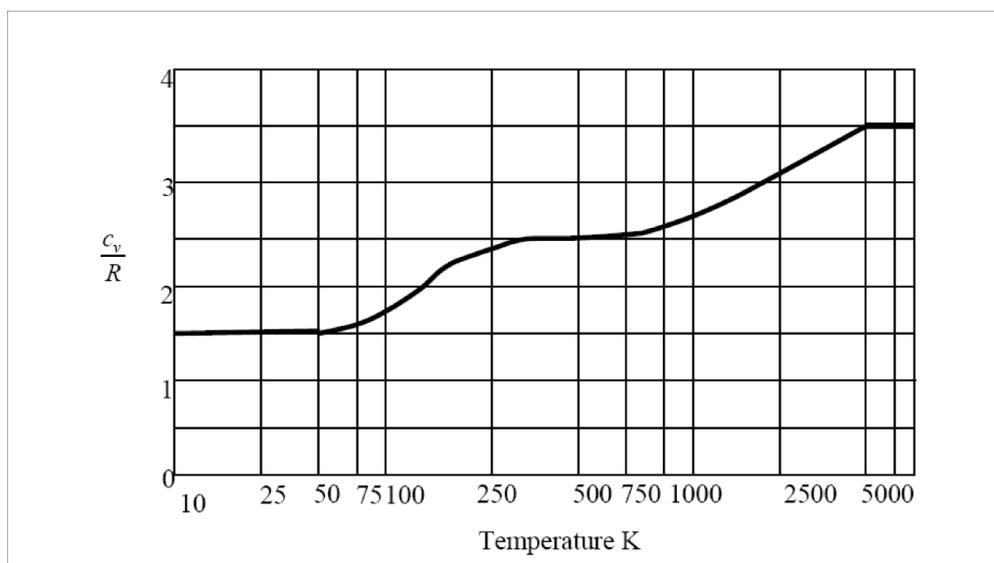
$$U(T) - U_0 = \sum_{l=1}^{3N} \frac{h\nu_l}{\exp\left(\frac{h\nu_l}{K_B T}\right) - 1}$$

dove la somma è estesa a tutte le frequenze proprie del cristallo trattato come un sistema accoppiato di N atomi (molecola gigantesca) che fornisce, a prescindere dalle ipotesi di quantizzazione, $3N$ modi vibrazionali con diversa frequenza ν_l .

Einstein non riuscì però (una volta tanto !!) ad eseguire la somma in modo da mostrare il comportamento universale a basse temperature ma ci riuscì pochi anni dopo (1912) Debye (vedi App. 7.4.1). L'intuizione di Einstein però (viz. di usare la statistica di Boltzmann su livelli discreti di energia) spiegava qualitativamente molte contraddizioni della teoria classica. Infatti:

- poiché ad una data temperatura T , i modi con $h\nu \gg K_B T$ contribuiranno molto poco (rispetto alla previsione classica) al calore specifico, i gradi di libertà delle

vibrazionali molecolari, che hanno frequenze vibrazionali che vanno da diverse centinaia e qualche migliaio di cm^{-1} , sono, a temperatura ambiente ($K_B T_{amb} = 208 cm^{-1} = 25 meV$) praticamente ”congelati”



Capacita' termica molare per l'idrogeno molecolare H_2 . Notate il salto tra 100 e 200 K dovuto allo scongelamento dei gradi di liberta' rotazionali e quello tra 100 e 5000 K dovuto allo scongelamento del grado vibrazionale. La scala della temperatura e' logaritmica!!

- lo stesso vale per il contributo degli **elettroni legati** negli atomi e nelle molecole; le ”frequenze proprie” degli elettroni sono ancora piu' alte (diversi eV come vedremo)
- si puo' anche capire qualitativamente l'assenza del **grado rotazionale assiale** nelle molecole lineari nonostante le dimensioni finite degli atomi. Infatti anche gli stati rotazionali verranno quantizzati e poiche' , viste le dimensioni del nucleo, i periodi di rotazione assiale saranno molto minori di quelli della rotazione intorno all'asse (frequenze maggiori) e' ragionevole aspettarsi che il **quanto rotazionale** associato a questa rotazione sia molto piu' grande di quello associato alla rotazione intorno all'asse perpendicolare a quello della molecola. Ne consegue che le rotazioni intorno all'asse avranno una separazione molto elevata tra i livelli energetici e dovranno essere considerate anche esse ”congelate” a qualsiasi temperatura ragionevole (compatibile cioe' con l'esistenza stessa delle molecole). A temperatura ambiente, dove possiamo ritenere congelati i gradi vibrazionali e il grado rotazionale assiale (ma non gli altri

gradi rotazionali) possiamo quindi prevedere:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V = \begin{cases} \frac{5}{2}R \text{ per molecole lineari} \\ 3R \text{ per tutte le altre} \end{cases} \\ C_P = \begin{cases} \frac{7}{2}R \text{ per molecole lineari} \\ 4R \text{ per tutte le altre} \end{cases} \\ \gamma = \begin{cases} \frac{7}{5} = 1.4 \text{ per molecole lineari} \\ \frac{4}{3} = 1.\bar{3} \text{ per tutte le altre} \end{cases} \end{array} \right.$$

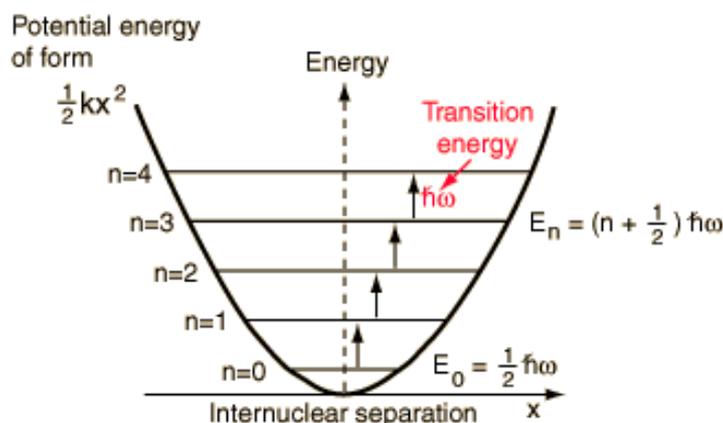
In realta' non proprio tutto veniva spiegato; ad esempio non si spiegava la mancanza del **contributo elettronico nei metalli** dove gli elettroni sono assimilabili a un gas di particelle liberema per ora, chi si accontenta gode.....La trattazione del contributo elettronico al calore specifico dei metalli richiederà l'avvento delle statistiche quantistiche, in particolare della statistica di Fermi-Dirac (1926) che tratta correttamente particelle indistinguibili di momento angolare intrinseco semintero.....la storia e' ancora lunga.

4.3 L'energia di punto zero

La meccanica quantistica, sviluppatasi negli anno '20 e '30, ritrovera' la quantizzazione dei livelli energetici di un oscillatore armonico ipotizzata da Planck e da Einstein. Va notato pero' che la soluzione esatta fornita dalla meccanica quantistica per i livelli energetici sara'

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu = nh\nu + \frac{1}{2}h\nu.$$

Questa e' leggermente diversa da quella proposta da Einstein in quanto contiene in piu' un termine costante pari a $\frac{1}{2}h\nu$. Lo schema dei livelli energetici di un oscillatore dovra' quindi essere rappresentato come in figura:



Schema dei livelli di un oscillatore armonico. La spaziatura dei livelli $h\nu_0$, come pure il valore minimo dell'energia pari a $\frac{1}{2}h\nu_0$ sono determinati dalla curvatura del potenziale nel minimo.

Questo termine, della cui esistenza lo stesso Einstein si era già convinto nel 1913, è detto *energia di punto zero*. La sua origine è dovuta a un teorema generale della meccanica quantistica che impedisce allo stato fondamentale di un qualsiasi sistema, in presenza di un potenziale confinante, di essere zero; questa è a sua volta una diretta conseguenza del principio di indeterminazione di Heisenberg.

È evidente tuttavia che l'esistenza dell'energia di punto zero è del tutto **irrilevante nella teoria dei calori specifici**. Questa infatti darà luogo ad un termine aggiuntivo costante all'energia media (vedi figura precedente, linea blu tratteggiata) che non avrà nessuna influenza sulla **derivate rispetto alla temperatura**.

Anche per quanto riguarda la teoria del corpo nero la presenza dell'energia di punto zero è ininfluente. Infatti l'inclusione nella densità di energia $u(\nu, T)$ del contributo dovuto all'energia di punto zero degli oscillatori ci fornisce per la densità di energia in cavità

$$u(\nu, T) = \frac{1}{V} \rho_\nu \langle w_\nu \rangle = \frac{1}{V} \rho_\nu \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) h\nu.$$

che differisce dalla formula di Planck per un termine in più dato da

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{2} h\nu.$$

Questo termine, per quanto trascurabile a temperature finite e a frequenze non troppo alte, darebbe luogo ad un termine con dipendenza ν^3 e quindi ad una divergenza dell'integrale sulle frequenze!.....allora addio catastrofe ultravioletta?? In realtà questo è un falso problema perché per ottenere l'emissività di corpo nero dobbiamo calcolare **solo l'energia**

radiante scambiabile con l'esterno, quella cioè dovuta alla presenza di fotoni, e quindi la formula giusta da usare è proprio

$$u(\nu, T) = \frac{1}{V} \rho_\nu \langle n \rangle h\nu$$

scritta cioè in termini **numero di fotoni** e non dell'**energia media degli oscillatori!**

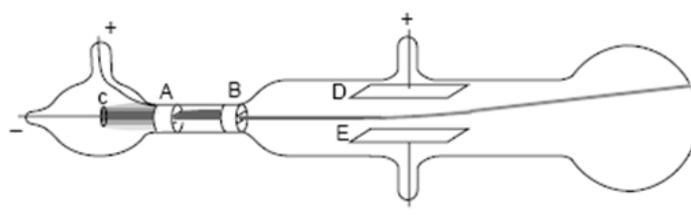
Il termine $\frac{1}{2}h\nu$ ha tuttavia diverse conseguenze di carattere cosmologico sul concetto di vuoto e sull'energia totale dell'universo!!

Capitolo 5

La quantizzazione della radiazione e.m.

5.1 L'effetto fotoelettrico

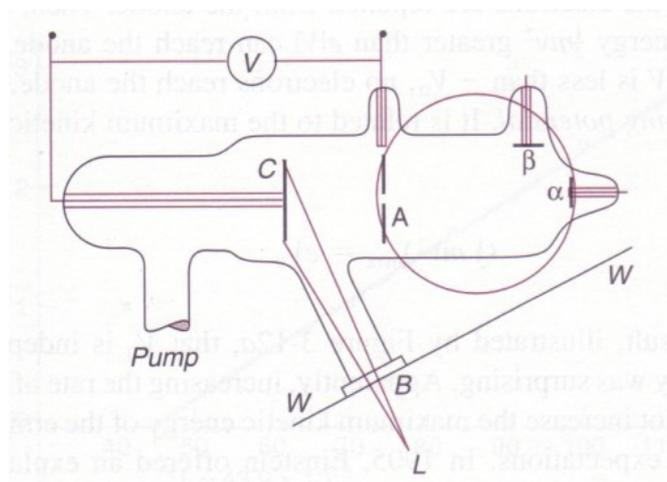
L'effetto fotoelettrico era stato scoperto (ma probabilmente non capito a fondo) da Hertz sin dal 1886 nei suoi studi sulla propagazione delle onde elettromagnetiche (vedi App. 7.5.4). La fenomenologia dell'effetto fu però definitivamente chiarita solo nel 1899 da **Joseph John Thompson** e (quasi contemporaneamente, nel 1900) da **Anton von Lenard** (premio nobel per gli studi sui raggi catodici nel 1905) grazie ai loro esperimenti di spettroscopia di massa (vedi App. 7.5.2).



Tubo di Thompson usato per studiare le deflessioni dei raggi catodici da parte di un campo elettrico trasverso. I raggi emessi dal catodo C sono accelerati verso l'anodo forato A dotato di una fenditura orizzontale e il collimatore B dotato di una fenditura verticale.

La parte degli elettroni che supera l'anodo viene successivamente deflessa dal campo elettrico presente tra gli elettrodi D ed E .

Questi esperimenti mostrarono che la radiazione emessa dal catodo in un tubo catodico, i cosiddetti **raggi catodici** (vedi App. 7.5.1), erano costituiti da particelle, chiamate poi *elettroni*, di cui riuscirono a determinare il rapporto $\frac{q}{m}$; stabilirono inoltre che l'**illuminazione del catodo** con radiazione ultravioletta (UV) provocava un **aumento** dell'emissione di *elettroni*.



Tubo di Lenard per misurare il rapporto carica massa dell'elettrone adattato ad illuminare il catodo per verificare la natura della radiazione emessa per effetto fotoelettrico. Gli elettroni emessi dal catodo C vengono accelerati o frenati prima di oltrepassare l'anodo forato A ed entrare nella zona contrassegnata dal cerchio, dove vengono applicati i campi esterni elettrico e/o magnetico.

Furono sviluppati diversi modelli di tubi a raggi catodici. In particolare, nel tubo usato da Lenard per studiare **la natura dei raggi catodici** prodotti per effetto fotoelettrico, questi venivano prodotti illuminando il catodo (C), successivamente, sottoposti all'azione di un campo elettrico longitudinale (accelerante) venivano fatti passare attraverso un foro nell'anodo (A) e venivano poi raccolti da due elettrodi α e β . Misurando il campo elettrico trasverso necessario per deflettere gli elettroni sull'elettrodo β e quello magnetico necessario per riportare il fascio sull'elettrodo α (vedi App. 7.5.2), si puo' ottenere la misura di $\frac{q}{m}$. La carica depositata dai raggi catodici sugli elettrodi veniva inizialmente rilevata mediante sensibili elettrometri, solo piu' tardi si riusci' a misurare direttamente la debole corrente prodotta.

I primi tubi erano a catodo freddo; ad essere accelerati erano in questo caso i pochissimi elettroni che a temperatura ambiente erano in grado di essere estratti dal metallo. Successivamente si imparo' a riscaldare il catodo (generalmente metallico) sfruttando l'Joule mediante un circuito elettrico separato; aumentando l'agitazione termica degli elettroni si rendeva piu' facile la loro estrazione. L'effetto, che prese il nome di **effetto termoionico**, indicava che serviva una certa quantita' minima di lavoro (detto **lavoro di estrazione**) per portare fuori dal metallo gli elettroni; l'aumento di temperatura del catodo forniva agli elettroni l'energia termica necessaria a superare la barriera di potenziale che li confinava all'interno del metallo. L'idea che gli scienziati dell'epoca si erano fatti del meccanismo dell'effetto fotoelettrico era quindi la seguente: anche a catodo freddo, gli elettroni nel cato-

do potevano essere messi in moto dal campo elettrico della radiazione incidente cosicché qualcuno riusciva a liberarsi dal metallo.

Se così era, non si riuscivano però a capire alcuni aspetti qualitativi del fenomeno:

- perché aumentando l'*intensità* della radiazione, oltre ad aumentare il numero degli elettroni prodotti, non aumentava pure la loro velocità di fuoriuscita dal catodo?

- perché invece, aumentando la *frequenza* della radiazione, aumentava la loro velocità di fuoriuscita dal catodo quando ci si aspettava solo che si sarebbero solo messi in moto più rapidamente?

- perché il fenomeno non avveniva affatto illuminando il catodo con radiazione di frequenza più bassa, ad esempio usando radiazione visibile o infrarossa?

I risultati di Lenard e l'ipotesi di Einstein

Esperimenti sistematici per verificare in maggior dettaglio queste caratteristiche furono condotti da Lennard (1902) con un tubo catodico più semplice (schematicamente riportato in figura) in cui si misurava direttamente la corrente degli elettroni fotoemessi. I risultati che ottenne furono sorprendenti.

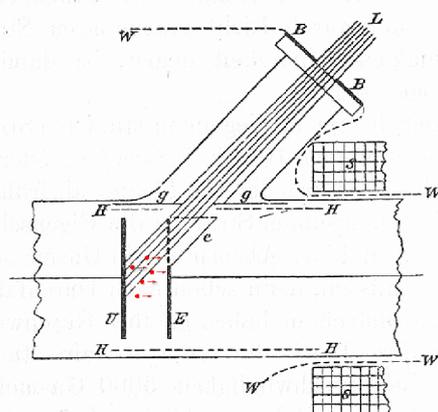
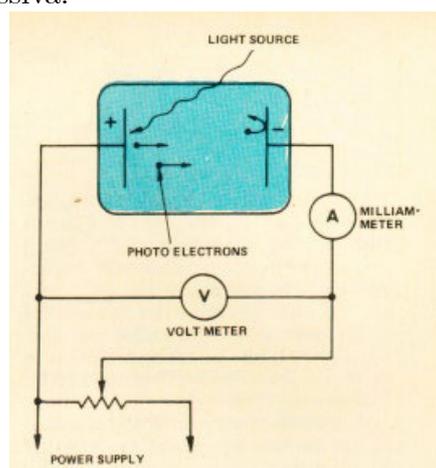


Fig. 1.

L'apparato usato da Lennard per studiare l'effetto fotoelettrico. Tra il catodo U e l'anodo E molto vicini tra loro veniva applicata una tensione variabile e veniva misurata la corrente con il circuito mostrato nella figura successiva.



Schema elettrico semplificato per effettuare le misure sull'effetto fotoelettrico

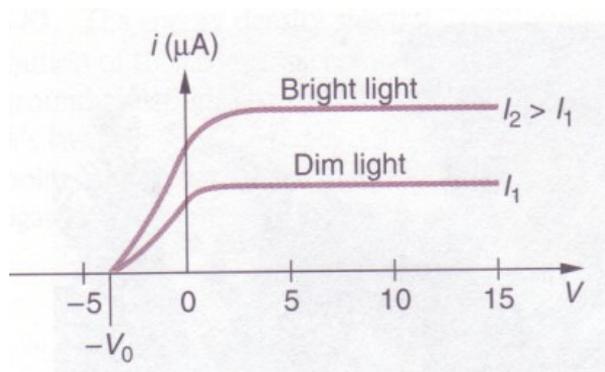
Infatti, misurando la corrente raccolta dall'anodo in funzione del potenziale acceleratore V , in varie condizioni di intensità di illuminamento e per diverse frequenze della radiazione impiegata, osservo' che:

- Illuminando con radiazione di frequenza opportuna, in grado di produrre l'effetto, la corrente elettrica i misurata dal milliamperometro (indicato con A in figura)

$$i = i(V, I),$$

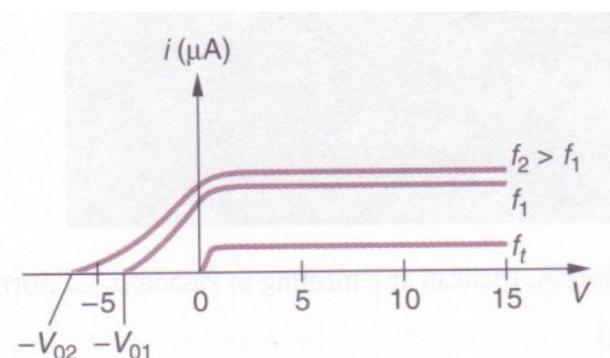
e' funzione sia del campo prodotto dal potenziale V che dell'intensità I di illuminamento, cresce al crescere di V fino a raggiungere un livello di **saturazione** i_{\max} che dipende solo dall'illuminamento I

Si rileva passaggio di corrente di fotoelettroni anche invertendo il campo elettrico, ossia frenando gli elettroni emessi dal catodo applicando valori di V negativi. Esiste però un limite inferiore V_0 , detto **potenziale di arresto**, al di sotto del quale la corrente scompare completamente; il valore di V_0 risulta essere **indipendente dall'intensità** di illuminamento I .



Andamento della corrente al variare del controcampo per illuminamento debole (dim light) e intenso (bright light). Si noti che il potenziale d'arresto è lo stesso.

- Al diminuire della frequenza ν della radiazione adoperata per illuminare il catodo, V_0 diminuisce progressivamente fino ad annullarsi per un particolare valore della frequenza, detta **frequenza di soglia**, al di sotto della quale l'effetto fotoelettrico scompare del tutto; anche la corrente di saturazione i_{\max} diminuisce annullandosi quando si raggiunge la frequenza di soglia.



Andamento della corrente al variare del controcampo per illuminamento con radiazione di frequenze diverse. Si noti che il contro campo aumenta all'aumentare della frequenza.

Ora, l'esistenza di un potenziale di arresto V_0 si capisce facilmente assumendo che gli elettroni nel catodo sono più o meno fortemente legati e che quando vengono estratti

dalla radiazione possono possedere una certa energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$. In particolare poiche' quando viene raggiunto il valore del potenziale d'arresto vorra' dire che siamo riusciti a fermare tutti gli elettroni, dovra' essere

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_{\max}^2.$$

Si capisce anche perche' all'aumentare di V la corrente raccolta tenda verso un valore limite i_{\max} , limite che si raggiunge quando tutti gli elettroni prodotti riescono a raggiungere l'anodo.

Quello che proprio **non** si capisce e' perche' al cresce dell'intensita' di illuminamento non cresce il valore del potenziale d'arresto V_0 , ossia l'energia cinetica massima degli elettroni emessi, e perche' esiste una frequenza di soglia al di sotto della quale l'effetto scompare del tutto!

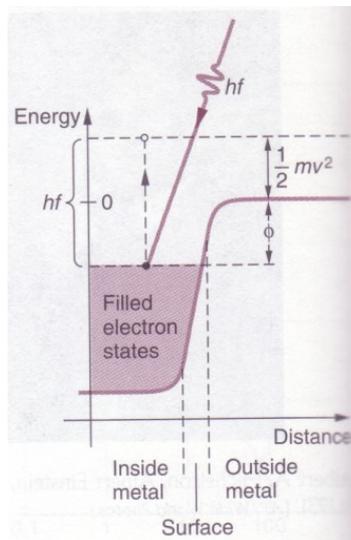
Per quanto i risultati fossero ancora abbastanza qualitativi e scarsamente riproducibili (a causa dell'ossidazione delle superfici in un vuoto all'epoca non troppo spinto), Einstein noto' che questi confermavano l'ipotesi che la quantizzazione, introdotta da Planck per spiegare il corpo nero, era in realta' una **proprietà intrinseca della radiazione elettromagnetica** che si presentava come "pacchetti" (*o quanti di luce*), ciascuno avente energia $h\nu$.

Quest'ipotesi permetteva, come vedremo, non solo di *spiegare quanto gia' osservato* nell'effetto fotoelettrico ma permetteva di fare altre *previsioni verificabili sperimentalmente* sulla dipendenza del potenziale di arresto dalla frequenza della radiazione incidente e di ricavare una *stima indipendente della costante h* introdotta da Planck. Infatti se assumiamo che la radiazione di una data frequenza ν sia costituita da quanti di energia $h\nu$, e che questi quanti vengano assorbiti dagli elettroni **uno alla volta**, gli elettroni emessi per effetto fotoelettrico avranno, per rispettare la conservazione dell'energia, un'energia cinetica massima data da:

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - \phi.$$

In questa equazione ϕ rappresenta il **potenziale di estrazione**, ovvero l'energia minima necessaria per estrarre un elettrone dal catodo, per portarlo cioe' dall'interno del metallo stesso alle immediate vicinanze della superficie. Una caratteristica intrinseca del materiale che viene detta anche **funzione lavoro** (*work function*).

Si noti che in questo modo l'energia cinetica massima degli elettroni non potra' dipendere dall'intensita' della radiazione; questa determinera' infatti solo **quanti fotoni** stanno arrivando sul catodo e quindi quanti elettroni potranno essere fotoemessi!.



Rappresentazione grafica dell'effetto fotoelettrico in un metallo

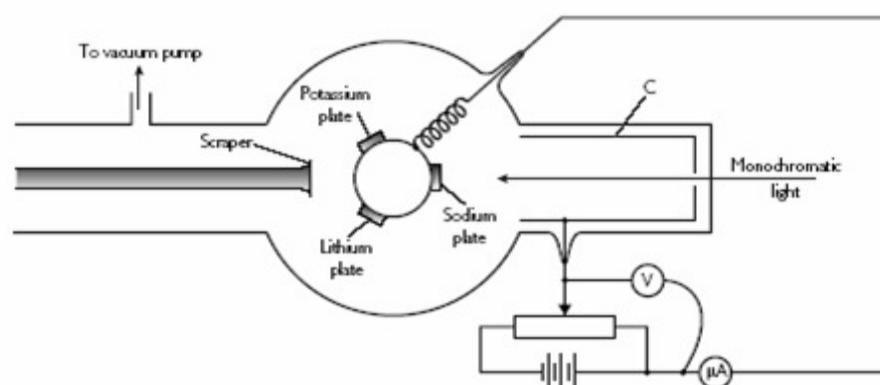
Ne segue che, cambiando la frequenza della radiazione mi devo aspettare

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - \phi$$

ovvero:

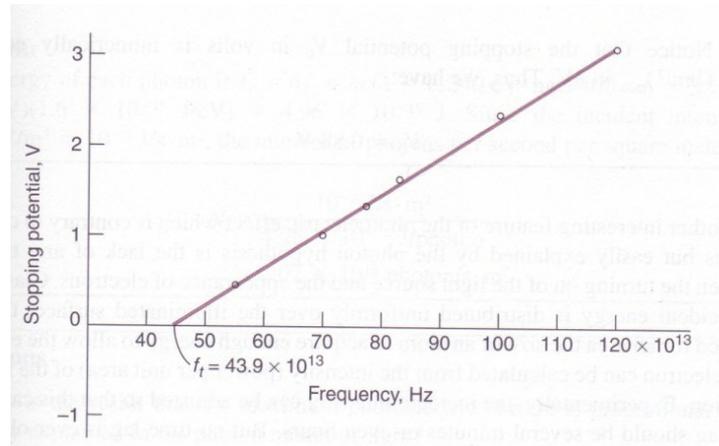
- una dipendenza lineare di V_0 dalla frequenza ν con pendenza *uguale per tutti i metalli* e data da h/e
- l'esistenza di una frequenza di soglia $\nu_s = \phi/h$, *diversa da metallo a metallo*, al di sotto della quale non ci sarà effetto fotoelettrico in quanto l'energia che gli elettroni possono acquisire da un singolo quanto non è sufficiente a compiere il lavoro di estrazione necessario a farli uscire dal metallo.

La verifica di Millikan



Schema realistico dell'apparato usato da Millikan, i campioni di Litio, Sodio e Potassio montati su una torretta girevole venivano puliti con un raschietto (*scraper*) prima delle misure per eliminare lo strato di ossido che si formava nonostante il vuoto. I fotoelettroni prodotti inviando radiazione monocromatica venivano raccolti dal catodo *C*, a forma di bicchiere per massimizzare il numero di elettroni raccolti, e la corrente misurata al variare di *V*.

In realtà gli esperimenti di Robert C. Millikan (Lo stesso Millikan che aveva misurato la carica dell'elettrone, con circa 10 anni di lavoro fino al 1914-16 che gli valsero il premio Nobel; mise a punto tra l'altro la tecnica per pulire la superficie del catodo) furono inizialmente fatti nel tentativo di discreditarla la teoria di Einstein che sembrava intaccare la teoria ondulatoria della luce (considerata uno dei capisaldi della fisica!), tuttavia confermarono brillantemente e *quantitativamente* tutte le previsioni fatte da Einstein.



I risultati di Millikan (1916) per il potenziale d'arresto del sodio Na al variare della frequenza della radiazione incidente. La pendenza della retta e' la stessa per tutti i materiali usati per il catodo, mentre la frequenza di soglia (qui indicata con f_t) dipende dal catodo.

Millikan riottenne infatti, usando diversi materiali per il catodo, il valore della costante h di Planck (entro lo 0.5%) dalla pendenza delle rette $V_0(\nu)$ come pure (usando le intercette) i valori dei potenziali di estrazione ϕ che risultarono in buon accordo con i valori previsti. Questi infatti, come abbiamo accennato, erano gia' approssimativamente noti da esperimenti indipendenti di **emissione termoionica**; questa tecnica misura la corrente tra anodo e catodo al variare della temperatura T del catodo che viene riscaldato per effetto Joule, il valore di ϕ viene poi determinato dalla relazione di Richardson 1901, vedi 36 Born I) data essenzialmente dal fattore di Boltzmann

$$i(T) = AT^n \exp\left(-\frac{\phi}{K_B T}\right).$$

Si noti che:

- il processo di emissione del fotoelettrone e' *istantaneo* ed e' caratterizzato da un' *efficienza quantica* η definita come il rapporto tra il numero di fotoelettroni emessi per unita' di tempo n_e e il numero di quanti di radiazione (fotoni) incidenti n_f per unita' di tempo,

$$\eta = \frac{n_e}{n_f} < 1$$

L'efficienza quantica, che puo' essere interpretata come la probabilita' che un fotone venga assorbito per produrre un fotoelettrone, dipende dalla frequenza ν (o dalla lunghezza d'onda λ) della radiazione incidente. Con essa possiamo calcolare

la corrente elettrica massima che si riesce ad estrarre dal catodo (quando siamo in condizioni di saturazione) che sarà data da

$$i_{\max} = en_e = \eta(\lambda) en_f$$

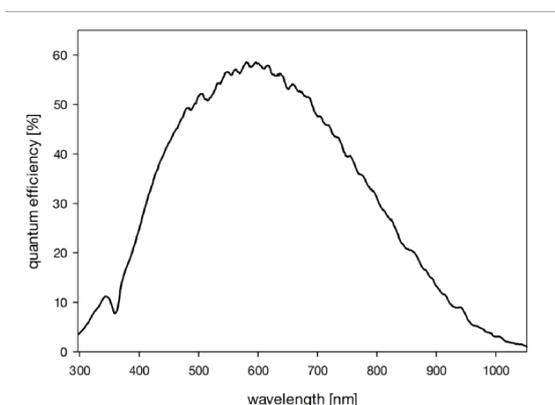
Poiché poi l'intensità I (energia per unità di superficie ed unità di tempo) della radiazione incidente sulla superficie S del catodo è data da

$$I = \frac{h\nu n_f}{S} = \frac{hn_f}{c\lambda S}$$

avremo

$$i_{\max} = SI \frac{e}{hc} \lambda \eta(\lambda).$$

Le curve di efficienza $\eta(\lambda)$ sono curve vagamente a campana il cui massimo dipende, sia in valore che posizione, dal materiale del catodo.



Efficienza quantica di un moderno rivelatore CCD basato sull'effetto fotoelettrico. L'efficienza dei metalli puri è molto più bassa e spostata sull'ultravioletto.

- Nell'interpretazione di Einstein sono rilevanti solo gli eventi in cui è coinvolto **un solo fotone alla volta**. L'assorbimento simultaneo di più fotoni da parte dello stesso elettrone, fenomeno che peraltro esiste anche se molto meno probabile, e quindi caratterizzato da un'efficienza molto più bassa, viene totalmente ignorato.

FUNZIONI LAVORO DI ALCUNI ELEMENTI

Elemento	Funzione lavoro (eV)	Simbolo
Alluminio	4.08	Al
Berillio	5.0	Be
Cadmio	4.07	Cd
Calcio	2.9	Ca
Carbonio	4.81	C
Cesio	2.1	Ce
Cobalto	5.0	Co
Rame	4.7	Cu
Oro	5.1	Au
Ferro	4.5	Fe
Piombo	5.14	Pb
Magnesio	3.68	Mg
Mercurio	4.5	Hg
Nickel	5.01	Ni
Niobio	4.3	Nb
Potassio	2.3	K
Platino	6.35	Pt
Selenio	5.11	Se
Argento	4.73	Ag
Sodio	2.28	Na
Uranio	3.6	U
Zinco	4.3	Zn

5.2 La radiazione di corpo nero e i fotoni

Nel già citato lavoro del 1905 aveva lanciato l'ipotesi della quantizzazione della radiazione elettromagnetica con cui aveva interpretato con successo l'**effetto fotoelettrico** e altri fenomeni legati all'interazione radiazione-materia ed era fermamente convinto che la capacità della formula di Planck di riprodurre lo spettro di corpo nero non era che un'ulteriore evidenza di questa sua ipotesi.

Il suo sentire era, all'epoca, più vicino ad un'altro approccio al problema del corpo nero sviluppata da **Debye** (1909) che riprese il ragionamento originariamente dovuto a **Rayleigh** e **Jeans** (1905, il primo all'anagrafe faceva John William Strutt poi divenuto Lord Rayleigh, il secondo James Jeans). Il ragionamento era il seguente: visto che sono libero di scegliere come mi pare le pareti della cavità, le scelgo **riflettenti** in modo che, alla lunga, la radiazione al suo interno sarà costituita solo dalle **onde stazionarie**; infatti queste, avendo ampiezza nulla alle pareti, sono compatibili con la condizione di equilibrio ossia non porteranno mai a dissipazione (come le onde stazionarie su uno strumento a corde che producono solo armonici di una frequenza data anche se eccitate o pizzicate con

una perturbazione a spettro bianco). Si considera quindi la cavita' come sede di onde stazionarie in tre dimensioni e queste, ovvero la radiazione stessa, come un insieme di oscillatori che obbediscono alle stesse leggi statistiche degli oscillatori armonici (vedi App. 7.3.6). La $u(\nu, T)$, ovvero la densita' (per unita' di volume) di energia della radiazione alla frequenza ν , sara' quindi calcolabile come prodotto del numero di modi di vibrazione ρ_ν presenti per intervallo di frequenza (*densita' in frequenza dei modi* ovvero delle onde stazionarie), moltiplicato per l'energia media di ciascun modo $\langle w_\nu \rangle$ e diviso per il volume totale, cosicche'

$$u(\nu, T) = \frac{1}{V} \rho_\nu \langle w_\nu \rangle$$

Per calcolare comodamente ρ_ν potremo assumere una **cavita' cubica** nella quale (vedi App. 7.3.6)

$$\rho_\nu = \frac{V 8\pi\nu^2}{c^3}$$

ottenedo

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle w_\nu \rangle.$$

ovvero la stessa relazione che Planck aveva ricavato in tutt'altro modo.

Come gia' notato, se per calcolare $\langle w_\nu \rangle$ ci basiamo sul teorema di equipartizione dell'energia della meccanica statistica, secondo cui l'energia media di ogni oscillatore e' *independente dalla frequenza* ed e' pari a

$$\langle w_\nu \rangle = 2 \frac{K_B T}{2} = K_B T, \quad (5.1)$$

otterremo il gia' noto risultato della legge di Raileigh e Jeans, ovvero

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} K_B T.$$

Se pero' assumiamo, seguendo Einstein, che la **radiazione elettromagnetica sia quantizzata** in pacchetti di energia $h\nu$ e' evidente che l'energia dei **modi della cavita'** alla frequenza ν puo' assumere **solo i valori discreti** dati da

$$w_\nu = n_\nu h\nu$$

con n_ν intero positivo detto **numero di occupazione** (o livello vdi eccitazione) del modo di frequenza ν . Il calcolo dell'energia dovra' allora essere fatto usando si la funzione di distribuzione di Boltzmann ma **sommando sui livelli discreti** di energia invece di integrare sulla variabile continua. La somma si puo' fare analiticamente e fornisce proprio (vedi App 7.3.7)

$$\langle w_\nu \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right] - 1} \quad (5.2)$$

riproducendo così esattamente la formula di Planck.

Si noti però che benché con entrambe le procedure (Planck e Einstein) si arriva alla stessa identica espressione, questa seconda derivazione coinvolge solo proprietà della radiazione che si assume a priori essere quantizzata. Planck, anche se nel 1908 aveva accettato l'idea che le righe spettrali fossero legate alla natura dei quanti e che gli atomi, in grado di assorbire ed emettere quanti, potevano quindi mentalmente essere sostituiti ai suoi fantomatici oscillatori sulle pareti del corpo nero, fino al 1913 (e alcuni sostengono addirittura fino al 1919) non ammise mai che la radiazione stessa fosse quantizzata, come invece pensava Einstein (la cosa in realtà non convinceva neanche Bohr!).

Ma la storia del corpo nero non finisce qui.....come abbiamo fatto più volte notare, la derivazione originale di Planck dello spettro della radiazione di corpo nero passava inevitabilmente attraverso la connessione tra l'energia media di un oscillatore e l'intensità di radiazione emessa, connessione che veniva trattata in modo puramente classico. Secondo Einstein questa strada era *insoddisfacente* avendo egli intuito già dal 1909 che tutti i processi di **emissione** e **assorbimento** di radiazione elettromagnetica non erano correttamente descritti dalla fisica classica. Il calcolo dei modi della cavità alla Debye-Einstein evitava in effetti di dover descrivere l'interazione radiazione materia, ma il problema dell'interazione radiazione-materia restava a turbare la mente di Einstein tanto che nel 1917 arrivò ad una ulteriore derivazione dello spettro di corpo nero, basata proprio sulla descrizione quantistica dei processi di emissione e assorbimento e introducendo quelli che oggi chiamiamo i **coefficienti di Einstein** (ne ripareremo dopo aver discusso la struttura elettronica dell'atomo).

Capitolo 6

Lo scattering Compton

Il fenomeno della diffusione subita dalla radiazione elettromagnetica quando questa incontra la materia era stato interpretato con successo dall'elettromagnetismo classico. Classicamente il fenomeno puo' essere descritto in maniera abbastanza accurata considerando la radiazione emessa da dipoli elettrici messi in oscillazione dalla radiazione incidente. Esistono due modellizzazioni estreme del fenomeno che corrispondono (vedi Addendum sulle onde elettromagnetiche) alla:

1. diffusione della radiazione da parte di cariche sostanzialmente libere (elettroni in particolare) noto come **regime di Thompson**
2. diffusione da parte di atomi o molecole neutre di dimensioni molto inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, noto come **regime di Rayleigh**.

In un modello estremamente semplificato della materia, pensata come costituita da elettroni legati ai nuclei da forze elastiche si ottiene che: per radiazione di frequenza sufficientemente bassa (e lunghezza d'onda sufficientemente grande) rispetto alla frequenza caratteristica del modello atomico, ci si trova nel regime di Rayleigh in cui, come vedremo, l'intensita' diffusa e' proporzionale alla quarta potenza della frequenza della radiazione incidente e al quadrato della polarizzabilita' atomica, mentre, al crescere della frequenza si transisce gradualmente al regime di Thompson in cui l'intensita' diffusa dipende solo dalla carica dell'elettrone e dalla sua massa.

La diffusione e' in tutti casi elastica nel senso che la radiazione diffusa ha **la stessa frequenza della radiazione incidente**, quella che chiamiamo appunto una **diffusione elastica**.

Einstein comincio a pensare (1909) che, se l'idea dei quanti della radiazione elettromagnetica era corretta, questi quanti avrebbero dovuto possedere anche una quantita' di moto definita in modo cosi' da giustificare il fenomeno della pressione di radiazione (vedi App. 7.3.3). In tal caso il processo di diffusione si sarebbe potuto descrivere come una collisione

tra particelle; questo implicherebbe una variazione della quantità di moto del fotone incidente con cessione di quantità di moto al sistema atomico e quindi con una perdita di energia. In questa ipotesi la diffusione avrebbe dovuto essere una **diffusione anelastica**. L'esperimento di Compton (1923) verificò brillantemente la veridicità di questa ipotesi.

6.1 La quantità di moto della radiazione

Se, seguendo l'ipotesi di Einstein, a un'onda piana armonica (o monocromatica) di frequenza ν corrisponde un flusso di quanti di luce, o fotoni, pari a

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ di fotoni}}{\text{unita}' \text{ di superficie e unita}' \text{ di tempo}} \quad (6.1)$$

ciascuno avente energia

$$\epsilon = h\nu,$$

l'intensità I di questa radiazione potrà essere scritta come

$$I = \frac{\text{energia}}{\text{unita}' \text{ di superficie e unita}' \text{ di tempo}} = \Phi h\nu$$

Come sappiamo (vedi ad esempio App. 7.3.3 sulla legge di Stefan), tale flusso è in grado di esercitare una forza di pressione, calcolabile in base alle equazioni di Maxwell, che, nel caso che la radiazione venga **assorbita** dalla superficie su cui incide, vale

$$P = \frac{I}{c}$$

Possiamo quindi affermare che la radiazione che incide in un intervallo di tempo Δt su una superficie ΔS e che da questa viene **assorbita**, ha scambiato con la superficie una quantità di moto Δp_{tot} data da

$$\Delta p_{tot} = F\Delta t = P\Delta S\Delta t = \frac{I}{c}\Delta S\Delta t = \frac{h\nu}{c}(\Phi\Delta S\Delta t)$$

Poiché $\Phi\Delta S\Delta t$ rappresenta il numero totale n di fotoni che, essendo stati assorbiti (e quindi scomparsi), possedevano una quantità di moto totale pari proprio a Δp_{tot} , ne consegue che ciascun fotone di frequenza ν deve possedere una quantità di moto in modulo pari a

$$p = \frac{\Delta p_{tot}}{n} = \frac{\Delta p_{tot}}{\Phi\Delta S\Delta t} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

diretta lungo la direzione di propagazione della radiazione.

Poiché l'energia del fotone potrà scriversi come

$$\epsilon = h\nu = cp$$

questi fotoni viaggeranno a velocita'

$$v = \frac{d\epsilon}{dp} = c$$

e la loro relazione di dispersione coincidera' con quella prevista dalla relativita' ristretta per particelle di massa a riposo m_0 per le quali infatti

$$\epsilon = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} = pc.$$

I fotoni dovrebbero quindi comportarsi, anche durante una collisione, come **particelle** (sempre relativistiche per definizione visto che viaggiano a velocita' c !) di quantita' di moto ed energia definite e date da

$$\begin{cases} \epsilon = hv \\ p = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

Applicando le leggi di conservazione della quantita' di moto e dell'energia all'urto di un fotone con una particella **libera** (diciamo un elettrone) inizialmente **ferma** e' facile convincersi che il fotone dovrebbe subire un rinculo e quindi perdere energia dando luogo a un processo di *diffusione anelastica* (o scattering anelastico) in quanto il fotone che emerge dalla collisione dovra' avere una frequenza piu' bassa di quello incidente [**N.B.** Con la terminologia *diffusione anelastica* si intendende puntualizzare che il fotone dopo la collisione potra' avere un energia diversa da quella che aveva prima e non che nell'urto intervengano fenomeni anelastici di tipo dissipativo].

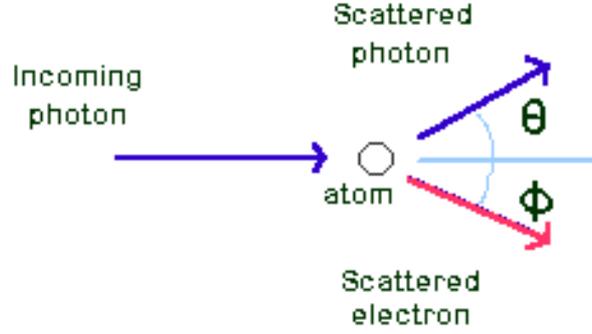
Questa previsione e' in **netto contrasto** con le previsioni dell'**elettromagnetismo classico** sia in regime di scattering alla Thomson che di scattering alla Rayleigh (vedi App. 7.6.1) secondo cui la diffusione della radiazione da cariche **libere** e **ferme** e' puramente *elastica*.

N.B. Preferiamo riferirci all'evento in cui il fotone, interagendo con i costituenti della materia, cambia la propria direzione usando il termine inglese *scattering* (letteralmente sparpagliamento) anziche con il termine *diffusione*; sebbene i termini siano praticamente sinonimi, il secondo e' preferibilmente usato per indicare i processi di trasporto (e.g. diffusione del calore, diffusione di un componente in una miscela etc...). Il bisticcio nasce dal fatto che in molti casi un processo di diffusione (nel senso del trasporto) avviene attraverso una sequenza multipla di eventi di scattering...in effetti in una sospensione torbida o in un pezzo di alabastro i fotoni vengono diffusi in seguito a molti eventi di scattering!

6.2 La previsione di Einstein

Nel **1917** Einstein calcolo', in base all'ipotesi dei quanti di luce e alle leggi di conservazione relativistiche, la relazione tra la lunghezza d'onda dei fotoni scatterati da un elettrone fermo e l'angolo da essi formato con la direzione del fascio incidente, assunto monocromatico,

trattando l'evento come una semplice **collisione** tra particelle.



Geometria dello scattering Compton

Scriviamo a tal fine la conservazione dell'energia e della quantità di moto per il sistema **fotone + elettrone inizialmente fermo**. Usando la meccanica relativistica avremo

$$\begin{cases} \mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_s + \mathbf{P} \\ \epsilon_0 + m_0 c^2 = \epsilon_s + E \end{cases}$$

dove abbiamo indicato con \mathbf{P} la quantità di moto finale dell'elettrone (inizialmente nulla), con E la sua energia relativistica finale (inizialmente pari all'energia a riposo $m_0 c^2$) e con ϵ_0, \mathbf{p}_0 e ϵ_s, \mathbf{p}_s le energie e le quantità di moto del fotone prima e dopo l'urto. Per far comparire l'angolo di scattering θ dei fotoni, portiamo a primo membro le grandezze relative ai fotoni e quadriamo la conservazione della quantità di moto ottenendo

$$\begin{cases} p_0^2 - 2p_0 p_s \cos \theta + p_s^2 = P^2 \\ \epsilon_0 - \epsilon_s = E_k \end{cases} \quad (6.2)$$

dove $E_k = E - m_0 c^2$ è l'energia cinetica dell'elettrone dopo l'urto. Essendo per il fotone $\epsilon = h\nu = cp$, moltiplicando la prima equazione per c^2 si ottiene

$$\begin{cases} \epsilon_0^2 - 2\epsilon_0 \epsilon_s \cos \theta + \epsilon_s^2 = P^2 c^2 \\ \epsilon_0 - \epsilon_s = E_k \end{cases}$$

Questo è un sistema di due equazioni che può essere risolto quadrando la seconda e sottraendola dalla prima per ottenere

$$2\epsilon_0 \epsilon_s (1 - \cos \theta) = P^2 c^2 - E_k^2.$$

Essendo poi, dalla definizione di energia relativistica

$$P^2 c^2 = E^2 - m_0^2 c^4 = E_k^2 + 2E_k m_0 c^2 \quad (6.3)$$

otteniamo

$$\epsilon_0 \epsilon_s (1 - \cos \theta) = m_0 c^2 E_k = m_0 c^2 (\epsilon_0 - \epsilon_s)$$

dove nell'ultima uguaglianza abbiamo eliminato $E_k = \epsilon_0 - \epsilon_s$ trovando così una relazione che lega ϵ_0 e ϵ_s a θ .

Da questa possiamo ad esempio ricavare ϵ_s ottenendo

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon_0}{1 + \frac{\epsilon_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} = \frac{\epsilon_0}{1 + \delta (1 - \cos \theta)} \quad (6.4)$$

dove con δ abbiamo indicato il rapporto tra l'energia del fotone incidente e l'energia a riposo dell'elettrone.

La formula diventa particolarmente **semplice ed elegante** se si passa alle lunghezze d'onda, infatti sostituendo $\epsilon = hc/\lambda$ si ottiene

$$\lambda_s - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

In questa espressione compare la lunghezza caratteristica $\lambda_C = \frac{h}{m_0 c}$ detta **lunghezza d'onda di Compton** dell'elettrone che vale $\lambda_C = 0.002426310580$ nm. Un fotone di lunghezza d'onda λ_C avrà energia $\epsilon_C = h\nu_C = \frac{hc}{\lambda_C} = m_0 c^2$ cioè proprio l'energia a riposo dell'elettrone!

L'espressione prevede quindi scattering anelastico (con $\lambda_s > \lambda_0$) ad una lunghezza d'onda dipendente dall'angolo di scattering con una legge che risulta essere in ottimo accordo con i risultati sperimentali.

Si noti che:

- I risultati potranno anche essere espressi in termini di $\frac{\theta}{2}$, infatti usando le formule di bisezione

$$1 - \cos \theta = 1 - \left(2 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1 \right) = 2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (6.5)$$

- La formula fornisce in realtà **solo un vincolo cinematico** tra direzione di scattering e variazione di lunghezza d'onda dei fotoni scatterati; il risultato del conto prescinde dalla conoscenza dell'interazione esistente tra fotone ed elettrone!. La teoria sin qui sviluppata non è in grado di dire a che angolo verterà un particolare fotone incidente né, più in generale, con quale probabilità (*intensità*) si osserverà diffusione ad un dato angolo. A questa domanda la risposta della fisica classica è la sezione d'urto elastica di Thomson che per radiazione incidente non polarizzata fornisce

$$\frac{\partial \sigma_T}{\partial \Omega} = r_e^2 \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

Quantisticamente bisognerà entrare nel merito dell'interazione elettrone-fotone e, visto che lo scattering è intrinsecamente anelastico, calcolare la sezione d'urto doppio differenziale $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \nu}(\theta, \nu)$ nota come formula di Klein-Nishima.

- Poiche' la massima differenza tra λ_s e λ_0 si ha per $\theta = \pi$ (backscattering) dove $(\lambda_s - \lambda_0) = 2\lambda_C$, e' abbastanza evidente che al fine di misurare agevolmente l'effetto Compton con uno strumento a potere risolutivo finito $\mathfrak{R} = \lambda_0/\Delta\lambda$, bisognera' che sia almeno $\mathfrak{R} > \lambda_0/2\lambda_C$; in altre parole, una volta stabilito il potere risolutivo dello strumento, bisogna che la radiazione incidente abbia una lunghezza d'onda $\lambda_0 < 2\lambda_C\mathfrak{R}$ se vogliamo avere uno spostamento in frequenza misurabile!! Si capisce quindi che con un potere risolutivo non troppo elevato si debba ricorrere a radiazione di lunghezza d'onda confrontabile con λ_C , (in pratica dovremo usare **raggi X** o addirittura raggi- γ).
- Si noti che, usando le caratteristiche energia impulso del fotone ma la meccanica non relativistica per l'elettrone,

$$P^2c^2 = 2m_0c^2E_k \quad (6.6)$$

e avremmo ottenuto

$$\epsilon_0\epsilon_s(1 - \cos\theta) = E_k \left(m_0c^2 - \frac{1}{2}E_k \right)$$

Con la sostituzione di $E_k = \epsilon_0 - \epsilon_s$ questa fornisce una soluzione (inesatta) molto meno elegante di quella ottenuta usando la meccanica relativistica! Ovviamente i due risultati coincidono quando $m_0c^2 \gg E_k$.

Cinematica dell'elettrone di rinculo

La cinematica puo' fornire anche altre relazioni che coinvolgono le caratteristiche dall'**elettrone** che ha scatterato il fotone a un ben preciso angolo θ acquistando l'energia cinetica E_k .

Ad esempio, eliminando ϵ_s , l'energia cinetica E_k dell'elettrone in questione puo' essere espressa in termini di ϵ_0 e dell'angolo θ ottenendo

$$E_k = \epsilon_0 - \epsilon_s = \epsilon_0 \frac{\delta(1 - \cos\theta)}{1 + \delta(1 - \cos\theta)} \quad (6.7)$$

che sara' massima per $\theta = 180^\circ$ dove vale

$$E_k^{Max} = \epsilon_0 \frac{2\delta}{1 + 2\delta} \quad \text{comunque} < \epsilon_0 \quad (6.8)$$

Oppure, scomponendo la conservazione della quantita' di moto nelle due direzioni parallela e perpendicolare rispetto a quella del fotone incidente ossia scrivendo

$$\begin{cases} p_0 = P \cos\phi + p_s \cos\theta \\ 0 = P \sin\phi - p_s \sin\theta \end{cases} \quad (6.9)$$

e dividendo membro a membro, con l'ausilio delle formule di bisezione, si ottiene

$$\cot \phi = \frac{p_0 - p_s \cos \theta}{p_s \sin \theta} = \frac{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} - \cos \theta}{\sin \theta} = (1 + \delta) \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = (1 + \delta) \tan \frac{\theta}{2} \quad (6.10)$$

ovvero un' espressione per l'angolo di rinculo ϕ in funzione di ϵ_0 e θ che al variare di θ sara' sempre compreso tra $\pm \frac{\pi}{2}$.

O ancora, in funzione di ϵ_0 ed E_k , ricavando, direttamente dalla proiezione sulla direzione del fotone incidente,

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon_0}{1 + \frac{\epsilon_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} = \frac{\epsilon_0}{1 + \delta (1 - \cos \theta)} \quad (6.11)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_s (1 - \cos \theta) = m_0 c^2 E_k = m_0 c^2 (\epsilon_0 - \epsilon_s)$$

$$\cos \phi = \frac{p_0 - p_s \cos \theta}{P} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_s) + \epsilon_s (1 - \cos \theta)}{cP} = \frac{E_k + \frac{m_0 c^2 E_k}{\epsilon_0}}{cP} = \quad (6.12)$$

$$= \frac{E_k \left(1 + \frac{m_0 c^2}{\epsilon_0}\right)}{cP} = \frac{\left(1 + \frac{m_0 c^2}{\epsilon_0}\right)}{\sqrt{1 + 2 \frac{m_0 c^2}{E_k}}} = \frac{(1 + \delta)}{\delta \sqrt{1 + 2 \frac{m_0 c^2}{E_k}}} \quad (6.13)$$

Gli elettroni di rinculo, fissata l'energia dei fotoni incidenti, presentano quindi una relazione biunivoca tra l'angolo ϕ e la loro energia cinetica. In particolare gli elettroni di rinculo dovuti ai processi di scattering in avanti ($\theta = 0$) non posseggono energia cinetica in quanto lo scattering e' elastico; quelli dovuti a fotoni scatterati a piccoli angoli di scattering hanno energia bassa e rinculano con $\phi \lesssim 90^\circ$; all'aumentare dell'angolo di scattering θ , l'angolo ϕ diminuisce e l'energia cinetica degli elettroni aumenta fino al valore massimo che si ottiene per gli elettroni che rinculano a $\phi = 0$ essendo in questo caso i fotoni scatterati a $\theta = 180^\circ$ (backscattering).

Esperimenti di coincidenza tra fotoni emessi a un dato angolo (e quindi di una ben determinata frequenza) e corrispettivi elettroni di rinculo effettuati successivamente (sempre da Compton nel 1925) hanno consentito una verifica puntuale di tutte le implicazioni della teoria.

6.3 L'esperimento di Compton

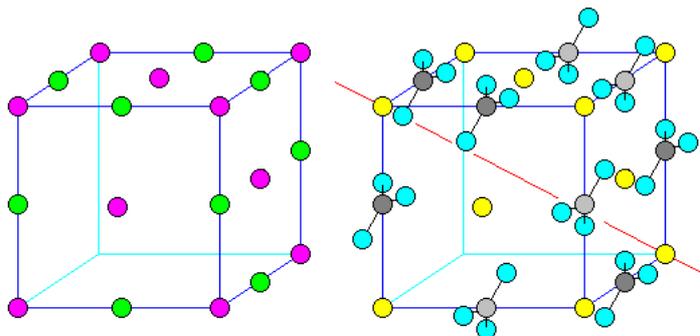
Come abbiamo visto per verificare la correttezza della **previsione di Einstein** occorre disporre di fotoni con energia molto alta. Bisogna cioe' usare radiazione elettromagnetica "dura" di lunghezza d'onda molto inferiore anche a quella della radiazione ultravioletta. In pratica bisogna disporre di quelli che oggi chiamiamo raggi-X (vedi App. 7.6.2). Bisognerebbe poi disporre di elettroni liberi, magari fermi. Se lavoriamo con i raggi-X,

si potrebbero usare gli elettroni di conduzione di un metallo che sono solo debolmente legati (*liberi*) e la cui energia termica e' comunque piccola rispetto alle energie in gioco (*fermi*) ma i metalli hanno anche molti elettroni fortemente legati ai nuclei che darebbero scattering elastico alla Thompson. La grafite usata effettivamente nel primo esperimento, soddisfa meglio i requisiti richiesti per una frazione maggiore di elettroni.

Sebbene ci fossero ormai diverse evidenze sperimentali che dimostravano l'inadeguatezza del calcolo classico alla Thomson (lo scattering da un campione sottile illuminato con radiazione non polarizzata avrebbe dovuto essere sostanzialmente isotropo con sezione d'urto indipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente), l'esperimento decisivo fu eseguito da Compton nel 1923 e costituisce la dimostrazione piu' diretta delle caratteristiche corpuscolari della luce.

(vedi <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/compmat.html>):

- Un fascio monocromatico di raggi X ($h\nu_0 = 17.5 \text{ keV}$; pari a $\lambda_0 = 0.0709 \text{ nm}$) ottenuto bombardando con raggi catodici un bersaglio di Molibdeno (si tratta della riga $K\alpha$ del molibdeno, vedi Parte III sui raggi X atomici) viene scatterato da un campione di grafite (contenete quindi atomi di carbonio, ma successivamente l'esperimento fu fatto anche su alluminio e paraffina) ricco di elettroni debolmente legati e con pochi elettroni fortemente legati.
- Si analizza l'intensita' di raggi-X diffusi in funzione della loro lunghezza d'onda λ_s a vari angoli di scattering θ mediante un cristallo di calcite (CaCO_3) usato come come monocromatore

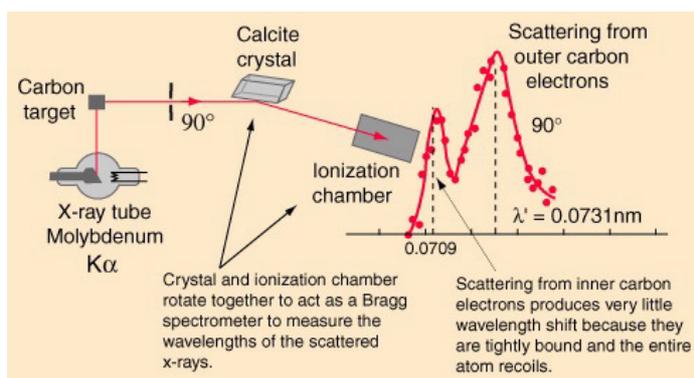


La struttura del cristallo di NaCl (a sinistra, in viola gli atomi di sodio e in verde il cloro) e' parente di quella (a sinistra) della calcite con i gruppo CO_3 al posto del cloro e il calcio (giallo) al posto del sodio; il passo reticolare vale 0.6361 nm .

che viene ruotato per selezionare, sfruttando le leggi di Bragg (vedi App. 7.6.3), la lunghezza d'onda voluta .

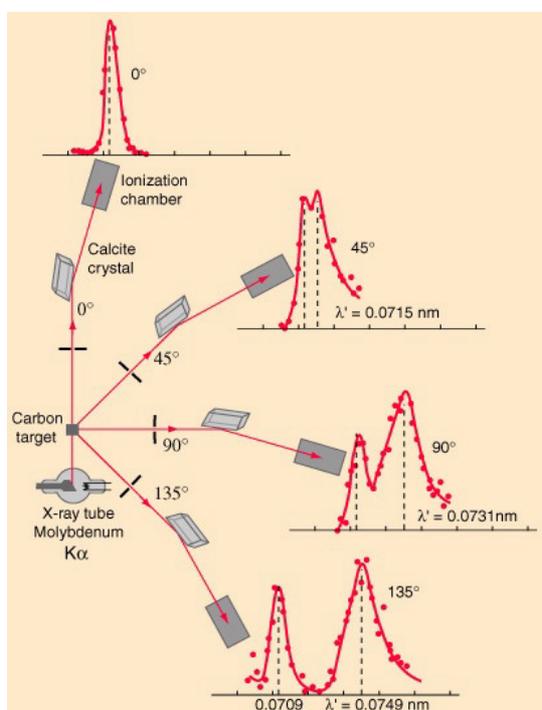
- I raggi-X diffusi vengono "contati" usando una camera a ionizzazione (camera di Wilson vedi App. 7.5.5).

- Se si riporta il numero di raggi-X scatterati in funzione della loro lunghezza d'onda, si ottengono dei grafici come quello in figura che mostrano oltre a un picco di scattering elastico (centrato intorno a $\lambda_s = \lambda_0$), un picco anelastico (centrato intorno a $\lambda' > \lambda$) situato cioè a lunghezze d'onde maggiori di quella dei raggi-X incidenti. La posizione di questo picco si allontana progressivamente da λ_0 all'aumentare dell'angolo di scattering.



Schema dell'esperimento di scattering Compton

La tabella riporta le diverse posizioni del del picco anelastico al variare dell'angolo di scattering



Scattering Compton a diversi angoli

θ	$\lambda_s(nm)$	$(1 - \cos \theta)$
0°	.0709	0.000
45°	.0715	0.293
90°	.0731	1.000
135°	.0749	1.707

I dati si dispongono su una retta con coefficiente angolare 0.0024 nm , in perfetto accordo con il calcolo basato sulle ipotesi di Einstein.

Si noti infine che per lo scattering da un **metallo reale** il contributo degli elettroni fortemente legati ai nuclei sarà più difficilmente in regime Compton di quello dovuto agli elettroni meno legati o di conduzione. In pratica per gli elettroni più legati lo scattering è praticamente elastico. Il fatto che nei sistemi reali i due effetti (scattering Compton per gli elettroni meno legati e scattering elastico alla Rayleigh per quelli più legati) possono coesistere spiega la presenza, nelle distribuzioni angolari di intensità, del picco elastico a $\lambda = \lambda_0$.

N.B. Ovviamente anche lo scattering degli elettroni legati potrebbe essere descritto come un' collisione alla Compton, ma poiché in questo caso a rinculare sarebbe l'intero atomo il valore della lunghezza d'onda Compton da usare sarebbe ancora più piccolo!!

6.4 Il gas di Fotoni e il corpo nero

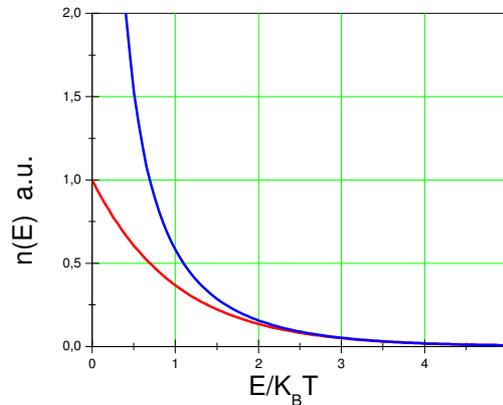
Alla luce dei risultati di Compton potremo quindi affermare che in alcune circostanze la radiazione elettromagnetica si comporta a tutti gli effetti come un insieme di particelle dotate di energia e quantità di moto definite, dipendenti solo dalla frequenza della radiazione. In questa ottica la radiazione di corpo nero andrebbe quindi interpretata come un gas di fotoni a temperatura definita. Si annida però in questa interpretazione una contraddizione che per essere risolta necessiterà di un ulteriore sviluppo della teoria cui accenneremo solo brevemente.

Infatti, se dobbiamo prendere sul serio l'idea che la radiazione sia descrivibile come un insieme di **quanti** che (consistentemente con l'interpretazione di Einstein dell'**effetto fotoelettrico**) posseggono ciascuno un'energia $E = h\nu$ e che (consistentemente con l'interpretazione di Einstein dello **scattering Compton**) posseggono anche una quantità di moto definita, dovremo concludere che questi quanti andrebbero trattati come **vere e proprie particelle non interagenti**. Come abbiamo ricordato l'idea di trattare la radiazione come **gas di particelle** Einstein l'aveva avuta sin dal 1905 quando era riuscito a stabilire che, almeno nel limite di alte temperature dove era valida la forma di Wien per l'emissività, l'entropia della radiazione di cavità a una data frequenza aveva la stessa dipendenza dal volume di quella di un gas perfetto (vedi Appendice 7.3.7 e/o Born II cap

VIII). Se però si ricava il numero medio $\langle n_\nu \rangle$ di fotoni in un modo di frequenza ν alla temperatura T dalla densità di energia in cavità ponendo

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{\langle w_\nu \rangle}{h\nu} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{K_B T}\right) - 1}$$

si ottiene una funzione di distribuzione in energia di queste particelle che è palesemente diversa da quella prevista da Boltzmann per un gas di particelle non interagenti!



La distribuzione del numero di fotoni secondo Bose-Einstein confrontata con l'andamento esponenziale $\exp\left[-\frac{E}{K_B T}\right]$ previsto dalla statistica di Boltzmann. Si noti che per $E \gg K_B T$ la distribuzione dei fotoni tende effettivamente a $\exp\left[-\frac{E}{K_B T}\right]$ mentre per valori piccoli di E tende a divergere.

Il problema verrà risolto solo nel 1924, con l'introduzione della **statistica quantistica** di Bose-Einstein che consente di trattare le radiazioni come un gas di particelle non interagenti purché, nella derivazione della funzione di distribuzione, a differenza di quanto fatto da Boltzmann,

- si abbandoni la condizione di n° fisso di particelle
- si tenga conto della completa indistinguibilità tra particelle

Si può mostrare che queste ipotesi conducono a una diversa conta della molteplicità degli stati (vedi App. 7.1.7) che, per la distribuzione in energia dei fotoni, fornisce proprio il valore del numero medio di occupazione $\langle n_\nu \rangle$ ricavato dalla formula di Planck.

Capitolo 7

APPENDICI ALLA PARTE II

7.1 Meccanica statistica

7.1.1 Cambio di variabile

E' importante vedere come si effettua il cambio di variabile di una funzione di distribuzione o piu' in generale di una densita di probabilita'.

Supponiamo che la variabile x sia distribuita secondo la funzione di distribuzione (o densita' di probabilita') $f(x)$ di modo che $f(x) dx$ rappresenti la probabilita' (positiva per definizione) che x cada nell'intervallo di ampiezza dx intorno la valore dato. Dovra' ovviamente essere

$$\int f(x) dx = \text{cost} \quad (7.1)$$

Vogliamo conoscere la funzione di distribuzione di una variabile y che e' in relazione **biunivoca e invertibile** con la x definita ed e' dalla funzione $y = f(x)$. Dato che vogliamo che per qualsiasi intervallo ab della x si abbia

$$\int_a^b f(x) dx = \int_{y(a)}^{y(b)} f(y) dy$$

bastera' imporre

$$|f(y) dy| = |f(x) dx| \quad (7.2)$$

(i moduli sono necessari per garantire la positivita' anche per valori negativi della variazioni). Piu' esplicitamente avremo

$$f(y) = f[x(y)] \left| \frac{dx}{dy} \right| = f[x(y)] \left| \frac{dy}{dx} \right|^{-1} \quad (7.3)$$

Se la relazione **non e' biunivoca** ed esistono diversi valori x_i per cui $y = y(x_i)$, bisognera' sommare su tutti questi valori ottenendo

$$f(y) = \sum_i f[x_i(y)] \left| \frac{dy}{dx} \right|_{y=y(x_i)}^{-1} \quad (7.4)$$

In caso di una funzione a piu' variabili, $f(x_1, x_2, \dots)$ la somma potra' diventare eventualmente un integrale sulla regione di spazio delle x_1, x_2, \dots in cui y e' costante.

7.1.2 La dimostrazione di Maxwell

Per risolvere l'equazione

$$\phi(\mathbf{v}) \equiv \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

e' sufficiente prendere $v_z = 0$ e, ponendo $v_x^2 = s$ e $v_y^2 = t$, scrivere

$$\phi(s+t) \propto f(s) f(t) \quad (7.5)$$

quindi, derivando parzialmente rispetto a s e dividendo per l'equazione originaria,

$$\frac{\phi'(s+t)}{\phi(s+t)} = \frac{f'(s) f(t)}{f(s) f(t)} = \frac{f'(s)}{f(s)} \quad (7.6)$$

Poiche' il secondo membro dell'uguaglianza e' indipendente da t , lo deve essere anche il primo, in particolare per $s = 0$ si ottiene:

$$\frac{\phi'(t)}{\phi(t)} = \text{cost} = -\beta \quad (7.7)$$

Visto che ϕ e' funzione omogenea di $(s+t)$ puo' essere integrata per separazione di variabili e fornisce

$$\phi(t) = A \exp(-\beta t) \quad \text{ovvero} \quad \phi(v_x, 0, 0) = A \exp(-\beta v_x^2) \quad (7.8)$$

Ripetendo la dimostrazione per $v_y = 0$ e per $v_x = 0$ si ottiene

$$\phi(\mathbf{v}) = A \exp(-\beta v_x^2) \exp(-\beta v_y^2) \exp(-\beta v_z^2) \quad (7.9)$$

7.1.3 La pressione del gas perfetto

Per calcolare cinematicamente la pressione esercitata dalle molecole di un gas perfetto su una parete del recipiente, calcoliamo il contributo alla pressione $dP_{\mathbf{v}}$ dovuto alle particelle di velocita' vettoriale \mathbf{v} definita.

Ogni particella di velocità \mathbf{v} subisce, durante l'urto, una variazione di quantità di moto data in modulo da

$$\Delta p = -2mv \cos \theta$$

essendo θ l'angolo formato dalla velocità \mathbf{v} con la normale alla parete. Il contributo alla pressione di queste particelle sarà

$$dP_{\mathbf{v}} = \left(\frac{-\Delta p}{dt dS} \right) \left(\frac{v dt dS \cos \theta}{V} \right) (N f(v) \sin \theta d\theta d\varphi v^2 dv)$$

dove la prima parentesi è il contributo alla pressione dovuto all'urto di una singola particella, la seconda rappresenta la frazione di particelle di velocità v in grado di urtare nell'intervallo dt , e l'ultima è il numero totale di particelle avente velocità v e direzione definita. Ovviamente poiché l'urto è istantaneo l'intervallo di tempo può essere considerato talmente breve che le particelle contenute nel volumetto $v dt dS \cos \theta$ non fanno in tempo a collidere tra loro e quindi a cambiare direzione. Sostituendo avremo

$$dP_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V} 2mv^2 f(v) v^2 dv \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

e integrando **solo su un semispazio**

$$P = \frac{N}{V} 2m \int_0^\infty v^2 f(v) v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{N}{V} m \frac{1}{3} \int_0^\infty v^2 f(v) 4\pi v^2 dv$$

L'integrale, che possiamo anche scrivere in termini della funzione distribuzione dei moduli $g(v)$, definisce il valore quadratico medio della velocità essendo

$$\int_0^\infty v^2 f(v) 4\pi v^2 dv = \int_0^\infty v^2 g(v) dv = \langle v^2 \rangle$$

per cui

$$P = \frac{N}{V} m \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

Infine, sfruttando l'equazione di stato dei gas perfetti e l'isotropia, si ottiene

$$\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \langle v_\alpha^2 \rangle = \frac{K_B T}{m}$$

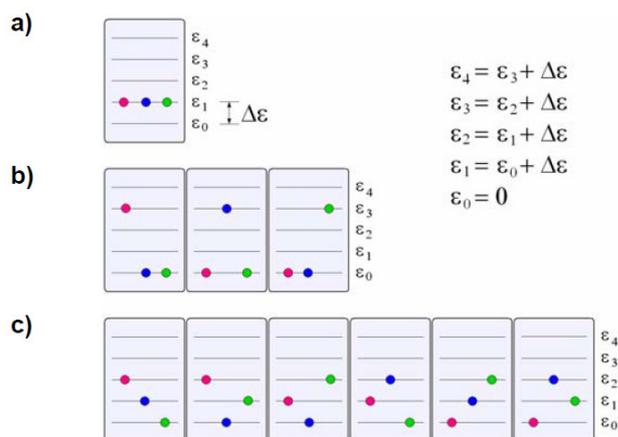
7.1.4 La dimostrazione di Boltzmann

La derivazione di Boltzmann (1872), che qui riportiamo in maniera semplificata, parte considerando un sistema composta da N costituenti **identici ma distinguibili** per le loro proprietà fisiche (ad esempio pensando ad atomi o molecole le assumeremo anche *localizzabili*) solo debolmente **interagenti** (quanto basta per garantire la termalizzazione)

che assumono valori discreti di energia dati da multipli interi di un ampiezza finita $\Delta\epsilon$; si provvederà in un secondo momento a mandare a zero l'ampiezza $\Delta\epsilon$ tornando così a una descrizione continua delle energie.

Definiremo *microstato* la descrizione dello stato del sistema in cui è specificato lo stato di ciascun costituente; nel nostro caso questo si fa assegnando il livello di energia di ciascuna particella. Definiremo invece *configurazione* del sistema (talvolta chiamata impropriamente *macrostato* ma da non confondere con lo stato macroscopico) la descrizione dello stato ottenuta specificando quante particelle occupano i diversi livelli di energia. Ogni configurazione, contraddistinta dall'indice j , potrà essere realizzata da un numero più o meno grande di microstati purché si conservi il numero totale di particelle N e l'energia totale E_{tot} . I microstati ottenuti scambiando le particelle all'interno di uno stesso livello di energia non saranno però distinguibili per cui non dovremo tenerli in conto quando vorremo contare il **numero W_j di microstati distinguibili**.

Ad esempio se prendiamo $N = 3$ e $E_{tot} = 3\Delta\epsilon$ esisteranno 4 possibili livelli di energia contraddistinti dall'indice $l = 0, 1, 2, 3$ e potremo realizzare le seguenti 3 configurazioni:



Le tre configurazioni possibili di tre particelle distinguibili (dal colore) tutte aventi energia 3ϵ e i vari microstati che le realizzano.

- la configurazione a) costituita da 3 particelle tutte con energia $\Delta\epsilon$ (cui corrisponde quindi un solo microstato)
- la configurazione b) costituita da 1 particella con energia $3\Delta\epsilon$ e 2 particelle con energia zero (cui corrispondono 3 microstati distinguibili ottenuti mettendo nello stato di energia $3\Delta\epsilon$ ciascuna volta una particella diversa)
- la configurazione c) costituita da 1 particella con energia $2\Delta\epsilon$, 1 particella con energia ϵ e 1 particella con energia zero (cui corrispondono ben 6 microstati distinguibili ottenuti permutando tra loro le tre particelle)

L'insieme di tutte le possibili configurazioni (3 nel nostro esempio per un totale di 10 microstati) costituisce quelle che si chiama un **ensemble statistico** rappresentativo del nostro sistema. In particolare l'ensemble statistico del nostro esempio e' caratterizzato dall'aver energia totale e il numero di particelle fissate e viene detto **ensemble microcanonico** (a rigore il microcanonico ha anche volume costante ma nel nostro esempio semplificato il volume e' irrilevante). Si possono pero' concepire anche diversi tipi di ensemble statistici ottenuti fissando diversamente le condizioni al contorno.

Di questi ensemble e' possibile conoscere la probabilita' di ogni configurazione che lo costituisce. Infatti se si assume **che tutti i microstati sono a priori equiprobabili**, la probabilita' P_j di ogni configurazione sara' banalmente proporzionale al numero W_j di microstati che la realizzano essendo

$$P_j = \frac{W_j}{\sum_j W_j} \quad (7.10)$$

Ogni configurazione sara' inoltre caratterizzata da una ben precisa **funzione di distribuzione dell'energia** (proporzionale, per ogni livello di energia, a quante particelle ci sono con quella data energia). La distribuzione che si ottiene mediando le distribuzioni di tutte le configurazioni, pesandole con la probabilita' W_j di ognuna, potra' essere identificata con la distribuzione che compete al sistema all'equilibrio termico (vedi ultimo rigo della tabella).

Configurazione	0	$\Delta\epsilon$	$2\Delta\epsilon$	$3\Delta\epsilon$	W_j	$P_j = \frac{W_j}{\sum_j W_j}$
a)	0	3	0	0	1	0.1
b)	2	0	0	1	3	0.3
c)	1	1	1	0	6	0.6
$n(E_l) = \sum_j n_l^j P_j =$	1.2	0.9	0.6	0.3	$\sum_j W_j = 10$	$\sum_j P_j = 1$

Per vedere un po' meglio come vanno le cose proviamo ad analizzare il caso di $N = 6$ particelle che abbiano complessivamente un'energia pari a $8\Delta\epsilon$. Si possono costruire un totale di 20 configurazioni ciascuna caratterizzata dal set di numeri di occupazione n_l^j dei 9 possibili livelli di energia $E_l = l\Delta\epsilon$ (con $l = 0, 1, 2, \dots, 8$) riportati in tabella. Questi set che definiscono la configurazione, determinandone la funzione di distribuzione dell'energia, sono realizzati rispettando i due vincoli

$$\begin{cases} \sum_l n_l^j = N = 6 \\ \sum_l (l \cdot \Delta\epsilon) n_l^j = 8\Delta\epsilon \text{ ovvero } \sum_l l \cdot n_l^j = 8 \end{cases} \text{ per ogni configurazione } j$$

Il numero W_j (ultima colonna) di microstati distinguibili con cui e' possibile creare una data configurazione puo' essere valutato in modo del tutto generale usando il calcolo combinatorio che ci dice che W_j sara' dato da

$$W_j = \frac{N!}{n_0^j! n_1^j! \dots} = \frac{N!}{\prod_l n_l^j!}$$

Ovvero, una volta assegnato una qualsiasi configurazione, dal numero di permutazioni totali delle N particelle diviso per il numero di permutazioni possibili in ogni livello di energia (per non contare gli stati non distinguibili ottenuti permutando le particelle con stessa energia).

Il **numero totale di microstati distinguibili** $W_{tot} = \sum_j W_j$ (detta anche **molteplicità' dello stato**) puo' essere invece calcolato valutando in quanti modi diversi gli $L = 8$ pacchetti di energia ($E_{tot} = L\Delta\epsilon$) possono essere distribuiti tra le $N = 6$ particelle distinguibili. Anche in questo caso il calcolo combinatorio fornisce la risposta generale. Basta infatti calcolare in quanti modi si possono sistemare $L + N - 1$ oggetti, dati dagli L pacchetti di energia e gli $N - 1$ confini tra una particella e l'altra senza ripetere configurazioni uguali; bisogna calcolare quindi tutte le possibili permutazioni $(N + L - 1)!$ e dividere per le permutazioni dei confini $(N - 1)!$ e dei pacchetti $L!$, separatamente indistinguibili, ottenendo

$$\begin{aligned} W_{tot} &= \frac{(N + L - 1)!}{(N - 1)!L!} = \frac{(N + L - 1)!}{(N + L - 1 - L)!L!} = \binom{L + N - 1}{L} = \\ &= \frac{N(N + 1)(N + 2) \cdots (N + L - 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots L}. \end{aligned}$$

Nel nostro esempio ($N = 6, L = 8$) si ottiene un totale di

$$W_{tot} = \binom{13}{8} = \frac{13!}{8!5!} = 1287$$

microstati distinguibili.

Come si nota dalla tabella, le configurazioni (chiamate impropriamente *macrostates*) con piu' particelle negli stati di piu' bassa energia risultano favorite (presentano, nell'ultima colonna, valori di W_j e quindi P_j piu' grandi) come conseguenza del dover realizzare configurazioni a **energia totale costante e con numero fissato di particelle**. In parole povere: con le costrizioni imposte, e' piu' facile creare un gran numero di microstati distinguibili se molte particelle vengono messe negli stati di bassa energia e poche in quelli di alta energia. In altre parole, poche particelle con alta energia limitano fortemente il numero di microstati realizzabili.

TABLE B3-1 States and occupation probabilities for six particles with total energy $8\Delta E$

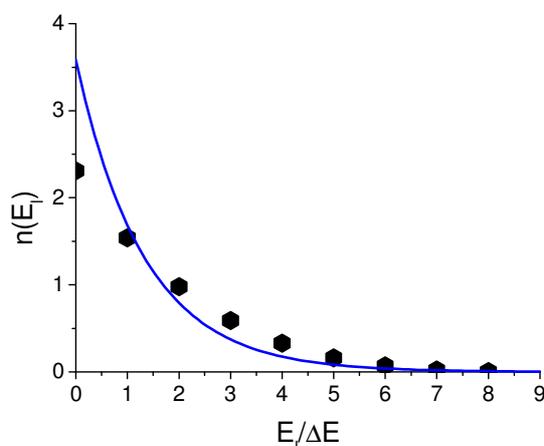
Macrostate e_j	Number of particles with energy E_i equal to: $i\Delta E$									Number of microstate s
	0	ΔE	$2\Delta E$	$3\Delta E$	$4\Delta E$	$5\Delta E$	$6\Delta E$	$7\Delta E$	$8\Delta E$	
1	5	0	0	0	0	0	0	0	1	6
2	4	1	0	0	0	0	0	1	0	30
3	4	0	1	0	0	0	1	0	0	30
4	4	0	0	1	0	1	0	0	0	30
5	4	0	0	0	2	0	0	0	0	15
6	3	2	0	0	0	0	1	0	0	60
7	3	0	2	0	1	0	0	0	0	60
8	3	0	1	2	0	0	0	0	0	60
9	3	1	1	0	0	1	0	0	0	120
10	3	1	0	1	1	0	0	0	0	120
11	2	0	4	0	0	0	0	0	0	15
12*	2	2	0	2	0	0	0	0	0	90
13*	2	1	2	1	0	0	0	0	0	180
14*	2	2	1	0	1	0	0	0	0	180
15	2	3	0	0	0	1	0	0	0	60
16	1	4	0	0	1	0	0	0	0	30
17	1	3	1	1	0	0	0	0	0	120
18	1	2	3	0	0	0	0	0	0	60
19	0	4	2	0	0	0	0	0	0	15
20	0	5	0	1	0	0	0	0	0	6
$n(E_i)$	2.31	1.54	0.98	0.59	0.33	0.16	0.07	0.02	0.005	1287

Configurazioni possibili e numero di microstati corrispondenti per $N = 6$ particelle distribuite in caselle di energia di ampiezza $\epsilon = \Delta E$ con energiatotale pari a $8\Delta E$.

In effetti la distribuzione media delle energie, ottenuta calcolando colonna per colonna (vedi ultima riga della tabella) la media pesata

$$n(E_l) = n_l = \sum_j n_l^j P_j = \frac{\sum_j n_l^j W_j}{\sum_j W_j}$$

e' riportata in figura con i simboli neri, e mostra molto chiaramente questo effetto.



Distribuzione media delle energie ottenuta eseguendo la **media pesata** sui macrostati di un sistema di 6 particelle distribuito su 8 stati discreti di energia equispaziati. La linea continua e' l'esponenziale previsto dalla teoria nel limite di N grande

Questa distribuzione diventera' ovviamente una **distribuzione continua** $n(E)$ quando manderemo $\Delta\epsilon \rightarrow 0$. Inoltre, come vedremo piu' avanti, al crescere di N questa distribuzione assumerà la forma analitica esponenziale

$$n(E) = \frac{1}{A \exp(\beta E)} \propto \exp(-\beta E)$$

rappresentata nel grafico dalla linea continua.

Questo e' nella sostanza il risultato della statistica di Boltzmann che ci accingiamo a ricavare.

Il metodo della configurazione piu' probabile

Cominciamo osservando che (vedi esempio numerico precedente), al crescere di N , una frazione sempre minore di configurazioni avra' una probabilita' P_j sostanzialmente diversa da zero per cui, anziche' calcolare la distribuzione media di energia, come abbiamo fatto negli esempi con $N = 3$ e $N = 6$, **ci potremo limitare a considerare quella relativa alla sola configurazione con probabilita' massima** che sara' ugualmente rappresentativa del nostro sistema.

Ci sono diversi modi per trovare la distribuzione dell'energia per lo stato di massima probabilita' e tutti portano ovviamente allo stesso risultato. Quello che illustreremo e' il metodo forse piu' elementare.

Nella configurazione di probabilita' massima, proprio perche' stiamo su un massimo, un cambiamento infinitesimo della configurazione (che conservi il numero totale di particelle e

l'energia totale) non potrà cambiare di molto la probabilità della configurazione (sui massimi le derivate sono nulle). Se ci focalizziamo su tre qualsivoglia livelli energetici adiacenti (per ora pensati ancora equispaziati) di indici l, m, n , la probabilità della configurazione sarà proporzionale a

$$W = \frac{N!}{\prod_l n_l!} = \frac{N!}{n_0! \dots n_l! n_m! n_n! \dots n_z!}$$

Se facciamo uno spostamento di una particella dai livelli l ed n al livello intermedio m (conservando così sia il numero di particelle che l'energia) avremo una nuova configurazione con probabilità proporzionale a

$$W' = \frac{N!}{n_0! \dots (n_l - 1)! (n_m + 2)! (n_n - 1)! \dots n_z!}$$

Se vogliamo che questa probabilità sia sostanzialmente uguale a W dovrà essere ovviamente

$$n_l! n_m! n_n! = (n_l - 1)! (n_m + 2)! (n_n - 1)!$$

che, con semplici passaggi, si può riscrivere come

$$n_l n_n = (n_m + 2)(n_m + 1)$$

e che per numeri di occupazione grandi rispetto all'unità ($n_m \gg 1$ il cosiddetto **limite termodinamico**) fornisce

$$\frac{n_l}{n_m} = \frac{n_m}{n_n}.$$

La configurazione di massima probabilità è quindi caratterizzata dall'aver

$$\frac{n_l}{n_{l+1}} = \text{costante per qualsiasi valore di } l$$

La sola possibilità che ciò avvenga è che

$$n_l = A \exp(Bl)$$

con A e B costanti da determinare.

A tal fine osserviamo innanzi tutto che il numero di particelle è dato da

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} n_l = A \sum_{l=0}^{\infty} \exp(Bl) = A \sum_{l=0}^{\infty} [\exp(B)]^l,$$

ovvero da una serie geometrica di ragione $\exp(B)$. Poiché per quanto grande questo deve restare finito, dovrà essere $\exp(B) < 1$ e quindi $B < 0$ se vogliamo che la serie converga; conviene quindi ridefinire B ponendo

$$n_l = A \exp(-Bl); \quad \text{con } B > 0$$

cosicche' otterremo

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} n_l = A \sum_{l=0}^{\infty} \exp(-Bl)$$

Ricordando infine che $E_l = l\epsilon$ potremo anche scrivere la probabilita' di occupazione dello stato di energia E_l nella configurazione di massima probabilita' come

$$f_l = \frac{n_l}{N} = \frac{A}{N} \exp\left(-\frac{BE_l}{\Delta\epsilon}\right) = \frac{\exp(-\beta E_l)}{\sum_{l=0}^{\infty} \exp(-\beta E_l)} = \frac{1}{Z \exp(\beta E_l)}$$

dove abbiamo posto

$$\beta = \frac{B}{\Delta\epsilon} \quad (7.11)$$

e indicato con Z la cosiddetta **funzione di partizione canonica** data da

$$Z = \frac{N}{A} = \sum_{l=0}^{\infty} \exp(-\beta E_l). \quad (7.12)$$

Prima di passare al continuo, cosa che faremo mandando a zero ϵ ma mantenendo costante l'energia totale, vediamo di capire cosa rappresenta la costante β . Osserviamo innanzi tutto che il valore medio di E_l sara' dato da (indicheremo da qui' in avanti la media statistica con il simbolo $\langle \dots \rangle$)

$$\langle E \rangle = \frac{E_{tot}}{N} = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} n_l E_l}{N} = \sum_{l=0}^{\infty} f_l E_l = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} E_l \exp(-\beta E_l)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\beta E_m)}$$

Possiamo riconoscere facilmente che l'espressione data puo' essere scritta come

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{l=0}^{\infty} \exp(-\beta E_l) = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{l=0}^{\infty} [\exp(-\beta \Delta\epsilon)]^l$$

per cui, sommando esplicitamente la serie di ragione $\exp(-\beta\epsilon) < 1$, avremo

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \log \left[\frac{1}{1 - \exp(-\beta \Delta\epsilon)} \right] = \\ &= \frac{d}{d\beta} \log [1 - \exp(-\beta \Delta\epsilon)] = \frac{\Delta\epsilon}{\exp(\beta \Delta\epsilon) - 1} \end{aligned}$$

E' evidente che se $\Delta\epsilon \ll \langle E \rangle$, il denominatore dovra' essere molto piccolo e cosi' l'esponente $\beta\Delta\epsilon$; in tal caso potremo sviluppare in serie l'esponenziale ottenendo

$$\langle E \rangle = \frac{E_{tot}}{N} = \frac{1}{\beta}$$

Sara' quindi possibile mandare $\Delta\epsilon$ a zero conservando un valore definito per $\langle E \rangle$ e quindi per E_{tot} e avremo anche un modo per identificare la costante β analogo a quello usato per la distribuzione di Maxwell.

Abbiamo cosi' ottenuto la **funzione di distribuzione di Boltzmann** per particelle **distinguibili debolmente interagenti** sotto le sole ipotesi che

1. Il numero di particelle N sia molto grande
2. Ogni microstato **distinguibile** sia a priori **equiprobabile**
3. I livelli di energia accessibili alle particelle siano **discreti, equispaziati e non degeneri** (a dire che ce n'e' uno solo per ogni valore di l)

Stati degeneri

Si puo' in realta' **fare interamente a meno dell'ultima ipotesi**. Assumendo infatti che lo stato con energia E_l possa essere relizzato in ρ_l modi fisicamente diversi (ad esempio per particelle libere con diverse direzioni della velocita' ma stesso modulo) dovremo modificare il calcolo di W_j tenendo presente che il numero delle permutazioni possibili delle n_l^j particelle andra' ridotto per il numero di modi in cui possiamo mettere le particelle in ρ_l sottocaselle. Poiche' ogni particella puo' occupare una sottocasella qualsiasi questo varra' $(\rho_l)^{n_l^j}$ e dovremo quindi operare la sostituzione

$$n_l^j! \rightarrow \frac{n_l^j!}{(\rho_l)^{n_l^j}}$$

ottenendo

$$W_j = N! \prod_l \frac{(\rho_l)^{n_l^j}}{n_l^j!}$$

La richiesta che questa sia massima, procedendo analogamente al caso non degenere, fornisce per tre stati adiacenti di indice l, m, n dovra' essere

$$\frac{n_l n_n}{\rho_l \rho n} \simeq \frac{n_m^2}{\rho^2 n}$$

per cui

$$f_l = \frac{n_l}{N} = \frac{\rho_l \exp(-\beta E_l)}{\sum_{m=0}^{\infty} \rho_m \exp(-\beta E_m)} = \frac{\rho_l \exp(-\beta E_l)}{Z}$$

(N.B. questo risultato vale anche qualora gli stati fossero non equispaziati)

Potremo anche passare a uno **spettro continuo** di energie ottenendo per la **densita' di probabilita'** $f(E)$ di trovare una particella con energia nell' intorno dE di E l'espressione generale

$$f(E) = \frac{\rho(E) \exp(-\beta E)}{\int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) dE} = \frac{\rho(E) \exp(-\beta E)}{Z}$$

dove la funzione $\rho(E)$ prende il nome di **densita' degli stati** di energia E essendo $\rho(E) dE$ il numero di **stati distinguibili** di energia fissata presenti nell' intorno dE di E .

7.1.5 Appendice mancante

serve a non cambiare la numerazione

7.1.6 Il paradosso di Gibbs

Aspetti termodinamici Se mescoliamo, ad esempio sollevando un setto separatore, due volumi uguali di **gas perfetti** di due specie diverse 1 e 2 alla stessa temperatura T e pressione P (e quindi aventi lo stesso numero N di atomi), temperatura e pressione non varieranno ma ci aspettiamo una variazione di entropia visto che il processo e' **irreversibile**. In effetti per calcolare **termodinamicamente** la variazione di entropia nel processo di interdiffusione dei due gas bastera' scegliere un qualsiasi cammino, purché reversibile, che li colleghi gli stessi stati iniziali e finali; tradizionalmente si sceglie l'espansione reversibile di ciascuno dei due gas ottenuta tramite due membrane semipermeabili, ciascuna permeabile da uno solo dei due gas. Le membrane spostandosi compiono lavoro di pressione. Il sistema e' immerso in un termostato alla temperatura T e il calore assorbito da ciascun sottosistema, non essendoci variazione di energia interna, sara' uguale al lavoro fatto dalle membrane per cui avremo

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int P dV = NK_B \ln 2$$

e quindi

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2NK_B \ln 2 > 0$$

(il risultato generale, per proporzioni diverse tra volumi e particelle dei due gas, e' diverso ma sara' comunque positivo).

Questa variazione positiva palesemente non dipende da quanto differiscono tra loro i due gas usati che potrebbero anche essere identici! Tuttavia, nel caso i due gas fossero identici, questo risultato e' in palese contraddizione col fatto che, essendo in tal caso il processo assolutamente reversibile (bastera' reinserire reversibilmente il setto separatore e macroscopicamente tutto e' tornato come prima!!), dovra' essere inevitabilmente

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

Un bel paradosso noto appunto come **paradosso di Gibbs**.

Il paradosso si risolve termodinamicamente tenendo conto della perfetta identita' tra le particelle di un gas omogeneo; una indistinguibilita' che inficia la derivazione del risultato $\Delta S > 0$. Infatti l'additivita' delle entropie parziali in seguito a mescolamento, ipotesi necessaria nella derivazione del risultato, deriva dalla capacita' delle membrane semipermeabili di distinguere particelle diverse!! Siccome non c'e' continuita' nel passaggio logico tra particelle diverse e particelle uguali, non ci si deve aspettare continuita' nel comportamento termodinamico e il paradosso svanisce!

Resta pero' il problema su come debba essere interpretata l'entropia di un **sistema omogeneo**. La reversibilita' termodinamica del processo di interdiffusione di un gas con se stesso impone che l'**entropia classica** di un sistema omogeneo **deve essere una grandezza estensiva**, ovvero, l'aver suddiviso un sistema omogeneo in piu' sottosistemi non puo' comportare una variazione di entropia dell'intero sistema. In altre parole se raddoppio sia volume che numero di particelle l'entropia di un gas perfetto deve raddoppiare! Ne segue che nell'espressione fornita per questo caso dalla termodinamica, ossia

$$S = NK_B \ln V + C_V \ln T + S_0$$

la costante di integrazione S_0 **deve dipendere da** N altrimenti non avro' definito una grandezza estensiva in quanto $2 \cdot \left(\frac{N}{2} \ln \frac{V}{2}\right) = N \ln \frac{V}{2}$ e' diverso da $N \log V$.

Aspetti statistici L'entropia di mescolamento di gas perfetti a temperatura costante si puo' calcolare anche usando l'**espressione di Boltzmann** per l'entropia, ossia

$$S = K_B \ln W_{tot}$$

(**N.B.** qui, contariamente a quanto avviene nell'espressione termodinamica, per calcolare l'entropia non serve sapere alcunché sulle trasformazioni né sulla loro reversibilita' o meno).

Infatti se assumo che nel **gas perfetto** ogni particella ha a disposizione un volume V , il numero di microstati W_{tot} a temperatura costante sara' **proporzionale** a V^N per cui

$$S = NK_B \ln V$$

Per il mescolamento di gas diversi si otterra' quindi un risultato assolutamente **identico a quello termodinamico** (ovvero $\Delta S > 0$). Anche l'espressione statistica dell'entropia soffrira' quindi del paradosso di Gibbs che stavolta pero' non e' risolvibile invocando la discontinuita' del comportamento irreversibile!!

Gibbs stesso fu il primo ad accorgersi (esplicitamente nel 1902, ma il problema lo aveva gia' chiaro nel 1875 e in ogni caso **molto prima** dell'avvento della meccanica quantistica) che una diversa conta degli stati, fatta considerando appunto le particelle come **intrinsecamente indistinguibili**, avrebbe risolto definitivamente il paradosso fornendo un risultato per l'entropia statistica del gas perfetto compatibile con l'estensivita' dell'entropia termodinamica.

Infatti per un **gas perfetto** di paricelle **indistinguibili** dovremo assumere che il numero di microstati W_{tot} a disposizione si riduce a

$$W_{tot} \propto \frac{V^N}{N!}$$

per cui sara'

$$S = K_B \ln \frac{V^N}{N!} = NK_B \ln V - K_B \ln N!$$

Quindi al termine di volume andra' aggiunto un termine negativo dipendente da N .

Se adesso mescolo due quantita' uguali di **gas diversi** (e quindi fatti di atomi distinguibili), potro' procedere come prima e, raddoppiando il volume di ciascuno, per ottenere ancora una volta

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = NK_B \ln 2$$

e

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2NK_B \ln 2 > 0$$

Se pero' i due gas sono **uguali** non potro' piu' calcolare separatamente ΔS_1 e ΔS_2 perche' nello stato finale il numero di particelle identiche e' raddoppiato e potro' fare piu' permutazioni! Potro' pero' calcolare

$$\Delta S = S_{fin} - S_{in}$$

dove l'entropia dello stato iniziale e' quella di 2 sistemi gassosi di N particelle indistinguibili con a disposizione un volume V che vale

$$S_{in} = 2NK_B \ln V - 2K_B \ln N!$$

a quella dello stato finale e' quella di un **unico gas** di $2N$ particelle indistinguibili con a disposizione un volume $2V$ che vale

$$S_{fin} = 2NK_B \ln 2V - K_B \ln (2N)!$$

La differenza dei termini di volume continuera' a valere $2NK_B \ln 2$ ma sara' completamente cancellata dalla differenza dei termini dipendenti solo da N . Infatti, essendo per la formula di Stirling, a meno di termini di ordine $\ln N$,

$$\ln (2N)! - 2 \ln N! \simeq (2N \ln 2N - 2N) - 2(N \ln N - N) = 2N \ln 2$$

avremo, per N grandi,

$$\Delta S = 0.$$

Ovviamente le particelle classiche sono perfettamente distinguibili; due particelle essendo impenetrabili non possono occupare lo stesso identico stato e inoltre la loro storia

e' tracciata dalla loro traiettoria per cui potremmo sapere sempre a quale dei due sistemi appartengono! In altre parole la spiegazione data e' in conflitto con la fisica classica anche se trovera' una sua giustificazione nella fisica quantistica. Si potrebbe dire quindi che Gibbs scopri' con buon anticipo che **le particelle identiche devono essere trattate come totalmente indistinguibili**, come insegnera' anni dopo la meccanica quantistica!! [O almeno questa e' la versione che i jazzisti definirebbero lavanda del paradosso.....dietro c'e' qualcosa di piu'; vedi ad esempio E.T. Jaynes in Maximum Entropy and Bayesian methods, Kluwer Academic 1992 p. 1-22]

La formula completa per l'entropia di un gas perfetto di particelle realmente idistinguibili, che includa quindi anche la dipendenza dalla temperatura o meglio dall'energia interna, e' nota come equazione di **Sakur-Tetrode** (1912).

7.1.7 Le statistiche quantistiche

Vale la pena accennare a cosa succede alle distribuzioni di energia se la conta degli stati viene fatta diversamente da come la fece Boltzmann, in particolare se si assume che le particelle sono **intrinsecamente indistinguibili** anche quando occupano caselle diverse di energia. Questo succedera' inevitabilmente per particelle quantistiche che, come vedremo, non sono localizzabili quando hanno un'energia definita. Si presentano in realta' due casi distinti:

a - Particelle indistinguibili senza restrizioni sui numeri di occupazione n_l (BOSONI) In questo caso, tornando all'esempio di $N = 6$ particelle con livelli energetici equispaziati di $\Delta\epsilon$ ed energia totale $8\Delta\epsilon$ (N.B. nulla a che vedere con il gas perfetto!!) le configurazioni distinguibili, contate nell'ultima colonna da W_j , non sono piu' tali e quindi nel fare le media delle energie sulle varie colonne non dovremo piu' fare la media pesata ma la media semplice su 20 configurazioni (che sono di fatto equiprobabili!),

$$n(E_l) = n_l = \frac{1}{20} \sum_j n_l^j$$

ottenendo i valori riportati nella prima riga della tabella seguente (da confrontare con quelli dell'ultima riga della tabella relativa al conto alla Boltzmann). Si puo' dimostrare che l'andamento per N grandi non sara' piu' semplicemente esponenziale ma piuttosto sara' dato da

$$n_{BE}(E_l) = \frac{1}{A \exp(\beta E_l) - 1}$$

Questa espressione e' alla base della statistica di Bose-Einstein che servira', ad esempio, a trattare i fotoni come un gas di particelle non interagenti

Table B3-2 Distribution of six quantum particles with total energy $8\Delta E$									
Energy state	0	ΔE	$2\Delta E$	$3\Delta E$	$4\Delta E$	$5\Delta E$	$6\Delta E$	$7\Delta E$	$8\Delta E$
$n_{BE}(E)$	2.45	1.55	0.90	0.45	0.30	0.15	0.10	0.05	0.05
$n_{FD}(E)$	2.00	1.67	1.00	1.00	0.33	0	0	0	0

Figura 7.1:

b - particelle indistinguibili che obbediscono al principio di Pauli (FERMI-ONI) In questo caso in base al principio di Pauli i numeri di occupazione non potranno mai essere maggiori di 2. La tabella con i numeri di occupazione va quindi ricalcolata con questo nuovo vincolo. Ricalcolando la distribuzione media tenendo sempre conto dell'indistinguibilità dei microstati si ottengono i valori riportati nella seconda riga; ancora una volta per N grandi l'andamento non sarà più un semplice esponenziale ma sarà questa volta dato da.

$$n_{FD}(E_l) = \frac{1}{A \exp(\beta E_l) + 1}$$

Questa espressione è alla base della statistica di Fermi-Dirac che andrà utilizzata ad esempio quando si ha a che fare con gli elettroni

7.2 Calori specifici e applicazioni

7.2.1 L'oscillatore nello spazio delle fasi

Si noti che il passaggio a ritroso dall'integrazione nello spazio delle fasi all'integrazione nello spazio dell'energia non è sempre banalissimo. Per l'oscillatore armonico di costante elastica k e massa m lo si può ricavare analiticamente effettuando un opportuno cambiamento di variabile. Ad esempio se facciamo la sostituzione $(p, q) \rightarrow (E, \alpha)$ (si tratta sostanzialmente delle variabili angolo-azione) tale che

$$\begin{cases} p^2 = 2mE \sin^2 \alpha \\ q^2 = \frac{2E}{k} \cos^2 \alpha \end{cases} \quad -\pi < \alpha < \pi \quad (7.13)$$

avremo, per inversione,

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad \text{e} \quad \alpha = \arctan\left(\frac{p}{m\omega q}\right) \quad (7.14)$$

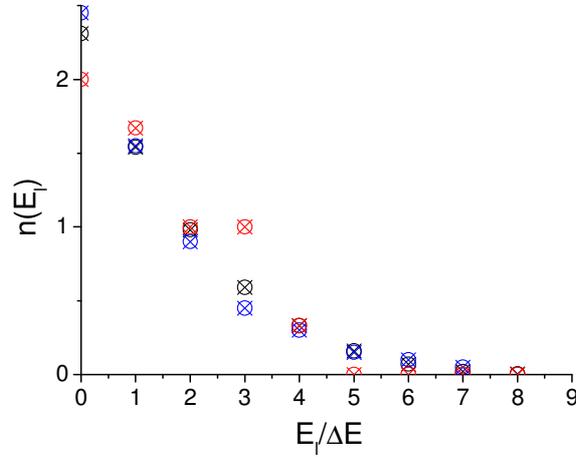


Figura 7.2: Confronto delle distribuzioni di energia media per il caso $N = 6$, energia totale $= 8\Delta E$ con il conteggio alla Boltzmann (nero), alla Bose-Einstein (blu) e alla Fermi-Dirac (rosso)

Poiché lo Jacobiano della trasformazione vale

$$J = \frac{\partial E}{\partial q} \frac{\partial \alpha}{\partial p} - \frac{\partial E}{\partial p} \frac{\partial \alpha}{\partial q} = \quad (7.15)$$

$$= \frac{1}{1 + \left(\frac{p}{m\omega q}\right)^2} \left[\frac{kq}{m\omega q} + \frac{p}{m} \frac{p}{m\omega q^2} \right] = \omega \quad (7.16)$$

ed è una costante, l'integrale si riduce appunto a

$$\langle E \rangle = \frac{\omega \int_0^\infty E \exp(-\beta E) dE \int_{-\pi}^\pi d\alpha}{\omega \int_0^\infty \exp(-\beta E) dE \int_{-\pi}^\pi d\alpha} = \frac{\int_0^\infty E \exp(-\beta E) dE}{\int_0^\infty \exp(-\beta E) dE}$$

Allo stesso risultato si può arrivare partendo dall'espressione generale nello spazio delle fasi. Infatti moltiplicando formalmente l'espressione dell'energia media per

$$\int_0^\infty \delta \left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kq^2 \right) dE = 1 \quad (7.17)$$

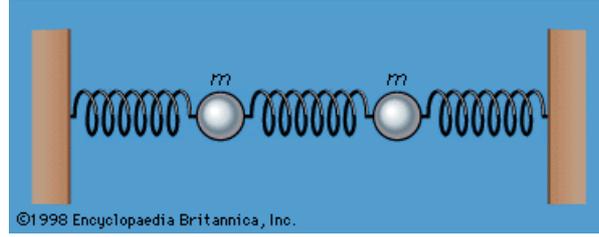


Figura 7.3:

si avra'

$$\langle E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rangle = \frac{\int_0^\infty \int \int \delta \left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kq^2 \right) E(p, q) \exp[-\beta E(p, q)] dpdq dE}{\int_0^\infty \int \int \delta \left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kq^2 \right) \exp[-\beta E(p, q)] dpdq dE} = (7.18)$$

$$= \frac{\int_0^\infty g(E) E \exp(-\beta E) dE}{\int_0^\infty g(E) \exp(-\beta E) dE} \quad (7.19)$$

dove la quantita'

$$g(E) \propto \int \int \delta \left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kq^2 \right) dpdq = \frac{2\pi}{\omega} \quad (7.20)$$

e' in linea di principio una funzione di E che misura l'elemento di volume dello spazio delle fasi a energia costante. Per l'oscillatore armonico l'integrale va' svolto in coordinate polari riottenendo lo stesso risultato di sopra ovvero $g(E) = \text{costante}$.

7.2.2 I modi normali di vibrazione

Un semplice esempio di calcolo dei modi normali puo' essere fatto per un sistema **unidimensionale** formato da due masse $m_1 = m_2 = m$ uguali collegate tra loro e a due punti fissi allineati mediante tre molle uguali di costante elastica k (vedi figura) Le equazioni del moto per gli **spostamenti** dalle posizioni di equilibrio x_1 e x_2 saranno

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = -kx_1 + k(x_2 - x_1) \\ m\ddot{x}_2 = -kx_2 + k(x_1 - x_2) \end{cases} \quad (7.21)$$

Cerchiamo una soluzione prova in cui entrambe le masse oscillano con la stessa frequenza ω ponendo

$$x_1 = A_1 \exp(i\omega t); \quad x_2 = A_2 \exp(i\omega t) \quad (7.22)$$

Sostituendo nelle equazioni del moto otteniamo

$$\begin{cases} -\omega^2 mA_1 \exp(i\omega t) = -2kA_1 \exp(i\omega t) + kA_2 \exp(i\omega t) \\ -\omega^2 mA_2 \exp(i\omega t) = -2kA_2 \exp(i\omega t) + kA_1 \exp(i\omega t) \end{cases} \quad (7.23)$$

da cui, eliminando il fattore esponenziale, si ottiene

$$\begin{cases} (\omega^2 m - 2k) A_1 + k A_2 = 0 \\ k A_1 + (\omega^2 m - 2k) A_2 = 0 \end{cases} \quad (7.24)$$

Questo sistema **omogeneo** (poiche' privo di termini noti) di 2 equazioni nelle incognite A_1 e A_2 potra' essere scritto in forma matriciale come

$$\begin{pmatrix} \omega^2 m - 2k & k \\ k & \omega^2 m - 2k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (7.25)$$

Se il determinante della matrice dei coefficienti e' diverso da zero, il sistema ammette la **soluzione banale**

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (7.26)$$

altrimenti, se

$$\det \begin{vmatrix} \omega^2 m - 2k & k \\ k & \omega^2 m - 2k \end{vmatrix} = 0 \quad (7.27)$$

ammetteranno **infinite soluzioni non banali**.

Calcolando il determinante, la condizione per avere soluzioni non banali diventa

$$(\omega^2 m - 2k)^2 - k^2 = 0 \quad (7.28)$$

che, vista come equazione di secondo grado in ω^2 , fornisce

$$\omega^2 = \frac{k}{m}; \quad \text{e} \quad \omega^2 = \frac{3k}{m} \quad (7.29)$$

Scegliendo solo le soluzioni positive avremo quindi due valori possibili per la frequenza di oscillazione (detti **autovalori o autofrequenze**) dati da

$$\omega_a = \sqrt{\frac{k}{m}}; \quad \text{e} \quad \omega_b = \sqrt{\frac{3k}{m}} \quad (7.30)$$

A questi autovalori corrispondono, sostituendo nell'equazione di partenza, due **modi normali** caratterizzati rispettivamente dalle infinite soluzioni per le quali

$$\begin{cases} -A_1 + A_2 = 0 \\ A_1 - A_2 = 0 \end{cases} \rightarrow A_1 = A_2 \quad (7.31)$$

in cui quindi le due masse si muovono oscillando come un tutt'uno, e per le quali

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = 0 \\ A_1 + A_2 = 0 \end{cases} \rightarrow A_1 = -A_2 \quad (7.32)$$

in cui le due masse si muovono l'una contro l'altra.

Formalmente la **soluzione generale** del moto sarà una combinazione dei due **modi normali** indicati dai pedici a e b , che potranno essere scritti, con simbolismo vettoriale, come

$$\begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \end{pmatrix} = C_a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\omega_a t + \varphi_a) \quad (7.33)$$

$$\begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \end{pmatrix} = C_b \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\omega_b t + \varphi_b) \quad (7.34)$$

Le costanti C e φ saranno determinate dalle condizioni iniziali.

7.2.3 Equazione barometrica

La distribuzione di Boltzmann può essere usata per ricavare l'andamento verticale della pressione atmosferica nell'ipotesi semplificativa di un'**atmosfera isoterma** composta da un gas perfetto di molecole di massa m .

Infatti tenendo conto della forza gravitazionale, la cui energia potenziale a basse quote possiamo scrivere come

$$E_p = mgh,$$

la distribuzione di Boltzmann ci dice che la probabilità $p(h)$ di trovare una molecola alla quota h rispetto alla probabilità p_0 di trovarla al suolo sarà data da

$$\frac{p(h)}{p_0} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2 - \beta mgh\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)} = \exp(-\beta mgh)$$

per cui, all'equilibrio, anche la densità di molecole $\rho(h)$ e la pressione $P(h)$ dovrà obbedire alla legge

$$\frac{\rho(h)}{\rho_0} = \frac{P(h)}{P_0} = \exp\left(-\frac{mgh}{K_B T}\right)$$

L'atmosfera avrà quindi un'estensione ($1/e$) determinata da

$$h_{1/e} \sim \frac{K_B T}{mg} = \frac{1.3806503 \times 10^{-23}}{28 \times 1.67262158 \times 10^{-27} \times 9.81} \times T(K) \simeq 30 \times T(K) \simeq 9000 \text{ m}$$

Si noti che se la temperatura aumenta questa estensione sarà sempre maggiore mentre, se diminuisce, l'atmosfera si contrarrà al suolo. Inoltre, senza altre perturbazioni, le molecole più pesanti saranno più concentrate al suolo! L'effetto non è tanto visibile in pratica per l'ossigeno ($m = 32 \text{ a.u.}$) e l'azoto ($m = 28 \text{ a.u.}$) ma lo è certamente per l'idrogeno l'elio e gli altri gas leggeri che sono assai più rarefatti negli strati bassi dell'atmosfera e possono sfuggire più facilmente alla gravità terrestre...motivo per cui l'atmosfera ne è povera.

N.B. Il risultato e' lo stesso che si ottiene con considerazioni di **equilibrio idrostatico** di un gas perfetto e isoterma per cui

$$-dP = -d\rho K_B T = m\rho(h) gdh$$

che risolta per ρ fornisce appunto

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{mgdh}{K_B T} \implies \frac{\rho(h)}{\rho_0} = \exp\left(-\frac{mgh}{K_B T}\right)$$

Forse l'equazione di Boltzmann si poteva scoprire anche semplicemente studiando l'atmosfera.....!!!

7.3 Le leggi del corpo nero

7.3.1 Spettro della radiazione: trasmissione assorbimento e riflessione

Per *spettro* (o intensita' specifica) della radiazione $I(\nu)$ si intende **la distribuzione in frequenza dell'intensita'** di radiazione (ovvero la potenza per unita' di superficie e unita' di frequenza sempre mediata su un periodo) e sara' tale che

$$I = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu$$

Ovviamente potremo anche considerare lo spettro $I(\lambda)$ con cui l'intensita' si distribuisce in lunghezza d'onda per cui sara' anche

$$I = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda$$

Poiche' esiste una relazione biunivoca tra ν e λ data da $\lambda\nu = c$, dovra' essere, (come per le altre densita' gia incontrate)

$$|I(\lambda) d\lambda| = |I(\nu) d\nu| \tag{7.35}$$

e quindi

$$I(\lambda) = I(\nu) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = I(\nu) \frac{c}{\lambda^2} = I(\nu) \frac{\nu^2}{c} \tag{7.36}$$

Trasmissione, assorbimento e riflessione

Quando la radiazione $I_0(\nu)$ incide sulla superficie (idealmente piana) di separazione tra un mezzo e il vuoto, una parte della sua intensita' viene *diffusa* e una parte *trasmessa* all'interno del mezzo stesso dove potra' essere *assorbita* seguendo la legge di Lambert-Beer (vedi di seguito). Se la superficie di separazione e' sufficientemente piana (al meno sulla scala spaziale data da $\lambda = c/\nu$) la diffusione si addensa essenzialmente nelle sole direzioni di **riflessione** e di **rifrazione** che obbedisce alle ben note leggi di Snell.

Se il campione e' sufficientemente esteso e **spesso**, tutta l'intensita' trasmessa dall'interfaccia verra' primo o poi assorbita e diremo che il campione e' **opaco**. In questo caso possiamo introdurre i coefficienti di riflessione $r(\nu, T)$ (o meglio di diffusione all'indietro detto anche *albedo*) e di assorbimento $\alpha(\nu, T)$, che dipendono dalla frequenza ν e dalla temperatura T del mezzo, che per il principio di conservazione dell'energia, saranno legati da:

$$r(\nu, T) + \alpha(\nu, T) = 1$$

Il coefficiente di assorbimento $\alpha(\nu, T)$ puo' essere quindi ottenuto, per un campione opaco, misurando la frazione di radiazione riflessa (o piu' in generale diffusa all'indietro) che sara' data da

$$I_r(\nu) = I_0(\nu) \cdot r(\nu, T)$$

e ricavando poi

$$\alpha(\nu, T) = 1 - r(\nu, T)$$

Se il campione e' di **spessore finito** e la radiazione non viene completamente assorbita prima di uscire dal campione, il campione risulta **parzialmente trasparente** e potremmo anche misurare l'intensita' complessivamente trasmessa dal campione. In tal caso pero' dovremo tenere conto anche della riflessione interna sulla superficie di uscita come pure, se le facce del campione sono piane e parallele, di eventuali effetti interferenziali tra i vari fasci riflessi e trasmessi. L'espressione generale per l'intensita' trasmessa e' ovviamente piuttosto complicata, tuttavia se il sistema e' poco riflettente $r(\nu, T) \rightarrow 0$ si potranno trascurare le riflessioni e assumere in questo caso

$$\alpha(\nu, T) = 1 - t(\nu, T)$$

dove $t(\nu, T)$ e' il coefficiente di trasmissione.

Ovviamente la radiazione assorbita va ad innalzare la temperatura del corpo. I corpi pero' possono anche emettere radiazione elettromagnetica, cosa che ne produce un abbassamento della temperatura. Se sono in condizioni di perfetto isolamento termico, e cioe' impossibilitati a scambiare calore con il mondo circostante per conduzione (ad esempio tenendoli sospesi nel vuoto) il meccanismo di emissione portera' comunque i corpi all'equilibrio termico col mondo circostante (conduzione per irraggiamento).

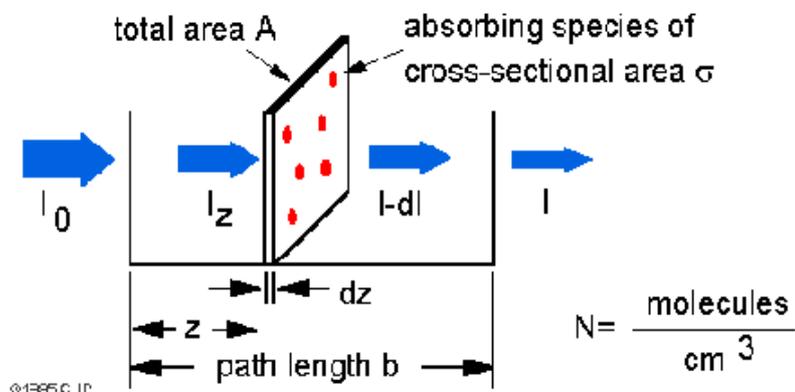


Figura 7.4: Attenuazione di un fascio di radiazione e legge di Beer

La legge dell'assorbimento (legge di Beer)

La **legge di Lambert e Beer** descrive fenomenologicamente cosa succede alla radiazione trasmessa dall'interfaccia di ingresso del campione.

Dette:

- I_0 = intensita' incidente a $z = 0$ (a rigore appena **all'interno** del campione per non dover introdurre anche la riflessione sulla faccia di ingresso),
- $I(z)$ = intensita' in z all' ingresso della fetta sottile di spessore dz e di sezione S del campione stesso,
- dI = intensita' assorbita dalla fetta sottile,
- I_t = Intensita' trasmessa dal campione di lunghezza finita l (ma appena **prima di uscire** dal campione) definiamo il *coefficiente di assorbimento lineare* μ (di dimensioni lunghezza^{-1}) in modo che

$$dI = -\mu I(z) dz$$

per cui, integrando, otteniamo la seguente legge per l'attenuazione:

$$I_t = I_0 \exp(-\mu l)$$

da cui si vede che il coefficiente μ e' dato da

$$\mu = \frac{1}{l} \log_e \frac{I_0}{I_t}$$

Si noti che in questa schematizzazione I_0 e I_t sono (per un campione reale) l'intensita' effettivamente in ingresso al campione (cioe' appena all'interno della superficie di ingresso, dopo aver subito una parziale riflessione) e in uscita (prima di essere in parte riflesse dalla faccia di uscita) e che stiamo percio' ignorando qualsiasi effetto interferenziale tra raggi trasmessi e riflessi!!

L'attenuazione puo' essere espressa anche usando i logaritmi in base 10. Si parla in tal caso di *assorbanza* A , o *densita' ottica* (*O.D.* optical density), del campione essendo

$$O.D. = A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \frac{\mu l}{2.303}$$

Si noti che mentre il coefficiente di assorbimento lineare μ e' una caratteristica della sola sostanza di cui e' composto il campione (supposto omogeneo), l'assorbanza (o il coefficiente di assorbimento) A e' invece riferita a un campione specifico di un dato spessore l .

La frazione di radiazione trasmessa puo' quindi essere espressa come

$$t(\nu, T) = \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = \exp(-\mu l) = 10^{-A}$$

che, per assorbitori deboli ($\mu l \ll 1$) diventa

$$t(\nu, T) \simeq (1 - \mu l + \dots) = (1 - 2.303 \cdot A + \dots)$$

Ne consegue che nel **caso particolare di sistemi poco riflettenti e sufficientemente trasparenti** (in pratica gas rarefatti e poco altro, che non sara' quindi **mai** il caso delle pareti di una cavita' di corpo nero!!) si potra' assumere

$$\alpha(\nu, T) = 1 - t(\nu, T) \sim \mu(\nu, T) \cdot l \quad (7.37)$$

La misura della trasmissione e' quindi un'altro modo per avere informazione su $\alpha(\nu, T)$.

Talvolta il coefficiente di assorbimento lineare μ viene espresso in termini della sezione d'urto per assorbimento σ definita come

$$\sigma = \frac{\mu}{\rho}$$

dove ρ e' la densita' numero (assorbitori per unita' di volume) del campione.

7.3.2 Potere emissivo e densita' di energia

Vogliamo calcolare $\frac{dW}{dS}$ ossia l'energia che incide su una superficie unitaria perpendicolare all'asse z per unita' di tempo. A tal fine indichiamo con u_θ la densita' di energia delle onde che si propagano nella direzione definita da θ . Integrando u_θ in coordinate polari, sara'

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi u_\theta \sin \theta d\theta = u \quad (7.38)$$

dove u e' la densita' di energia totale. Se non ci sono direzioni preferenziali u_θ sara' costante e potremo assumere,

$$u_\theta = \frac{u}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{u}{4\pi} \quad (7.39)$$

Possiamo allora calcolare l'energia che incide su una superficie unitaria perpendicolare all'asse z per unita' di tempo dovuta alle sole onde che si propagano in una data direzione θ (e φ qualsiasi) come

$$\frac{dW_\theta}{dS} = \frac{dU_\theta}{dt dS} = \frac{dU_\theta}{dV} c_z = u_\theta c \cos \theta$$

Integrando la potenza per unita' di superficie sul **semispazio** delle direzioni consentite (tutte le direzioni di propagazione in **direzione positiva** dell'asse z) avremo

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dS} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \frac{dW_\theta}{dS} \sin \theta d\theta = \\ &= cu \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{4\pi} = cu \frac{2\pi \int_1^0 x dx}{4\pi} = cu \frac{\frac{1}{2}}{2} = \frac{c}{4} u \end{aligned}$$

In pratica il fattore $\frac{1}{2}$ a numeratore rispecchia il fatto che le onde stazionarie presenti nella cavit  sono rappresentabili come onde viaggianti con direzione opposte, quindi solo meta' dell'energia di un'onda stazionaria puo' viaggiare verso un dato elemento di superficie.

Avremo quindi che l'energia incidente per unita' di superficie e per unita' di tempo e' data da

$$\frac{dW}{dS} = \frac{c}{4} u$$

Se al posto dell'elemento di superficie **sostituiamo il foro** della cavit , la radiazione che vi incide e' proprio quella emessa dal foro per cui l'emissivita' del foro deve valere

$$M(\nu, T) = \frac{c}{4} u(\nu, T)$$

7.3.3 La legge di Stefan-Boltzmann

Per ricavare l'andamento T^4 della densita' di energia di cavit  usando argomentazioni puramente termodinamiche dobbiamo prima calcolare la pressione sulle pareti della cavit  dovute alla radiazione in essa contenuta.

Si ricorda che un'onda *elettromagnetica piana* e armonica oltre a trasportare un'energia per unita' di superficie e unita' di tempo data da

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \quad (7.40)$$

e' in grado di esercitare su una superficie **ortogonale** alla sua direzione di propagazione, una pressione (forza media per unita' di superficie) P che nasce di fatto dal contributo di forza elettrica e magnetica sulle cariche della superficie e che dipende dal comportamento della superficie stessa. Se questa **assorbe completamente** la radiazione sara'

$$P = \frac{I}{c} \quad \text{superficie assorbente}$$



Figura 7.5: Un radiometro di Crookes e' costituito da una ventola con pale annerite su un lato e specchiate sull'altro in grado di ruotare con poco attrito in una ampolla contenete aria a bassa pressione ($10^{-2}mm/Hg$).

se la **riflette completamente** sara' invece

$$P = 2\frac{I}{c} \quad \text{superficie riflettente}$$

La pressione di radiazione e' in genere un effetto molto piccolo, ordini di grandezza inferiore all'effetto che provoca la rotazione del cosiddetto radiometro di Crookes (1873) quando questo e' tenuto in un vuoto parziale (pressione di circa $60 mTorr = 6 \cdot 10^{-2}mm/Hg$). In questo strumento la rotazione avviene attraverso meccanismi piuttosto complicati dovuti sostanzialmente al maggior riscaldamento delle facce annerite che si mettono in movimento insegue dalle facce specchiate, in **verso opposto** a quello che provocherebbe la pressione di radiazione (che spinge invece maggiormente sulle facce specchiate). In vuoto spinto il radiometro di Crookes non gira affatto perche' la pressione di radiazione e' insufficiente!! Questa puo' essere misurata solo usando un radiometro piu' sofisticato detto di Nicholson (1901), costituito da una delicata bilancia di torsione. Per quanto riguarda la rotazione del radiometro di Crookes esistono diverse spiegazioni, come gia' detto piuttosto complicate, le piu' convincenti sono quelle dovute ad Einstein (ma guarda un po'!) e a Maxwell (1879) che invocano rispettivamente effetti di bordo sullo scambio di quantita' di moto tra molecole e pale e la traspirazione dovuta alla porosita' delle pale (anche questa presente solo vicino ai bordi).

Per calcolare la **pressione di radazione in una cavita'** conviene considerare le pareti perfettamente riflettenti (ricordate che siamo liberi di scegliere le proprieta' delle pareti interne a piacere) cosicche' l'unica interazione da considerare e la riflessione (se le aves-

si scelte assorbenti mi sarei dovuto preoccupare anche della pressione esercitata durante l'emissione; chiaramente la cavita' a pareti perfettamente riflettenti e' una idealizzazione paragonabile a la rigidita' delle pareti di un recipiente nel calcolo della pressione di un gas perfetto in teoria cinetica). Tenendo conto che radiazione arriva sulle pareti da tutte le direzioni e detto θ l'angolo di incidenza rispetto alla normale, la pressione sara' diminuita di un primo fattore $\cos \theta$ per la minor entita' della componente normale della forza (quantita' di moto trasferita), e di un secondo fattore $\cos \theta$ per la maggior superficie investita. Quindi, per riflessione, le onde che incide con angolo θ producono una pressione

$$P_\theta = 2 \frac{I}{c} \cos^2 \theta = 2u(T) \cos^2 \theta$$

dove abbiamo usato

$$I = cu(T) = c \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$$

Mediando su tutte le direzioni positive (un solo semispazio come nel calcolo della relazione tra densita' di energia ed emissivita') otteniamo

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{2\pi \int_0^1 x^2 dx}{2\pi \int_{-1}^1 dx} = \frac{\frac{1}{3}}{2} = \frac{1}{6}$$

per cui la pressione mediata sulle orientazioni vale

$$P = \frac{1}{3} \frac{I}{c} = \frac{1}{3} u(T)$$

Non vi ricorda la relazione tra pressione e energia interna di un gas perfetto $P_{gas} = NK_B T/V = 2/3 u_{gas}(T)$???

Notate anche il fatto che anche $u_{gas}(T)$ dipende solo da T !!!

Applicando la termodinamica avremo quindi, per il secondo principio,

$$\begin{aligned} TdS &= dU + PdV = d[Vu(T)] + \frac{1}{3}u(T) dV = \\ &= u(T) dV + V du(T) + \frac{1}{3}u(T) dV = \\ &= \frac{4}{3}u(T) dV + V \frac{du(T)}{dT} dT \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T} \frac{du(T)}{dT} \end{cases}$$

e quindi poiche' l'ordine di derivazione e' irrilevante, ovvero poiche' deve essere

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

potremo scrivere

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{V}{T} \frac{du(T)}{dT} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{4u(T)}{3T} \right]$$

ovvero

$$\frac{1}{T} \frac{du(T)}{dT} = \frac{4}{3} \left[\frac{1}{T} \frac{du(T)}{dT} - \frac{u(T)}{T^2} \right]$$

da cui si ricava

$$\frac{du(T)}{dT} = 4 \frac{u(T)}{T}$$

ovvero

$$\frac{du(T)}{u(T)} = 4 \frac{dT}{T}$$

da cui discende

$$u(T) \propto T^4$$

ovvero la legge empirica di Stefan.

Specificando la costante di Stefan si potrà scrivere, la pressione di radiazione in cavità come

$$P = \frac{1}{3} u(T) = \frac{4}{3c} \sigma_B T^4$$

Confrontando con la pressione di un gas perfetto

$$P_{gas} = \frac{2}{3} u_{gas}(T) = \rho K_B T$$

dove ρ è la densità di atomi (atomi per unità di volume). Poiché la pressione cresce in T con una potenza diversa da quella del gas, si può ricavare che la temperatura T^* a cui le due pressioni si equivarranno che dipenderà da ρ e sarà data da

$$T^* = \left(\frac{3cK_B}{4\sigma_B} \rho \right)^{\frac{1}{3}}$$

7.3.4 Le leggi di Wien

La dimostrazione della I° legge di Wien richiede l'uso di uno specchio mobile in cavità ed il calcolo dell'effetto Doppler (vedi Born I° p. 489 eventualmente da aggiungere in futuro).

La II° legge di Wien si può invece ricavare per banale differenziazione della prima imponendo

$$\frac{dM_{bb}(\lambda, T)}{d\lambda} = 0$$

Infatti si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{-5c^4}{\lambda_m^6} F \left[\frac{c}{\lambda_m T} \right] - \frac{c^4}{\lambda_m^5} F' \left[\frac{c}{\lambda_m T} \right] \frac{c}{\lambda_m^2 T} &= 0 \\ 5F \left[\frac{c}{\lambda_m T} \right] + \frac{c}{\lambda_m T} F' \left[\frac{c}{\lambda_m T} \right] &= 0 \end{aligned}$$

Quindi, se la funzione avra' un massimo, questo dovra' soddisfare la

$$\frac{c}{\lambda_m T} = \text{costante indipendente da } T$$

Come si vede anche in figura cio' implica $\lambda_m \propto \frac{1}{T}$.

Per sostituzione si puo' ricavare anche che per l'emissivita' sul massimo deve valere

$$M_{bb}(\lambda_m, T) \propto T^5$$

7.3.5 La derivazione di Planck (1901)

Energia media $\langle w_\nu \rangle$ e radiazione di cavita'

Per ogni frequenza ν , l'**energia irradiata per unita' di tempo** (W_ν) da un oscillatore sara' quella emessa in media da un dipolo oscillante alla stessa frequenza. Questa puo' essere calcolata mediante la formula di Larmor (vedi App. 7.6.1) che fornisce

$$W_\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \langle \ddot{r}^2 \rangle$$

dove r rappresenta la coordinata dell'oscillatore. Da questa, sfruttando le relazioni

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{\omega^2} \langle \dot{r}^2 \rangle = \frac{1}{\omega^4} \langle \ddot{r}^2 \rangle,$$

ricavabili dell'equazione del moto di un oscillatore secondo cui

$$r = A \cos \omega t \rightarrow \dot{r} = -\omega A \sin \omega t \rightarrow \ddot{r} = -\omega^2 A \cos \omega t = -\omega^2 r$$

e sfruttando l'espressione dell'energia meccanica media, che, sempre per l'oscillatore, vale

$$\langle w_\nu \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle r^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle \dot{r}^2 \rangle = m \omega^2 \langle r^2 \rangle = \frac{m}{\omega^2} \langle \ddot{r}^2 \rangle,$$

si ottiene

$$W_\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3mc^3} \omega^2 \langle w_\nu \rangle.$$

D'altro canto, all'equilibrio termico, W_ν dovrà essere uguale al **lavoro fatto per unità di tempo dalla radiazione** presente in cavità sugli oscillatori stessi, che è ovviamente proporzionale $u(\nu, T)$, ed è dato da (vedi equazione del moto dell'oscillatore forzato, Born I, appendice 34, p 493)

$$W_\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi e^2}{3m} u(\nu, T).$$

Uguagliando le due espressioni, si ottiene infine

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \langle w_\nu \rangle. \quad (7.41)$$

Energia media $\langle w_\nu \rangle$ e temperatura

Planck arrivò per la prima volta all'espressione dell'energia media $\langle w \rangle$ degli oscillatori partendo dalla formula di Boltzmann per l'entropia

$$S = K_B \log W_{tot}$$

dove S è l'entropia di un sistema di N oscillatori identici (quindi con la stessa frequenza). Gli oscillatori sono caratterizzati solo dalla loro energia, quindi il numero totale di microstati W_{tot} (ovvero il numero di modi di realizzare lo stato) potrà essere ottenuto calcolando il numero di modi in cui si può distribuire l'energia totale a disposizione U tra gli oscillatori. Dividendo l'energia totale in parti finite di ugual energia $\Delta\epsilon$ potremo porre

$$U = N \langle w \rangle = L \Delta\epsilon$$

con L intero. Il numero totale delle configurazioni W_{tot} sarà dunque (vedi l'appendice sulla derivazione della distribuzione di Boltzmann)

$$W_{tot} = \frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \cdots (N+L-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots L} = \frac{(N+L-1)!}{(N-1)!L!}$$

Se N ed L sono abbastanza grandi (ovvero $\Delta\epsilon$ sufficientemente piccolo), per tutti i fattoriali potremo usare l'approssimazione data dalla formula di Stirling

$$n! \simeq \sqrt{2\pi} e^{-n} n^{n+1/2}$$

ottenendo

$$W_{tot} \simeq \frac{(N+L)^{N+L}}{N^N L^L}$$

L'entropia media di ciascun oscillatore varrà quindi

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \frac{S}{N} = \frac{K_B}{N} \log \frac{(N+L)^{N+L}}{N^N L^L} = \frac{K_B}{N} [(N+L) \log(N+L) - N \log N - L \log L] = \\ &= K_B \left[\left(1 + \frac{L}{N}\right) \log N \left(1 + \frac{L}{N}\right) + \left(1 + \frac{L}{N}\right) \log N - \log N - \frac{L}{N} \log L \right] = \\ &= K_B \left[\left(1 + \frac{L}{N}\right) \log N \left(1 + \frac{L}{N}\right) - \frac{L}{N} \log \frac{L}{N} \right] \end{aligned}$$

ovvero, in termini dell'energia media degli oscillatori

$$\langle s \rangle = K_B \left[\left(1 + \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \right) - \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \log \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \right]$$

Poiche' per un sistema che non compie lavoro meccanico verso l'esterno

$$d \langle s \rangle = \frac{d \langle w \rangle}{T}$$

avremo

$$\frac{1}{T} = \frac{d \langle s \rangle}{d \langle w \rangle} = \frac{K_B}{\Delta \epsilon} \left[\ln \left(1 + \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \right) - \ln \frac{\langle w \rangle}{\Delta \epsilon} \right] = \frac{K_B}{\Delta \epsilon} \ln \left(\frac{\Delta \epsilon}{\langle w \rangle} + 1 \right)$$

da cui

$$\langle w \rangle = \frac{\Delta \epsilon}{\exp \left(\frac{\Delta \epsilon}{K_B T} \right) - 1}$$

Vale la pena notare che dovendo poi essere $\Delta \epsilon = h\nu$ con $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J·sec, per frequenze sufficientemente basse sara' effettivamente

$$L = \frac{\langle w_\nu \rangle}{\Delta \epsilon} \gg 1$$

e il numero di configurazioni contate da Planck rappresenta correttamente la probabilita' termodinamica dello stato. Tuttavia al crescere della frequenza questo potrebbe non essere piu' vero inficiando la dimostrazione di Planck. Nel 1909 Einstein in effetti, pur elogiando la formula di Planck e l'introduzione del quanto di energia e della costante h , ne critico' fortemente la derivazione (definendola addirittura mostruosa). Questa era secondo lui in contraddizione con l'elettromagnetismo; infatti per $\lambda = 500$ (la lunghezza d'onda tipica della radiazione visibile) si ottiene $\Delta \epsilon = 3.97 \cdot 10^{-19}$ J = 2.48 eV e assumendo una temperatura di $T = 1700$ K

$$L = \frac{\langle w_\nu \rangle}{\Delta \epsilon} = \frac{1}{\exp \left(\frac{h\nu}{K_B T} \right) - 1} = 4.3 \cdot 10^{-8} \ll 1$$

e allora W_{tot} non puo' rappresentare correttamente la probabilita' dello stato richiesta dall'espressione di Boltzmann.

7.3.6 I modi in cavita'

Onde stazionarie

La somma di due onde piane di stessa frequenza che si propagano in direzione opposta formano quella che viene detta un **onda stazionaria** (o standing wave). Infatti tale

somma, usando la rappresentazione complessa, fornisce

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) + u_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) &= \exp(-i\omega t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] = \\ &= 2 \exp(-i\omega t) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned}$$

dove \mathbf{k} e' il vettore d'onda la cui direzione determina la direzione di propagazione delle due onde viaggianti concorrenti a formare l'onda stazionaria; questa e' il prodotto di una funzione del tempo per una funzione cosinusoidale dello spazio di lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}} = \frac{2\pi}{\omega} c = \frac{c}{\nu},$$

con ampiezza oscillante alla frequenza $\nu = \omega/2\pi$.

L'ampiezza $A(t)$ di un'onda di questo tipo e', in qualunque punto dello spazio, soluzione dell'equazione

$$\frac{d^2 A(t)}{dt^2} = -\omega^2 A(t)$$

che e' proprio la stessa di un oscillatore armonico in una dimensione. Classicamente all'equilibrio termico a ciascuna di queste onde dovra' competere quindi un'energia media pari a $K_B T$.

La conta delle onde stazionarie

Per calcolare comodamente la densita' in frequenza dei modi ρ_ν , visto che il risultato finale non puo' dipendere dalla forma della cavita', potremo, come gia' accennato, sceglierla cubica di lato L e a pareti riflettenti. In una cavita' siffatta le onde stazionarie dovranno obbedire alle **condizioni di stazionarieta'**. Queste condizioni sono analoghe alle condizioni che, in una dimensione, si impongono a una corda vibrante di lunghezza L e fissa agli estremi per la quale si deve avere $L = n\frac{\lambda}{2} = n\frac{\pi}{k}$, con $n = 0, 1, 2, \dots$ che fornisce $k = n\frac{\pi}{L}$; le onde stazionarie possibili in una dimensione sono quindi descritte da punti distribuiti uniformemente sul semiasse positivo di k con una densita' pari a L/π .

Tornando ai modi in 3 dimensioni di una cavita' cubica di lato L dovremo imporre

$$\begin{cases} k_x = m\frac{\pi}{L}; & m = 0, 1, 2, \dots \\ k_y = n\frac{\pi}{L}; & n = 0, 1, 2, \dots \\ k_z = p\frac{\pi}{L}; & p = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (7.42)$$

ottenendo una serie di punti uniformemente distribuiti con densita' uniforme

$$\rho_k = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

che occupano **un solo ottante** dello spazio \mathbf{k} .

Si tratta ora di contare quanti modi ci sono nell'intervallo di frequenza $d\nu$ per ogni dato valore della frequenza ν data da

$$\nu = \frac{ck}{2\pi} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

Poiche'

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}$$

sara'

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}$$

E' quindi evidente che, al crescere dei numeri della terna m, n, p , ci saranno sempre piu' modi con la stessa frequenza ottenibili con terne distinte. Per avere quindi il numero di modi dN compresi tra ν e $\nu + d\nu$ dovrò contare tutti i diversi modi di realizzare le frequenze che cadono in questo intervallo. Si tratta di fatto di contare quanti valori di \mathbf{k} ci sono in un ottante della buccia sferica di raggi k e $k + dk$ cosa che possiamo fare moltiplicando la densita' nello spazio k per il volume dell'ottante di buccia.

Poiche inoltre esistono 2 **polarizzazioni indipendenti possibili** per ogni modo otterremo:

$$dN = \rho_\nu d\nu = \rho_\lambda d\lambda = 2 \int_{\text{Ottante a } |\mathbf{k}|=\text{cost}} \rho_k d\mathbf{k}$$

e quindi

$$\rho_\nu d\nu = 2\rho_k \left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d\theta \right) k^2 dk = 2\rho_k \left(\frac{4\pi}{8} \right) k^2 dk = \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \pi k^2 dk$$

da cui, valutando esplicitamente la derivata

$$\frac{d\nu}{dk} = \frac{c}{2\pi}$$

ed esprimendo il tutto in funzione di ν (o di λ) e dividendo per il volume $V = L^3$, si ottiene:

$$\frac{1}{V} \rho_\nu = \frac{1}{L^3} \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \pi \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{c} \right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad \text{ovvero} \quad \frac{1}{V} \rho_\lambda = \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| \rho_\nu = \frac{8\pi}{\lambda^4} \quad (7.43)$$

[Si notino similitudini e differenze con la densita' di stati in energia di un gas perfetto: lo spazio \mathbf{k} e' analogo allo spazio dei momenti dove pero' stavolta conosciamo il valore numerico della densita' dei punti ρ_k ; diversa invece la forma della relazione tra ν e k rispetto alla relazione tra E e p]

Vale la pena notare che la conta dei modi si puo' fare anche nella rappresentazione delle **onde viaggianti** ossia

$$f(\mathbf{r}, t) = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \text{Re} \{ \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \}$$

le condizioni di stazionarietà vengono sostituite dalle **condizione di periodicità** ottenute imponendo $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1$ ai bordi. Per una cavità cubica di lato L questo implica

$$\begin{cases} k_x = m \frac{2\pi}{L}; & m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y = n \frac{2\pi}{L}; & n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z = p \frac{2\pi}{L}; & p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases} \quad (7.44)$$

ovvero una serie di punti uniformemente distribuiti con densità uniforme

$$\rho_k = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3$$

più piccola quindi di un fattore $(2)^3 = 8$ rispetto a prima, ma che occupano tutti e 8 gli ottanti dello spazio \mathbf{k} . Il risultato è ovviamente lo stesso.

7.3.7 La derivazione di Einstein (1909)

Usando come peso statistico l'esponenziale di Boltzmann $\exp(-\beta E)$, assumendo che le sole energie ammesse **per ogni oscillatore** siano quelle date da

$$E_n = n\epsilon = nh\nu$$

multiple cioè del quanto fondamentale $\epsilon = h\nu$, ed eseguendo gli stessi passaggi formali della derivazione classica dell'energia media, **sostituendo però le somme all'integrale**, si ha:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \exp\left[-\frac{n\epsilon}{K_B T}\right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n\epsilon}{K_B T}\right]} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \exp(-\beta n\epsilon)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n\epsilon)}$$

come nel caso classico si riconosce la derivata logaritmica rispetto a β per cui

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n\epsilon)$$

Possiamo a questo punto sfruttare la somma della serie geometrica che fornisce

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a} \quad \text{essendo } a = \exp(-\beta\epsilon) < 1$$

Sfruttando le proprietà dei logaritmi e derivando abbiamo

$$\langle E \rangle = \frac{d}{d\beta} \log [1 - \exp(-\beta\epsilon)] = \frac{\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{1 - \exp(-\beta\epsilon)}$$

e infine, dividendo per $\exp(-\beta\epsilon)$, si ottiene

$$\langle E \rangle = \frac{\epsilon}{\exp(\beta\epsilon) - 1} = \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

Einstein e la forma spettrale di Wien; i quanti di luce

Nel lavoro del 1905 Einstein noto che dalla forma spettrale suggerita da Wien ossia

$$u(\nu, T) = a\nu^3 \exp\left(-b\frac{\nu}{T}\right) \quad (7.45)$$

nel limite in cui questa e' esatta, ossia per valori alti di $\frac{\nu}{T}$, e possibile ricavare l'entropia della radiazione di cavita'. Infatti poiche' dalla precedente equazione si ottiene

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{b\nu} \ln \frac{u(\nu, T)}{a\nu^3}$$

e poiche' si puo' dimostrare che per la densita' di entropia per unita' di volume e unita' frequenza $s(\nu, T)$ vale (la radiazione non puo' compiere lavoro meccanico)

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T} = -\frac{1}{b\nu} \ln \frac{u(\nu, T)}{a\nu^3},$$

risolvendo l'equazione differenziale con la condizione $s = 0$ per $u = 0$ ricordando che $\int \ln ax = x \ln ax - x$, si ottiene

$$s = -\frac{u(\nu, T)}{b\nu} \left(\ln \frac{u(\nu, T)}{a\nu^3} - 1 \right)$$

L'entropia di radiazione con energia $E = \int V u(\nu, T) d\nu$ nell'intervallo $d\nu$ contenuta nel volume V sara' quindi

$$S = \int V s d\nu = -\frac{E}{b\nu} \left(\ln \frac{E}{V a \nu^3 d\nu} - 1 \right)$$

e la sua variazione a partire da uno stato di volume V_0 sara' dunque

$$S - S_0 = \frac{E}{b\nu} \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{E}{b\nu}} = nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{nR} \frac{E}{b\nu}}$$

Un espressione che ha la **stessa dipendenza dal volume di un gas di n moli** di particelle a patto che

$$\frac{1}{nR} \frac{E}{b\nu} = 1 \quad \text{ovvero} \quad E = nRb\nu = N \frac{Rb\nu}{N_A}$$

ovvero, le particelle in questione devono avere ciascuna energia $\epsilon = \frac{R}{N_A} b\nu$ proporzionale quindi alla frequenza.

7.3.8 Le leggi termodinamiche del corpo nero dalla formula di Planck

Tutte le leggi del corpo nero sono ovviamente derivabili per via analitica dalla formula di Planck.

- La I° legge di Wien e' immediatamente verificata.
- Integrando su tutte le frequenze, si ottiene la **legge di Stefan**, ovvero

$$\begin{aligned} M_{bb}(T) &= \int_0^\infty M_{bb}(\nu, T) d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{\exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right] - 1} d\nu = \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{K_B T}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{2\pi K_B^4}{c^2 h^3} T^4 \left(\frac{\pi^4}{15}\right) \end{aligned}$$

per cui la determinazione del valore della **costante di Planck**, ($h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s,) si puo' anche effettuare direttamente a partire dal valore sperimentale della costante di Stefan che risulta essere data da

$$\sigma_B = \frac{2\pi^5 K_B^4}{15c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$$

- Per ricavare la **seconda legge di Wien** bisogna partire da $M_{bb}(\lambda, T)$ che riscritta in termini della variabile adimensionale $y = \frac{hc}{\lambda K_B T}$ diventa

$$M_{bb}(\lambda, T) = \frac{2\pi (K_B T)^5}{h^4 c^3} \frac{y^5}{\exp(y) - 1}$$

il cui massimo si ottiene per

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{y^5}{\exp(y) - 1} \right) = \frac{5y^4 [\exp(y) - 1] - y^5 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2} = 0$$

ovvero per

$$1 - \exp(-y) = \frac{y}{5}$$

Risolvendo, ad esempio graficamente, l'equazione si ottiene $y = 4.965$ da cui

$$\lambda T \simeq \frac{hc}{K_B} \frac{1}{4.965} \simeq 2.897 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$$

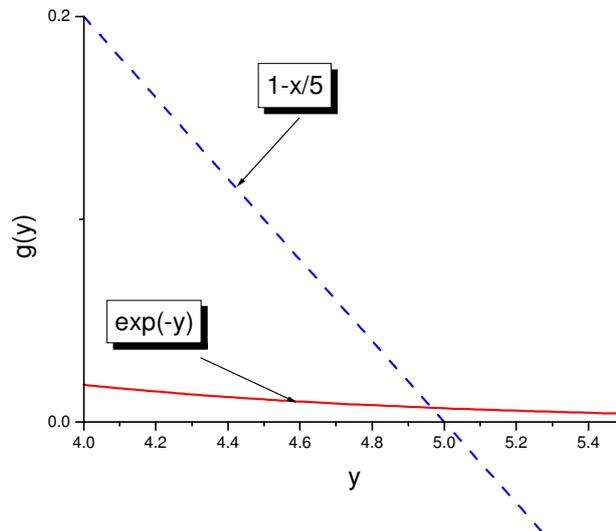


Figura 7.6: SOLUZIONE GRAFICA per trovare la legge di Wien

7.3.9 Breve cronologia del corpo nero

1879 Josef Stefan osserva che l'emissività di corpo nero è proporzionale a T^4

1884 Ludwig Boltzmann deriva la legge detta di Stefan-Boltzmann da considerazioni termodinamiche

1893 Wilhelm Wien scopre le leggi dello spostamento, propone una formula per lo **spettro di corpo nero** che però non riesce a prevedere in maniera corretta la posizione del massimo

1899 Max Planck giustifica la formula di Wien con considerazioni indipendenti dalla meccanica statistica che osteggiava.

1900 (Maggio) Lord Rayleigh, propone una prima derivazione su basi statistiche di una distribuzione che riproduce l'andamento in λ e T dei dati a bassa frequenza ma dà luogo alla cosiddetta "catastrofe ultravioletta" ad alte frequenze

1900 Max Planck rideriva la formula di Wien con considerazioni basate su ipotesi sulla forma matematica dell'entropia degli oscillatori usando la formulazione di Boltzmann dell'entropia.

1900 (Ottobre) Lummer, Pringsheim, Rubens, Kurlbaum, mostrano definitivamente l'inadeguatezza della legge proposta da Wien a basse frequenze con nuove e accurate misure di emissività di corpo nero nell'infrarosso

1900 (Novembre) Max Planck propone la formula ponte derivata euristicamente.

1901 Max Planck riprende il calcolo dell'entropia degli oscillatori con la formulazione probabilistica di Boltzmann e riesce a derivare la sua formula interpolativa introducendo per

la prima volta, anche se in maniera confusa, l'ipotesi di **quantizzazione** e propone che la luce venga **emessa** in quanti ma senza però riferirsi ad una vera e propria discretizzazione delle proprietà energetiche né della materia né della radiazione.

1905 James Jeans deriva in modo rigorose e completo la formula di Rayleigh valida a basse frequenze.

1905 Nel secondo lavoro seminale dell'anno mirabilis (quello che contiene anche la spiegazione dell'effetto fotoelettrico) Einstein suggerisce l'esistenza dei quanti di radiazione elettromagnetica per riottenere le proprietà del corpo nero (in realtà solo ad alta frequenza dove funzionava la forma suggerita da Wien) e interpreta i risultati di altri esperimenti sulla generazione e conversione della radiazione elettromagnetica (fotochimica). Si focalizza sulle proprietà della radiazione a **prescindere dai meccanismi di emissione e assorbimento** degli oscillatori Planckiani.

1907 Planck inizia una derivazione formale dello spettro di corpo nero partendo dall'ipotesi di quantizzazione degli oscillatori. Le idee di Planck sugli oscillatori verranno usate da Einstein per interpretare con successo i **calori specifici dei solidi**

1909-1910 Einstein, convinto dalla spiegazione da lui fornita dell'effetto fotoelettrico (1905) amplia la derivazione iniziata nel 1905 delle proprietà del corpo nero come gas di particelle

1910 Debye ricava la formula di Planck facendo la conta dei modi e attribuendo a questi l'energia media di oscillatori quantizzati.

1912 Debye perfeziona, usando la stessa tecnica, anche il modello del calore specifico dei solidi a bassa temperatura

1913 L'idea della quantizzazione delle vibrazioni molecolari viene estesa alle vibrazioni molecolari (Paul Ehrenfest e E. Holm)

1917 Einstein, illuminato dai risultati di Bohr sulla struttura elettronica dell'atomo introduce, accanto ai processi, comunemente accettati, di assorbimento e di emissione spontanea, il concetto di emissione stimolata e "rideriva" il corpo nero partendo dai cosiddetti **coefficienti di Einstein**.

1923 Einstein e Bose introducono la statistica quantica per i fotoni.

7.4 Congelamento dei gradi di libertà

7.4.1 Il modello di Debye e l'andamento T^3 nei cristalli

Nel 1912 Debye da un lato e dall'altro Max Born e Von Karman riuscirono a spiegare l'**andamento universale** T^3 mostrato a basse temperature dal calore specifico molare nei **solidi isolanti** considerando solo il contributo dei modi normali di vibrazione del cristallo di frequenza più bassa. In effetti secondo la teoria di Einstein del congelamento quantistico dei gradi di libertà questi sono gli unici che conterranno qualcosa alle basse temperature. Presero quindi in considerazione solo i modi che corrispondono alle **onde**

elastiche longitudinali e trasversali di un mezzo continuo le cui frequenze possono essere in effetti piccole a piacere al crescere della lunghezza d'onda. La quantizzazione delle energie di questi modi, cui sara' poi dato il nome di **fononi acustici** longitudinali e trasversali, si rivelo' essere la causa del comportamento universale .

Le onde elastiche hanno velocita' di propagazione costante. In particolare, in un solido *isotropo*, le onde longitudinali (corrispondenti a onde di pressione che si trasmettono anche in aria come suono ordinario) si propagano con velocita' c_L , mentre le onde trasversali (che non si propagano nei fluidi in quanto questi non possono reagire a sforzi di taglio) si propagano con velocita' inferiore $c_T < c_L$. Le corrispondenti frequenze caratteristiche dipendono linearmente da $k = 2\pi/\lambda$ secondo le

$$\begin{cases} \nu_L = \frac{c_L}{\lambda} = \frac{c_L}{2\pi} k \\ \nu_T = \frac{c_T}{\lambda} = \frac{c_T}{2\pi} k \end{cases}$$

dove $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$ assume un insieme discreto di valori possibili che potranno contati, esattamente come e' stato fatto per i modi elettromagnetici in una cavita, imponendo le condizioni di stazionarieta' o di periodicita' (note in questo caso come condizioni di Born-Von Karmann) sulle componenti cartesiane k_α . La conta dei modi fornisce una **densita' di stati** per unita' di frequenza e unita' di volume che in questo caso sara' data dalla somma del contributo dovuto alle onde longitudinali e a quelle trasversali. Mentre quest'ultimo e' esattamente uguale a quello dei fotoni (anche in questo caso ci sono 2 direzioni possibili di polarizzazione), quello delle onde longitudinali varra' la meta' per cui, usando le stesse formule per la densita' dei modi della radiazione di cavita' e tenendo delle diverse velocita' di propagazione avremo:

$$\frac{1}{V}\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c_T^3} + \frac{4\pi\nu^2}{c_L^3} = 4\pi\nu^2 \left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3} \right)$$

Introducendo una velocita inversa cubica media \bar{c} , nota come velocita' di Debye, e definita da

$$\frac{1}{\bar{c}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3} \right)$$

potremo porre piu' sinteticamente

$$\frac{1}{V}\rho_\nu = \frac{12\pi\nu^2}{\bar{c}^3}.$$

Questa puo' essere vista come la stessa espressione per i fotoni in una cavita'dove abbiamo sostituito il fattore 2 dovuto alle polarizzazioni possibili del campo elettrico (puramente trasversale) nelle onde elettromagnetiche con il fattore 3 di quelle elastiche (2 trasverse +1 longitudinale) e abbiamo usato un'unica velocita' di propagazione \bar{c} opportunamente definita.

La densita' degli stati ρ_ν puo' essere usata per trasformare in integrale la somma sui modi gia' suggerita da Einstein per il calcolo dell'energia interna di un solido con diversi modi vibrazionali ovvero

$$U(T) - U_0 = \sum_{l=1}^{3N} \frac{h\nu_l}{\exp\left(\frac{h\nu_l}{K_B T}\right) - 1}$$

Bastera' infatti operare la sostituzione

$$\sum_{l=1}^{3N} \dots \implies \int_0^{\nu_{\max}} \dots \rho_\nu d\nu$$

per ottenere

$$U = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} \rho_\nu d\nu = \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1} \nu^2 d\nu$$

[**N. B. :** questa somma e' fatta sui diversi modi normali di vibrazione non sui livelli energetici di un dato modo !! si noti anche che la somma si potrebbe fare direttamente nello spazio \mathbf{k} usando la $\rho_{\mathbf{k}}$]. L'estremo superiore di integrazione ν_{\max} garantisce che il numero di modi resti finito dovendo essere

$$\sum_{l=1}^{3N} 1 = 3N \implies \int_0^{\nu_{\max}} \rho_\nu d\nu = 3N \quad (7.46)$$

Nel limite di *basse temperature*, tuttavia l'integrale puo' essere fatto ignorando del tutto il valore di ν_{\max} . Infatti, dato che in questo limite potremo sempre assumere che $h\nu_{\max} \gg K_B T$ (vedi piu' avanti per una stima di ν_{\max}), si puo' liberare l'estremo superiore di integrazione e mandarlo all'infinito perche' l'integrando svanira' comunque molto prima di arrivare all'estremo di integrazione (vedi figura). Ponendo quindi $x = \frac{h\nu}{K_B T}$ si ottiene

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} U &= \frac{12\pi V}{\bar{c}^3 h^3} (K_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \\ &= \frac{12\pi V}{\bar{c}^3 h^3} (K_B T)^4 \left(\frac{\pi^4}{15}\right) \end{aligned}$$

(confrontate con la derivazione della legge di Stefan dalla formula di Planck!) e infine, derivando rispetto a T si ottiene per il calore specifico molare,

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} C_V &= \frac{1}{N_m} \frac{d \lim_{T \rightarrow 0} U}{dT} = \frac{16\pi^5 V}{5\bar{c}^3 h^3 N_m} K_B (K_B T)^3 = \\ &= \frac{16\pi^5}{5\bar{c}^3 h^3 \rho} R (K_B T)^3 \end{aligned}$$

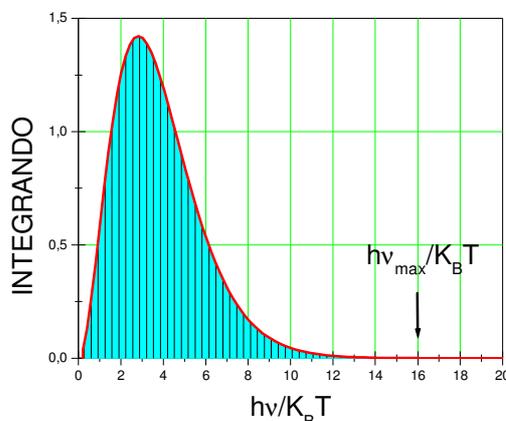


Figura 7.7: L'integrando di Debye rispetto alla posizione di ν_{\max} assumendo di essere a $T = 10K$ per un solido con una temperatura di Debye di $160K$

dove ρ e' la densita' numerica di atomi supposti tutti uguali. Questo risultato mostra che l'andamento $\propto T^3$ e' in effetti una **caratteristica universale dei solidi cristallini** a bassa temperatura.

Il limite superiore dell'integrale, ν_{\max} , anche se non serve nel calcolo del comportamento dell'energia interna a bassa temperatura e' comunque una grandezza molto importante perche' di fatto serve a discriminare tra il limite di alta e bassa temperatura; e' infatti evidente che essendo ν_{\max} la frequenza massima ammissibile nel modello, solo per $K_B T > h\nu_{\max}$ si potra' riottenere il limite classico, infatti in tale limite avremo

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U = K_B T \int_0^{\nu_{\max}} \rho_\nu d\nu = 3N K_B T = N_m 3RT$$

che riproduce la legge di Dulong e Petit.

Il valore di ν_{\max} puo' essere valutato esplicitando l'integrale sulla densita' di stati imponendo

$$\int_0^{\nu_{\max}} \rho_\nu d\nu = V \frac{12\pi}{\bar{c}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = V \frac{12\pi \nu_{\max}^3}{3\bar{c}^3} = 3N$$

e ottenendo quindi

$$\nu_{\max} = \frac{\bar{c}}{2\pi} (6\pi^2 \rho)^{1/3}$$

Come si vede il valore di ν_{\max} rappresenta un valore caratteristico delle frequenze del solido che dipende solo dalla densita' atomica ρ (atomi per unita' di volume) e dalla **velocita' media di propagazione** del suono.

Questa frequenza massima, detta anche **frequenza di Debye**, svolge per un solido reale, il ruolo svolto dalla frequenza di Einstein per il solido formato da oscillatori indipendenti. In particolare puo' essere usata per definire una temperatura caratteristica Θ_D , detta **temperatura di Debye**, e definita da

$$h\nu_{\max} = K_B\Theta_D; \quad \Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{K_B} = \frac{h\bar{c}}{2\pi K_B} (6\pi^2\rho)^{1/3}$$

Come abbiamo detto questa temperatura, che e' anche essa una grandezza caratteristica del solido in questione, puo' essere usata per separare il comportamento classico da quello quantistico che sfocia a basse temperature nell'andamento $\propto T^3$.

Si noti che:

- La temperatura di Debye cresce con la rigidita' del solido

SOLIDO	Θ_D (K)
<i>Pb</i>	90.3
<i>Ag</i>	213
<i>Al</i>	389
<i>SiO₂ α-quartz</i>	470
<i>C</i> (diamante)	1890

- Il limite di bassa temperatura puo' essere riscritto in termini della temperatura di Debye e diventa

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = R \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

- Ovviamente si puo' anche definire un vettore d'onda di Debye k_D definito da

$$2\pi\nu_{\max} = \bar{c}k_D$$

che vale

$$k_D = (6\pi^2\rho)^{1/3}$$

e una lunghezza d'onda di Debye

$$\lambda_D = \frac{2\pi}{k_D} = \frac{2\pi}{(6\pi^2\rho)^{1/3}}$$

che e' la lunghezza d'onda **minima** ammissibile dal modello che giustamente determinata dalla *distanza media degli atomi* nel cristallo ($\propto \sqrt[3]{\frac{1}{\rho}}$).

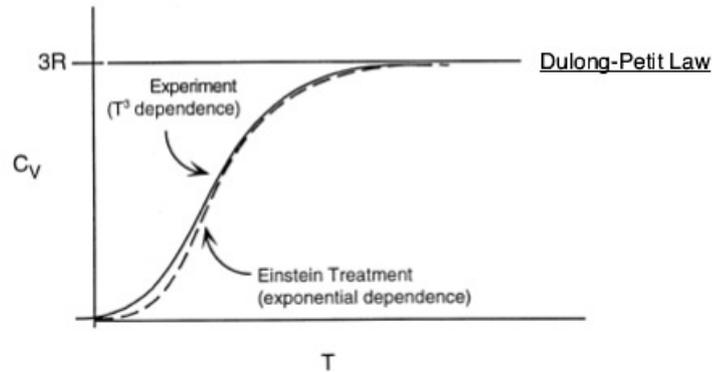


Figura 7.8: Andamento T^3 del calore specifico molare di un solido confrontato con il comportamento di un solido di Einstein. Le differenze appena visibili in scala lineare si apprezzano meglio usando una scala logaritmica.

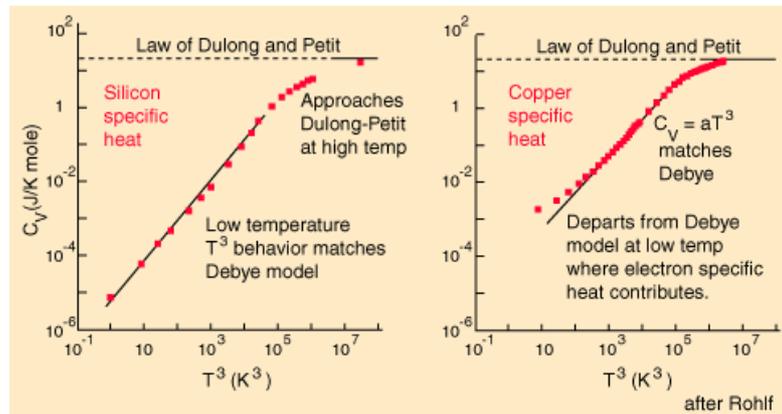


Figura 7.9: Calori specifici dei solidi a bassissime temperature in funzione di T^3 . L'andamento lineare e' molto buono per gli isolanti(silicio) ma un po' meno per i metalli (rame) dove si vede la deviazione dovuta al contributo degli elettroni di conduzione).

7.5 L'elettrone e l'effetto fotoelettrico

7.5.1 Raggi catodici e l'elettrone

(Vedi Pfeffer p.1 e Born I° p. 37)

Molti esperimenti di Fisica a cavallo del secolo sono stati fatti usando conoscenze e apparecchiature derivate da quelle per lo studio della *conduzione elettrica nei gas*. Ne riassumiamo perciò brevemente la fenomenologia:

- I gas, come l'aria, sono **cattivi conduttori** a pressione ambiente ($1 \text{ atm} \simeq 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$); i rari ioni ed elettroni presenti (dovuti a d agenti ionizzanti vari) hanno cammini liberi troppo corti per essere accelerati a sufficienza e innescare ionizzazioni successive, a meno di non disporre di altissime tensioni in grado di generare campi di diversi $\text{kV}\cdot\text{cm}$. Esiste una soglia superata la quale la scarica si automantiene (elettroni primari producono ioni e altri elettroni secondari, gli ioni vengono accelerati verso il catodo e producono altrielettroni primari)
- Riducendo la pressione a **pochi mmHg** si aumenta il libero cammino medio e i gas diventano **conduttori**; ovvero, applicando tensione tra due elettrodi, si osserva trasporto di elettricità accompagnato da luminosità (Franklin, W. Watson-1740, e' il regime in cui funzionano gli attuali tubi a fluorescenza contenenti vapori di mercurio e gas rari detti genericamente *luci al neon*). La luminosità è prodotta dalla diseccitazione degli atomi colpiti dagli ioni accelerati dal campo elettrico.
- Riducendo la pressione ulteriormente al di sotto di 0.1 mmHg la luminosità scompare attraverso una serie di vicende complicate sia da descrivere che da interpretare (e.g. *dark space*-Faraday-1830).
- Quando si arriva a pressioni inferiori ai 10^{-3} mmHg , (come nei tubi di Geissler, inventore della pompa a diffusione a vapori di mercurio 1850.....) si osserva **fluorescenza** da parte dell'involucro di vetro in prossimità dell'anodo, talvolta accompagnata da **filamenti bluastri**, che furono identificati come responsabili della fluorescenza stessa, e chiamati **RAGGI CATODICI** (in quanto si propagano dal polo $-$, catodo, a quello $+$, anodo-Goldstein 1876).

I raggi catodici **generano ombre** di oggetti interposti (Crookes 1879) e **producono fluorescenza** in alcuni di questi. Dopo vari esperimenti con risultati negativi (Hertz), i raggi catodici furono identificati come **cariche negative dotate di massa** che fuoriuscivano dal catodo e venivano accelerate dalla differenza di potenziale. Infatti erano **deflessi dal campo magnetico** (e quindi dovevano essere cariche) ed erano in grado di far **ruotare una ventola** interposta (e quindi dovevano essere dotate di massa) ottenendone inversione

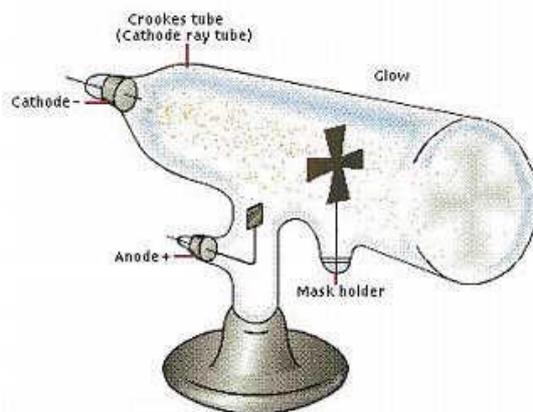


Figura 7.10: Tubo di Crookes per generare ombre di oggetti da parte dei raggi catodici che, grazie alla geometria adottata, riescono a oltrepassare l'anodo

del verso di rotazione semplicemente invertendo la polarità (all'inizio si pensava invero a "torrenti molecolari" simili alle correnti elettrolitiche).

La nuova particella venne chiamata **elettrone** solo nel 1891.

Per effetto della **carica spaziale** negativa che si accumula nei pressi dell'anodo, l'accelerazione avviene solo vicinissimo al catodo, e' perciò possibile creare geometrie di elettrodi con le quali gli elettroni accelerati possono oltrepassare l'anodo senza essere raccolti dall'anodo stesso (J.J. Thomson 1897): il circuito elettrico e' chiuso dal passaggio di ioni piu' pesanti mentre le cariche negative (elettroni) una volta accelerate, sono libere di proseguire il loro cammino. Si puo' in questo modo realizzare un vero e proprio **cannone elettronico**. L'efficienza del cannone elettronico puo' essere aumentata sfruttando l'**effetto termoionico** (noto in questo contesto come effetto Faraday 1880), ovvero riscaldando il catodo per effetto Joule facendolo attraversare da corrente.

Thomson trovo' che il valore di q/m era circa 2000 volte piu' grande che non per l'atomo di idrogeno ionizzato!!!! e che q/m non dipendeva dal materiale del catodo. Scopri' inoltre che lo stesso rapporto valeva per le particelle prodotte per **effetto fotoelettrico** e riuscì (insieme a Wilson che aveva sviluppato la camera a nebbia, vedi appendici successive) a misurare la carica di quest'ultime ottenendo un valore entro il 40% uguale a quello dello ione idrogeno (gia' noto da misure elettrolitiche). Questo portava a concludere che la loro massa doveva essere circa 2000 volte piu' piccola di quella dello ione idrogeno !!!!

7.5.2 Spettroscopia di massa per l'elettrone

Determinare il rapporto q/m , che identifica le particelle dei raggi catodici come elettroni, e' meno semplice di quanto possa sembrare. La cosa piu' ovvia sembrerebbe quella di

applicare di un **campo elettrico longitudinale** E , accelerare per un tratto l noto le cariche inizialmente ferme ($v_0 = 0$) e sfruttare la conservazione dell'energia e la misura della d.d.p. $V = El$ per ottenere

$$\frac{mv^2}{q} = 2V.$$

Non essendo facile una misura diretta di v , se si vuole isolare q/m serve una seconda misura indipendente fatta ad esempio usando un campo magnetico anzichè il campo elettrico.

Si noti però che in questa geometria gli effetti di carica spaziale possono disturbare parecchio la misura (si tende a sovrastimare la d.d.p. effettivamente sentita dagli elettroni) e che comunque è difficile lavorare con elettroni inizialmente fermi; peraltro se fosse $v_0 \neq 0$ l'espressione conterrebbe un'incognita in più.

Si può però fare di meglio: usando elettroni, con velocità iniziale di direzione nota ma di modulo v_0 arbitrario, prodotti da un cannone elettronico e applicando un **campo elettrico trasversale** per un tratto finito l , possiamo produrre una deflessione laterale determinata dalle equazioni del moto

$$\begin{cases} x = v_0 t \\ y = \frac{1}{2} \frac{f_y}{m} t^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{qV}{m l} \right) t^2 \end{cases}$$

che forniscono la traiettoria parabolica

$$y = \frac{1}{2} \left(\frac{q}{mv_0^2} \frac{V}{l} \right) x^2 \quad (7.47)$$

Misurando x , y a un certo istante e noti l e V si può ricavare con buona approssimazione il valore di

$$\frac{mv_0^2}{q} = \frac{V}{l} \frac{x^2}{2y}$$

A questo punto, per liberarci dell'incognita v_0 , possiamo applicare un **campo magnetico perpendicolare** al moto in modo che la forza di Lorentz (centripeta) defletta l'elettrone nel piano ortogonale al campo su una traiettoria di raggio r lungo la quale l'equilibrio delle forze fornisce

$$qv_0 B = \frac{mv_0^2}{r}$$

da cui, noti r e B , si può ottenere

$$\frac{mv_0}{q} = rB$$

Le due misure consentono quindi, in linea di principio, di determinare sia q/m che v_0 .

In particolare conviene (come fece Thomson) misurare la deflessione (x e y) prodotta da un campo elettrico trasverso noto e determinare quindi la velocità v_0 annullando con

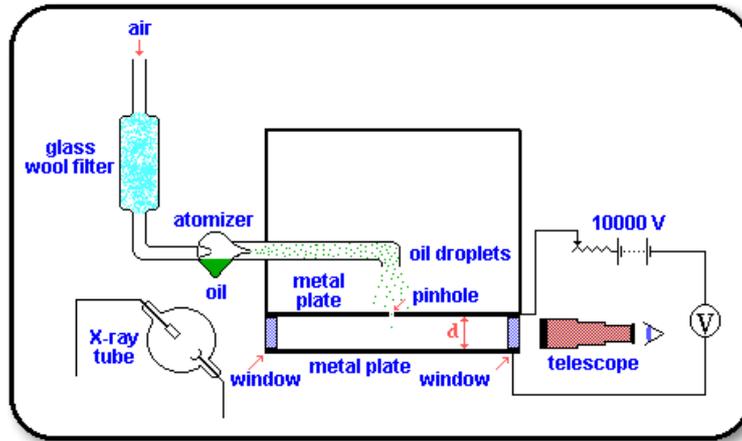


Figura 7.11:

un opportuno campo magnetico B^* la deflessione subita per effetto del campo elettrico; questo avverrà per un valore di B^* tale che

$$qE = qv_0B^*$$

per cui, ricavando $v_0 = E/B^*$ si ottiene

$$\frac{m}{q} = \frac{(B^*)^2}{E} \frac{x^2}{2y}$$

7.5.3 La carica dell'elettrone

La prima misura affidabile della carica dell'elettrone e della sua quantizzazione è dovuta a Millikan (1909-1910) che sviluppò l'idea di Thomson di misurare la carica depositata sulle goccioline di una camera di Wilson (vedi Appendice successiva). Nell'esperimento di Millikan, la carica Q veniva depositata su goccioline di olio di raggio a di circa $0.5 \mu\text{m}$ e di densità nota ρ (le goccioline si possono caricare per attrito durante il processo stesso di vaporizzazione o grazie ad una apposita sorgente di raggi X). Il moto di caduta verticale delle goccioline di massa M in presenza di campo elettrico frenante di ampiezza E variabile, prodotto da una coppia di piastre metalliche a distanza d , veniva osservato tramite un telescopio e due traguardi fissi a distanza s che consentivano di misurare la velocità di caduta.

Millikan osservò che, aumentando il campo elettrico, alcune gocce potevano essere fermate a mezz'aria. Questo avveniva ovviamente quando

$$Mg = EQ = \frac{V}{s}Q \quad (7.48)$$

Noto' inoltre che i valori di V necessari a bloccare diverse goccioline differivano per multipli interi di una quantita' minima, il che poteva essere interpretato solo assumendo che la carica Q depositate sulle goccioline era multipla di una carica elementare. Noto' anche che, variando la carica depositata sulla particella bloccata (ad esempio con un breve lampo di raggi X), anche le variazioni di V necessarie per riottenere l'arresto della particella erano sempre multipli della stessa quantita' indicando che la carica della particella poteva essere variata solo per multipli interi della stessa quantita' minima.

Per valutare questa quantita' minima, che fu subito giustamente interpretata come la carica di un elettrone (risultò poi che le goccioline di olio di Millikan ne portavano tipicamente da 2 a 15 in eccesso), non restava che misurare accuratamente la massa delle goccioline.

Questo puo' essere fatto, in linea di principio, misurando la loro velocita' limite di caduta, in assenza di campo elettrico, tenendo in debito conto, oltre che della viscosita' dell'aria η , anche della spinta di Archimede. Infatti, assumendo valida la legge di Stokes per la forza viscosa

$$F_{vis} = -6\pi\eta a \frac{dx}{dt} \quad (7.49)$$

e assumendo che la particella abbia raggiunto la velocita' limite avremo

$$\frac{4}{3}\pi a^3 (\rho - \rho_{aria}) g - 6\pi\eta a v_{lim} = 0 \quad (7.50)$$

da cui e' possibile ricavare il raggio della gocciolina che sara' dato da

$$a = \sqrt{\frac{9\pi\eta v_{lim}}{2(\rho - \rho_{aria}) g}} \quad (7.51)$$

e quindi la sua massa

$$M = \rho \frac{4}{3}\pi a^3 \quad (7.52)$$

All'atto pratico la cosa e' meno semplice di quel che sembra perche' bisogna fermare e trarre in moto la stessa particella, inoltre la legge di Stokes che descrive bene la forza d'attrito nei liquidi e' meno precisa negli aeriformi e la formula andrebbe ulteriormente corretta.

Il modo migliore per determinare il valore della carica dell'elettrone consiste nel bloccare una gocciolina, effettuare diverse misure di velocita' limite (ovvero dei tempi di attraversamento della zona trapezoidale) in assenza di campo elettrico dove

$$\frac{1}{t_0} = \frac{v_{lim}}{d} = \frac{2(\rho - \rho_{aria}) g a^2}{9\pi\eta d} = B \quad (7.53)$$

indipendente dalla carica Q , e in presenza di campo elettrico sia accelerante e frenante dove

$$\frac{1}{t_{\pm}} = \mp \frac{VQ}{sd6\pi\eta a} + \frac{2(\rho - \rho_{aria}) g a^2}{9\pi\eta d} = \mp nA + B \quad (7.54)$$

e dove

$$A = \frac{eV}{sd6\pi\eta a} \quad (7.55)$$

essendo n il numero di elettroni ed e la loro carica. Le misure vengono ripetute diverse volte sulla stessa gocciolina dopo averne variato (con la sorgente X) ogni volta la carica (ovvero il valore di n). I valori possono essere ordinati a seconda de valore di n , che puo' essere ottenuto osservando che deve essere

$$\frac{\left(\frac{1}{t_+} - \frac{1}{t_-}\right)}{2n} = A = \text{costante} \quad (7.56)$$

Infine si puo' graficare la legge

$$\frac{1}{t_{\pm}} = -nA + B \quad (7.57)$$

e dalla retta ottenuta ricavre le costanti A e B dalle quali ottenere rispettivamente e ed a essendo

$$\begin{cases} a = \sqrt{\frac{B9\pi\eta d}{2(\rho - \rho_{aria})g}} \\ e = \frac{Asd6\pi\eta a}{V} \end{cases} \quad (7.58)$$

Una derivazione piu' accurata assume una legge di Stokes modificata data da

$$F_{vis} = -6\pi\eta a \frac{dx}{dt} \left(1 - \frac{k}{a}\right) \quad (7.59)$$

dove k e' una costante non ben determinata a priori. In questo caso con banali passaggi algebrici si puo' calcolare che il raggio della particella sarebbe dato da

$$a = a_0 \sqrt{1 - \frac{k}{a_0}} \quad \text{con} \quad a_0 = \sqrt{\frac{\frac{1}{t_0} 9\pi\eta d}{2(\rho - \rho_{aria})g}} \quad (7.60)$$

le formule di inversione forniscono

$$a = B \quad (7.61)$$

7.5.4 Protostoria dell'effetto fotoelettrico

Hertz per studiare il meccanismo di induzione elettromagnetica generava un impulso di radiazione elettromagnetica, mediante un circuito a induzione con apertura variabile dove avveniva una scarica elettrica in aria (spark-gap), impulso che veniva poi rivelato da un sistema analogo (una semplice spira aperta su una spark-gap) usato come rivelatore, nel quale scoccava una scintilla per effetto della differenza di potenziale prodotta dalla corrente indotta. Allontanando il rivelatore dal generatore, si osservava che da una certa distanza in poi la differenza di potenziale indotta non era piu' sufficiente a far partire la scarica nel

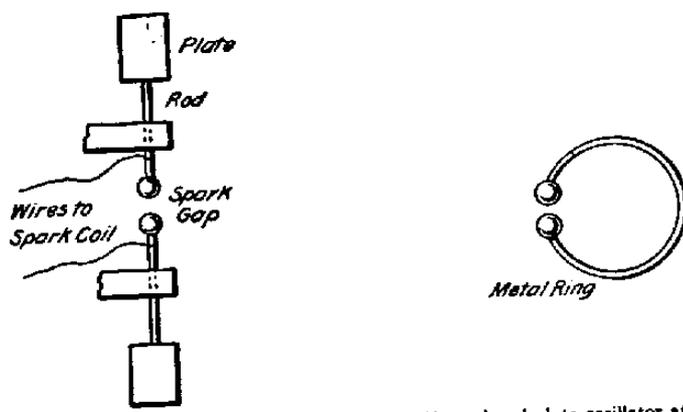


Figura 7.12: Emettitore e ricevitore di Hertz

rivelatore. Hertz notò che, se il rivelatore era schermato con del cartone, la distanza massima cui scoccava la scintilla era notevolmente inferiore di quando il ricevitore era esposto alla luce. In pratica l'illuminamento delle superfici metalliche della spark-gap del ricevitore da parte della luce ultravioletta che veniva prodotta durante la scarica del trasmettitore, agevolava lo scoccare della scintilla nel ricevitore.

Nel 1888 un fisico tedesco, Hallwachs, riuscì a schematizzare un po' meglio il fenomeno: osservò infatti che una piastra di alluminio collegata a un elettroscopio a foglie d'oro caricato *negativamente* si scaricava molto più velocemente se la piastra veniva illuminata con radiazione UV (quest'ultima veniva selezionata usando opportuni filtri di quarzo e/o di vetro). Se caricato positivamente la scarica era invece rallentata dall'esposizione alla radiazione.

(vedi: <http://www.acolyte.co.uk/origins/herz.html>).

7.5.5 La camera a nebbia di Wilson e la camera a bolle

Se del vapore d'acqua puro (senza nuclei di condensazione) viene raffreddato rapidamente (per espansione adiabatica ottenuta mediante ad esempio il risucchio di una membrana elastica) in maniera che la pressione sia maggiore di quella di vapore dell'acqua (vapore soprassaturo), quando questo è attraversato da una particella carica, la **ionizzazione** prodotta provoca condensazione di goccioline che rendono visibile la traiettoria della particella ionizzante.

Una versione più recente, detta *camera a bolle* (Glaser 1952), sfrutta i liquidi soprarsaldati (a temperatura superiore a quella di ebollizione) nei quali il passaggio di particelle cariche provoca localmente delle microbolle visibili. La densità di materia (liquida) nella camera a bolle è molto maggiore; maggiore è quindi la sua sensibilità.

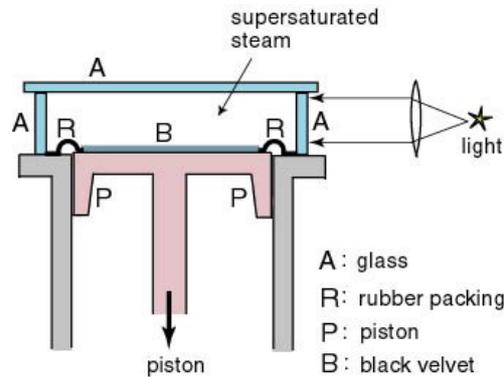


Figura 7.13:

7.5.6 Unità di misura per l'energia

Nel sistema internazionale (SI) l'energia si misura in Joule (J) che in termini delle unità fondamentali è dato da

$$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$$

Nella fisica del mondo microscopico sono però entrate in voga altre unità di misura il cui uso è spesso più pratico sia per evitare di lavorare con numeri eccessivamente grandi o piccoli sia per confrontarsi con energie tipiche determinate da parametri quali la temperatura T , o le differenze di potenziale V .

Elettronvolt

Il valore dell'energia in elettronvolt (eV) è dato da

$$E \text{ (eV)} = \frac{E \text{ (J)}}{e}$$

dove $e = 1.60217646 \cdot 10^{-19}$ Coulomb è la carica dell'elettrone nel SI ed E l'energia in Joules.

I **fotoni** con frequenza nel visibile-ultravioletto ed oltre (quali quelli di interesse per l'effetto fotoelettrico ma anche quelli di molte transizioni atomiche) vengono spesso caratterizzati dando la loro energia in queste unità. Essendo l'energia determinata dalla frequenza ν o dalla lunghezza d'onda λ dalle relazioni

$$E \text{ (J)} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

con $h = 6.626068 \cdot 10^{-34}$ m²kg/s e $c = 2.99792458 \cdot 10^8$ m/s, ν in Hz e λ in m, in elettronvolt avremo

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{e\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1239.8}{\lambda \text{ (nm)}} \simeq \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$$

dove per comodita' numerica abbiamo espresso λ in nanometri (nm)

Centimetri alla meno uno

Il valore dell'energia in centimetri alla meno uno (cm^{-1}) e' dato da

$$E (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{100} \frac{E(\text{J})}{hc}$$

Per i fotoni

$$E (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{100} \frac{h\nu}{hc} = \frac{1}{100} \frac{\nu}{c} = \frac{10^{-2}}{\lambda(\text{m})} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$$

Poiche' il numero cosi' ottenuto esprime quante lunghezze d'onda ci sono per centimetro, si parla anche di **numeri d'onda** o *wavenumbers* indicati spesso con

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{100} \frac{\nu (\text{Hz})}{c} \simeq \frac{\nu (\text{Hz})}{3 \cdot 10^{10}}$$

Questa unita' e' molto usata in spettroscopia per frequenze dal vicino infrarosso fino al visibile-ultravioletto; un fotone di lunghezza d'onda nel visibile (tipicamente $\lambda = 0.5 \mu = 500 \text{ nm}$) avra' un'energia di $E = 2.5 \text{ eV} = 20000 \text{ cm}^{-1}$; piu' in generale avremo che

$$1 \text{ eV} = \frac{10^7}{1239.8} = 8065.8 \text{ cm}^{-1} \simeq 8000 \text{ cm}^{-1}$$

Kelvin

Il valore dell'energia in Kelvin (K) e' dato da

$$E (\text{K}) = \frac{E(\text{J})}{K_B}$$

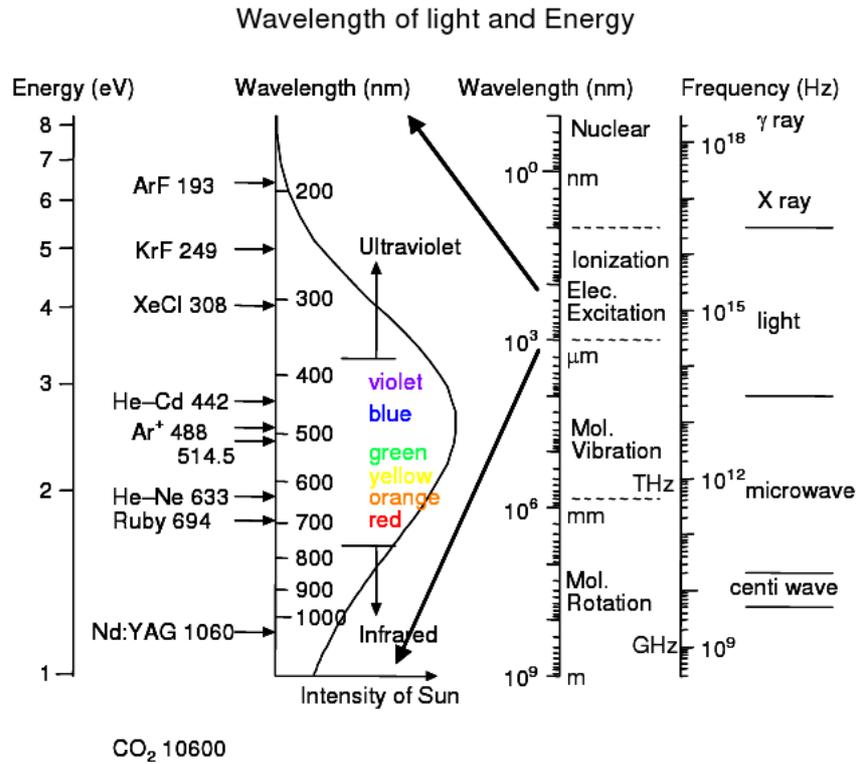
dove $K_B = 1.3806488 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kgs}^{-2}\text{K}^{-1}$.

Visto che spesso le energie andranno confrontate con l'energia termica, data dal prodotto $K_B T$, e' utile ricordare che a temperatura ambiente ($300 \text{ K} \simeq 27^\circ\text{C}$) si ha

$$\begin{cases} K_B T_{amb} = 208.51 \text{ cm}^{-1} \simeq 208 \text{ cm}^{-1} \\ K_B T_{amb} = 0.0025852 \text{ eV} \simeq 0.026 \text{ eV} = 26 \text{ meV} \end{cases}$$

Per avere il valore del rapporto $E/K_B T$ a qualsiasi temperatura bastera' quindi impostare una semplice proporzione

$$\frac{E}{K_B T} = \frac{E}{K_B T_{amb}} \left(\frac{T_{amb}}{T} \right) = \begin{cases} \frac{E(\text{cm}^{-1})}{208} \left(\frac{T_{amb}}{T} \right) \\ \frac{E(\text{meV})}{26} \left(\frac{T_{amb}}{T} \right) \end{cases}$$



Energy $E = h\nu$ or $\hbar\omega = \left(\frac{h}{2\pi}\right)(2\pi\nu)$

ν : Frequency

Wavelength $\lambda = \frac{c}{\nu}$ Wave number $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$

Plank Constant $h = 6.62618 \times 10^{-34}$ Js

Speed of light $c = 2.997925 \times 10^8$ m/s

Electron volt $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19}$ J

Boltzmann Constant $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K

$$E_{eV} = \frac{1240}{\lambda_{nm}} = 1.240 \times 10^{-4} \tilde{\nu}_{cm^{-1}} \quad \tilde{\nu}_{cm^{-1}} = \frac{10^7}{\lambda_{nm}} \quad \nu_{Hz} = \frac{3 \times 10^{17}}{\lambda_{nm}} \quad T_K = 1.16 \times 10^4 E_{eV}$$

1 a.u. = 0.5291771 Å (Bohr radius $a_0 = \hbar^2 / me^2$), 1 a.u. (Hartree) = 27.21161 eV

Figura 7.14:

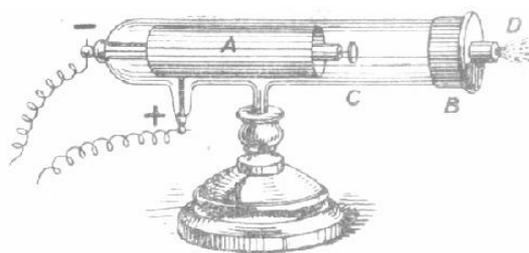


Figura 7.15: Tubo per raggi catodici modificato da Lennard mediante l'applicazione di una sottile finestra di alluminio D, tenuta da un cappuccio di ottone B, da cui fuoriscivano elettroni. Il cilindro metallico A con funzioni di anodo serviva, forse, a modellare il fascio; la differenza di potenziale maggiore doveva comunque essere tra B e C.

7.6 Scattering

7.6.1 La scoperta dei raggi X

Furono scoperti da Röntgen nel 1895 (che nel 1901 ci guadagnò il primo premio Nobel per la Fisica) mentre lavorava con un tubo a raggi catodici, modificato da Lennard per controllare la scoperta fatta da Crookes i **raggi catodici** potevano, in piccola parte, essere **immessi in aria** attraverso una sottile **finestra di alluminio**, dove viaggiavano per *pochi centimetri*. Lavorando, probabilmente al buio, e chiudendo il tubo in una scatola di cartone per non essere abbagliato dalla fluorescenza del vetro prodotta dai raggi catodici, noto' della luminescenza provenire da una lastra di materiale fluorescente, normalmente usato per rivelare radiazione ultravioletta, e posto a ben *2 metri* di distanza. Poiché i raggi che avevano raggiunto la lastra non potevano essere *radiazione ultravioletta* (questa non attraversa il cartone) e non potevano essere *raggi catodici*, per via della distanza troppo grande, furono battezzati **raggi-X**

Röntgen stesso scoprì inoltre che:

- ad essi era sensibile la normale pellicola fotografica
- erano fermati da alcune sostanze (dal piombo ma anche dalle ossa) ma erano trasmessi da altre (come i tessuti molli)
- originavano dalla regione (finestra di alluminio) colpita dai raggi catodici ed erano una radiazione ionizzante
- viaggiavano in linea retta
- non erano deflessi da campi magnetici e non davano *apparentemente* luogo a diffrazione quindi, per lui, non era radiazione elettromagnetica (usava però reticoli e fenditure fatti per luce visibile quindi con passi troppo grandi !!!)

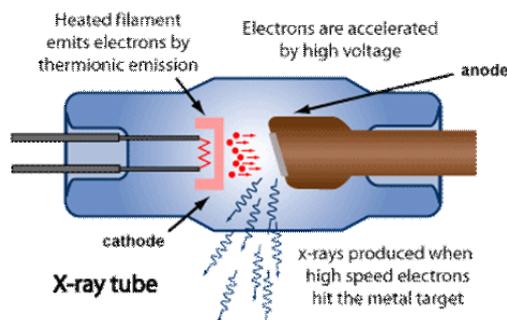


Figura 7.16: Schema semplificato di un moderno tubo a raggi X. Il filamento riscaldato emette elettroni per effetto termoionico che vengono accelerati fino al catodo dove collidendo con il bersaglio producono raggi X. Quest'ultimo deve essere efficacemente raffreddato per evitare che evapori! In alcuni modelli l'anodo ha forma circolare ed è molto più grande del fascio di elettroni in modo che, facendolo ruotare, si riduce il surriscaldamento locale.

Si cominciò piano piano a sospettare che si trattasse di radiazione elettromagnetica dovuta al **frenamento degli elettroni** (*bremstrahlung*) e nel 1989 si riuscì ad osservare diffrazione dai raggi-X (allargamento del fascio da una fenditura stretta pochi micron) stimando che la loro lunghezza d'onda fosse inferiore a 0.1 nm.

7.6.2 Allargamento Doppler e scattering Compton da elettrone in moto

Allargamento Doppler per lo scattering Come abbiamo più volte detto nella descrizione classica della radiazione elettromagnetica la diffusione da elettroni è essenzialmente un processo di **diffusione elastica**. Questo però non è più rigorosamente vero se l'elettrone è in moto.

Come abbiamo visto (vedi App. 5.5.4 della Parte I sull'effetto Doppler) l'emissione da atomi con una distribuzione Maxwelliana delle velocità è distribuita in frequenza secondo la

$$P(\nu) = \sqrt{\frac{c^2 m}{2\pi\nu_0^2 K_B T}} \exp\left[-\frac{mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2\nu_0^2 K_B T}\right]$$

ovvero come una **gaussiana** centrata intorno a ν_0 e di larghezza determinata dalla varianza

$$\sigma_\nu = \sqrt{\frac{K_B T}{mc^2}} \nu_0$$

Ovviamente anche la radiazione **diffusa** da oggetti in movimento presenterà un allargamento dovuto all'effetto Doppler. In questo caso, visto che la frequenza incidente ν_0

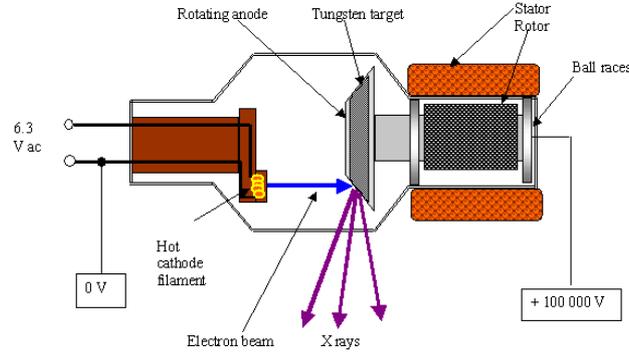


Figura 7.17: Tubo a raggi X con anodo rotante per evitare il surriscaldamento dovuto al fascio di elettroni

e' definita nel sistema del laboratorio, bisognerà tenere anche conto del fatto che questa verrà **percepita** in modo alterato dagli atomi per via del loro moto!

Il calcolo puo' essere fatto introducendo il versore $\hat{\mathbf{k}}_0$ della direzione della radiazione incidente per cui la frequenza percepita dall'atomo in movimento potrà essere scritta (sempre in approssimazione di basse velocità) come (se \mathbf{v} e' concorde a $\hat{\mathbf{k}}_0$ l'atomo si allontana dalla sorgente)

$$\nu \simeq \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta \right) = \nu_0 \left(1 - \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0}{c} \right)$$

Similmente, introducendo il versore $\hat{\mathbf{k}}_s$ della direzione della radiazione diffusa, avremo (se \mathbf{v} e' concorde a $\hat{\mathbf{k}}_0$ l'atomo divenuto sorgente avvicina all'osservatore)

$$\nu_s \simeq \nu \left[1 + \frac{v}{c} \cos (\theta_s + \pi - \theta) \right] = \nu \left(1 + \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}_s}{c} \right)$$

dove θ_s e' proprio l'angolo di scattering. Trascurando i termini di ordine superiore potremo assumere

$$\nu_s \simeq \nu_0 \left(1 - \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0}{c} \right) \left(1 + \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}_s}{c} \right) \simeq \nu_0 \left[1 + \frac{\mathbf{v} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_0)}{c} \right]$$

Il prodotto scalare potrà essere valutato osservando che, essendo la distribuzione delle velocità isotropa, potremo porre

$$\mathbf{v} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_0) = v_z \left| \hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_0 \right|$$

dove v_z e' una generica componente cartesiana della velocita', e che, per costruzione geometrica (base di un triangolo isoscele con angolo al vertice pari proprio a θ_s) sara'

$$|\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_0| = 2 \sin \frac{\theta_s}{2}$$

per cui

$$\nu_s \simeq \nu_0 \left[1 + \frac{v_z}{c} 2 \sin \frac{\theta_s}{2} \right]$$

Seguendo la stessa procedura usata per l'effetto Doppler in emissione, la derivazione della distribuzione spettrale fornira' una gaussiana centrata alla frequenza ν_0 con varianza questa volta data da

$$\sigma_\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{K_B T}{m c^2}} 2 \sin \frac{\theta_s}{2}$$

L'allargamento Doppler dipende quindi anche dall'angolo di scattering!

Si noti che ppicche' in genere $K_B T \ll m c^2$ la frequenza della radiazione diffusa differisce poco da quella della radiazione incidente per cui potremo assumere per il modulo del vettore d'onda scambiato dalla radiazione

$$q = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0| \simeq 2 |\mathbf{k}_0| \sin \frac{\theta_s}{2} = \frac{4\pi}{c} \nu_0 \sin \frac{\theta_s}{2}$$

e scrivere

$$\sigma_\nu = q \sqrt{\frac{K_B T}{m}}$$

Compton da elettrone in moto Tornando ora allo scattering Compton proviamo a vedere cosa prevedono rispettivamente la trattazione **quantistica** e quella **classica** se l'elettrone e' in moto; nella trattazione classica terremo conto anche dell'effetto Doppler. Supporremo, per semplicita', che l'elettrone in moto possenga una quantita' di moto iniziale P_0 , e di conseguenza una energia relativistica $E_0 > m_0 c^2$, e che questa sia diretta **lungo la direzione dei fotoni incidenti**.

- **Classicamente:** possiamo procede analogamente a quanto fatto in precedenza, **conservando stavolta le formule relativisticamente corrette**. L'elettrone, dotato di una velocita'

$$v = \frac{P_0}{m_0 \gamma_v}$$

oscillera', per effetto della radiazione incidente di frequenza ν_0 , a una frequenza ridotta ν (si sta allontanando dalla sorgente lungo la congiungente) data per effetto Doppler da

$$\nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c}} = \nu_0 \sqrt{\frac{c - v}{c + v}} \quad (7.62)$$

Riemettera' quindi alla stessa frequenza ν (scattering alla Thomson) che verra' pero' percepita in modo alterato dall'osservatore solidale con la sorgente stessa (laboratorio) che vede la radiazione emessa provenire dalla direzione θ_s (angolo formato dalla velocita' e la direzione di osservazione, l'angolo di scattering in altre parole!). Dobbiamo in questo caso applicare la formula

$$\nu_s = \nu \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta_s} = \nu_0 \frac{1 - \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta_s} \quad (7.63)$$

da cui la differenza tra la lunghezza d'onda della radiazione diffusa e della radiazione incidente risulta essere

$$\lambda_s - \lambda_0 = \lambda_0 \left[\frac{1 - \frac{v}{c} \cos \theta_s}{1 - \frac{v}{c}} - 1 \right] = \lambda_0 \left[\frac{\frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}} \right] (1 - \cos \theta_s)$$

Sostituendo per la velocita' dell'elettrone

$$v = \frac{P_0}{m_0 \gamma_v} = \frac{c^2 P_0}{E_0}$$

potremo anche scrivere

$$\lambda_s - \lambda_0 = \lambda_0 \frac{P_0 c}{E_0 - P_0 c} (1 - \cos \theta_s)$$

Ovviamente se l'elettrone e' inizialmente fermo $P_0 = 0$ e $\lambda_s = \lambda_0$ e avremo solo scattering elastico!!

- **Quantisticamente:** dovremo invece risolvere le equazioni di conservazione con le nuove condizioni iniziali ovvero:

$$\begin{cases} \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_s = \mathbf{P} - \mathbf{P}_0 \\ \varepsilon_0 - \varepsilon_s = E - E_0 \end{cases}$$

quadrando e moltiplicando per c^2 la prima equazione si ottiene in questo caso

$$\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0\varepsilon_s \cos \theta_s + \varepsilon_s^2 = c^2 (P^2 + P_0^2 - 2PP_0 \cos \phi)$$

Possiamo eliminare $\cos \phi$ usando la proiezione della prima equazione lungo x che fornisce

$$P \cos \phi = p_0 - p_s \cos \theta + P_0$$

per cui la prima equazione diventa

$$\varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0\varepsilon_s \cos \theta_s + \varepsilon_s^2 = c^2 (P^2 - P_0^2) - 2cP_0 (\varepsilon_0 - \varepsilon_s \cos \theta_s)$$

Osservando che

$$c^2 (P^2 - P_0^2) = E^2 - E_0^2$$

e quadrando anche la seconda equazione avremo

$$\begin{cases} \varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0\varepsilon_s \cos \theta + \varepsilon_s^2 = E^2 - E_0^2 - 2cP_0(\varepsilon_0 - \varepsilon_s \cos \theta_s) \\ \varepsilon_0^2 - 2\varepsilon_0\varepsilon_s + \varepsilon_s^2 = E^2 - 2E_0E + E_0^2 \end{cases}$$

Sottraendo dalla prima la seconda e riarrangiando i termini si ottiene

$$\varepsilon_0\varepsilon_s(1 - \cos \theta_s) = (E_0 - cP_0)(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) - cP_0\varepsilon_s(1 - \cos \theta_s)$$

da cui

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_s = \frac{(\varepsilon_0\varepsilon_s + cP_0\varepsilon_s)}{(E_0 - cP_0)}(1 - \cos \theta_s)$$

Dividendo infine per $\varepsilon_0\varepsilon_s$

$$\lambda_s - \lambda_0 = hc \frac{\left(1 + \frac{P_0}{p_0}\right)}{(E_0 - cP_0)}(1 - \cos \theta_s) = c\lambda_0 \frac{(p_0 + P_0)}{(E_0 - cP_0)}(1 - \cos \theta_s)$$

che ovviamente si riduce all'effetto Compton usuale per $P_0 = 0$ essendo in questo caso $E_0 = m_0c^2$.

E' interessante osservare che questa formula e' **molto simile** a quella ottenuta classicamente usando l'effetto Doppler e differisce solo per la presenza della quantita' di moto iniziale p_0 del fotone a numeratore.

In effetti per un siffatto elettrone inizialmente in moto lo scattering non e' elastico neanche secondo l'elettrodinamica classica. A ben vedere, anche senza ricorrere all'ipotesi dei fotoni, la radiazione elettromagnetica incidente (supposta in onda piana) trasferisce quantita' di moto all'elettrone libero. Infatti' la radiazione emessa isotropicamente ha complessivamente (per simmetria) quantita' di moto nulla. La quantita' di moto che viene persa dalla frazione di radiazione incidente che viene diffusa e' quindi **progressivamente e continuamente** trasferita' all'elettrone che verra' accelerato in direzione concorde a quella della radiazione incidente. Classicamente questo processo avviene pero' **con continuita'**: la grossa differenza dell'ipotesi fotonica sta dunque nel fatto che il trasferimento di quantita' di moto avviene in questo caso **istantaneamente** e per **quantita' discrete** (dell'ordine di $p_0 = h\lambda_0^{-1}$) e con unico elettrone; inizialmente quando gli elettroni sono ancora fermi o quasi, questi trasferimenti sono **uguali per tutti gli elettroni** che producono scattering in una data direzione. Tuttavia si intuisce che, dopo molti eventi Compton subiti dallo stesso elettrone, cioe' quando P_0 sara' diventato molto maggiore di p_0 , le due descrizioni dovranno coincidere come effettivamente indicato dalle formule. Va da se' che i risultati sperimentali sono interpretati correttamente nell'ipotesi di **eventi singoli** di scattering Compton, analogamente a quanto accade per l'**effetto fotoelettrico** dove abbiamo trascurato l'assorbimento di piu' fotoni da parte dello stesso elettrone.

Si noti infine che gli spettri, graficati ad angolo fisso al variare di λ , mostrano distribuzioni allargate intorno ai valori λ_s e λ_0 ; questo e' dovuto oltre che ad effetti strumentali, al fatto che gli elettroni reali **non sono inizialmente fermi** avranno cioe' una distribuzione di \mathbf{P}_0 che possono dare luogo, come abbiamo visto, a valori leggermente differenti di λ_s producendo un allargamento spettrale della riga.

7.6.3 Elementi di Cristallografia

Una struttura cristallina e' composta da un **motivo**, costituito da una serie di atomi (detta anche **base**), che occupa i nodi di un reticolo di punti, detto **reticolo cristallino**, che si ripete regolarmente in $3 - D$.

Il reticolo puo' essere pensato come formato un insieme di scatolette elementari dette **celle unitarie** che riempiono completamente lo spazio. Ci sono molti modi per identificare queste celle unitarie. Particolarmente importanti sono:

- le **celle unitarie convenzionali** che riflettono tutte le proprieta' di simmetria del reticolo cristallino e
- le **celle unitarie primitive** che sono celle unitarie di volume minimo (contengono un solo punto del reticolo). Queste non riflettono pero' necessariamente tutte le proprieta' di simmetria del reticolo cristallino e non sono particolarmente utili per descrivere il cristallo nello spazio reale.

Tra le celle unitarie primitive particolarmente importanti sono le **celle unitarie di Wigner-Seitz**, definite come il luogo dei punti che e' piu' vicino a un dato nodo reticolare che a tutti gli altri nodi; queste riflettono anche tutte le proprieta' di simmetria del reticolo.

The Wigner-Seitz cell in the reciprocal lattice is known as the first Brillouin zone.

I **cristalli** vengono classificati in base alle proprieta' di simmetria, ossia alle operazioni di simmetria (traslazioni, rotazioni riflessioni, etc...) che lasciano il cristallo invariato.

Reticoli cristallini

I possibili **reticoli cristallini** possono essere individuati assegnando tre vettori **a**, **b** e **c**, detti **vettori reticolari primitivi** (*primitive lattice vectors*), non necessariamente mutuamente ortogonali, tali che, presa l'origine in un nodo qualsiasi, le coordinate di tutti gli altri nodi sono raggiunte dal vettore

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{con } n_1, n_2, n_3 \text{ interi}$$

Ne consegue che un reticolo cristallino e' identico quando viene visto da un suo qualsiasi nodo. Esistono in tutto 14 tipi di reticoli cristallini realmente diversi che prendono il nome

di **reticoli di Bravais**. Una possibile cella primitiva e' proprio data da tutti i punti tali che

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3 \quad \text{con } 0 \leq x_i \leq 1$$

che occupano un volume

$$V = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$$

I 14 reticoli di Bravais si possono generare partendo dai 7 **sistemi cristallini** indipendenti (o categorie cristallografiche) ottenibili ripetendo celle unitarie a forma di parallelepipedo. Questi sono univocamente caratterizzati dalle operazioni di simmetria che riportano la cella unitaria in se stessa ed hanno spigoli ed angoli interni caratteristici riportati in tabella.

Sistema cristallino	Operazioni di simmetria	spigoli	angoli interni
Cubico	4 assi di rotazione ternaria	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonale	1 asse di rotazione quaternario	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclino	1 asse binario o un piano di riflessione	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombico	3 assi binari o uno binario e due piani	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedrico o trigonale	1 asse ternario	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Esagonale	1 asse di grado sei	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Triclino	nessuna, tranne inversione	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Combinando questi 7 sistemi cristallini con i 6 possibili **centrature** dei siti, ossia con i diversi tipi di celle unitarie compatibili con la simmetria richiesta e che sono ottenute posizionando i siti rispettivamente

- solo sugli spigoli (P o primitiva)
- aggiungendo un sito centrale (I o corpo centrato)
- aggiungendo un sito al centro di ogni faccia (F o a facce centrate)
- aggiungendo un sito al centro di una sola coppia opposta di facce (A, B o C , o a lato centrato)

si ottengono $7 \times 6 = 42$ reticoli di cui solo 14 rappresentano pero' strutture relamente distinte che sono appunto i **reticoli di Bravais**. Questi reticoli classificano tutte le possibili simmetrie traslazionali dei reticoli, individuano cioe' **tutti** i possibili reticoli cristallini (Bravais 1850).

Si noti che solo le celle del primo tipo sono celle primitive e i vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} sono in questo caso **vettori primitivi**.

Si noti anche che alcuni reticoli di Bravais possono essere interpretati come reticoli piu' semplici con una base! (e.g. bcc = cubico semplice con base 2, fcc = cubico semplice con base 4..)

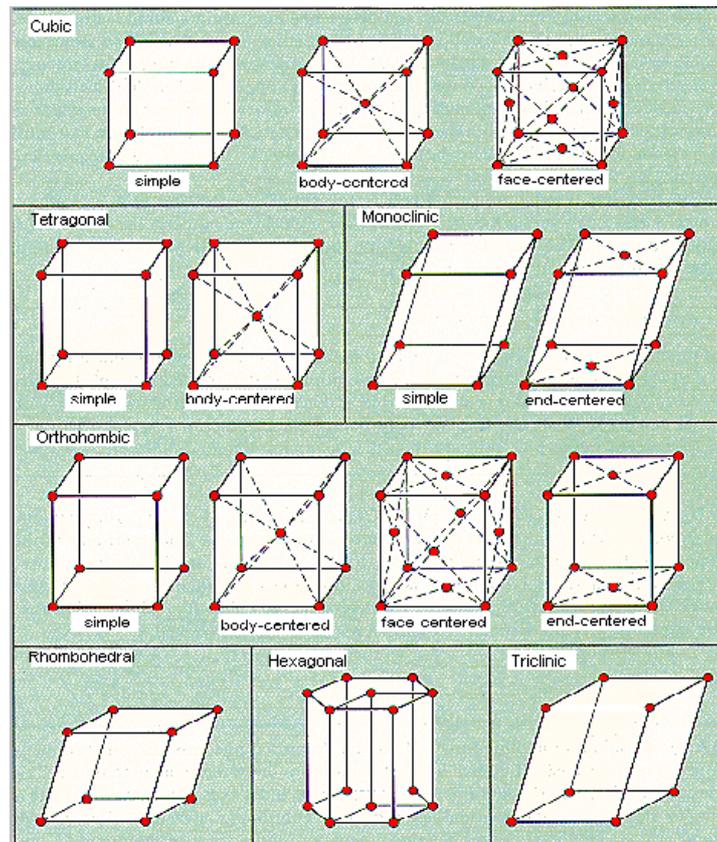


Figura 7.18: Le 14 celle di Bravais

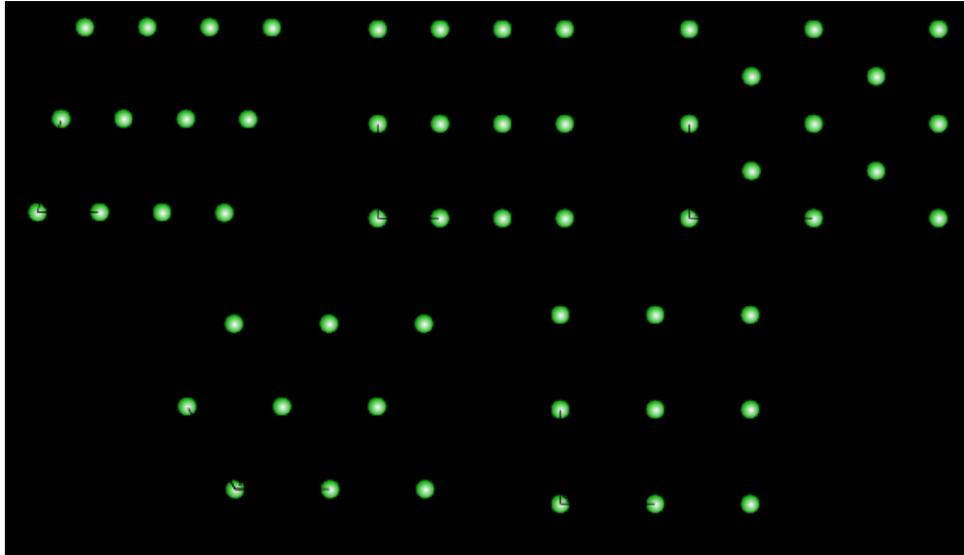


Figura 7.19: Reticoli o meglio reti di Bravais in 2-D

N.B. In alcune classificazioni il sistema romboedrico o trigonale è raggruppato in un sistema esagonale ampliato.

Per completezza notiamo che in $2 - D$ i reticoli di Bravais sono solo 5; in particolare avremo il reticolo: obliquo, rettangolare, rettangolare centrato, esagonale e quadrato. Si noti che ad esempio una struttura a nido d'ape non è un reticolo di Bravais!

In $1 - D$ esiste ovviamente un solo reticolo di Bravais.

Tutti i cristalli reali possono essere formati ponendo su ciascun sito reticolare una base di atomi complicata a piacere. I cristalli con un solo atomo per sito reticolare si chiamano, giustamente, **cristalli di Bravais**.

Sistema cubico Molti solidi cristallizzano nel **sistema cubico**. Questi cristalli sono quindi caratterizzati da un unico parametro reticolare a e da tre vettori reticolari mutuamente ortogonali. Esistono però 3 **celle unitarie** diverse che rispettano queste caratteristiche:

1. Il **cubico semplice** in cui i siti reticolari sono disposti ai vertici del cubo di lato a , essendo ognuno degli 8 vertici condiviso da 8 celle adiacenti ogni cella conterra' un sito. Un cubico semplice di Bravais conterra' quindi un solo atomo per cella unitaria. La cella primitiva è un cubo di lato a .
2. il **cubico a corpo centrato** (bcc) ha un sito in più al centro di ogni cella e conta quindi 2 siti per cella unitaria. Un cubico a corpo centrato di Bravais conterra' 2

atomi per cella unitaria. Questa cella non e' primitiva. La cella primitiva puo' essere il parallelepipedo di lato pari a mezza diagonale del cubo.

3. Il **cubico a facce centrate** (fcc) ha, rispetto al cubico semplice, un atomo in piu' al centro di ognuna delle 6 facce, ciascuno viene condiviso da una cella adiacente, per un totale di 4 atomi per cella. Un cubico a facce centrate di Bravais conterra' 4 atomi per cella unitaria. Questa cella non e' primitiva. La cella primitiva puo' essere il romboedro di lato pari alla diagonale della faccia.

Si noti anche che alcuni reticoli di Bravais possono essere interpretati come reticoli piu' semplici con una base! (e.g. bcc = cubico semplice con base 2, fcc = cubico semplice con base 4..)

Classi cristalline

Le operazioni di simmetria che lasciano fisso un punto (*point group*) definiscono le **classi cristalline**. Delle infinite simmetrie di punto solo 32 sono pero' compatibili in 3 - D (2 in 1 - D e 10 in 2D) con le simmetrie traslazionali dei reticoli (sostanzialmente perche' le sole rotazioni permesse sono quelle con asse binario, ternario, di grado 4 e di grado 6). Queste 32 classi combinate con i 14 reticoli di Bravais appartenenti a uno dei 7 sistemi cristallografici generano $14 \times 32 = 448$ diverse simmetrie cristalline possibili delle quali pero' solo 230 **gruppi cristallografici** (*space group of a crystal* o *crystallographic group*) sono effettivamente distinti e descrivono tutte le possibili simmetrie cristalline.

Diverse notazioni vengono adottate per designarle ma in ogni caso ciascuna appartiene a un ben definito sistema cristallino con un ben definito tipo di centratura.

Ad esempio al sistema cubico appartengono 36 gruppi cristallini derivanti da 5 gruppi di punto

Piani cristallografici

I piani cristallografici di un cristallo qualsiasi sono individuati dalla struttura del reticolo di Bravais sottostante. Una famiglia di piani e quindi anche la loro distanza, puo' essere identificata usando gli Indici di Miller, una terna di numeri interi indicati tra parentesi tonde (lmn) che rappresentano l'inverso delle intercette del piano con gli assi cristallografici (assi principali) misurate in termini dei vettori di reticolo. Se indicati tra parentesi quadre $[lmn]$ rappresentano invece la direzione della normale ai piani data da

$$l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3$$

Il significato preciso della notazione usata dipende ovviamente dalla scelta dei **vettori di reticolo**. Normalmente si usano i vettori primitivi, ma nel sistema cubico si usa il lato della **supercella** unitaria a anche per l'fcc e il bcc.

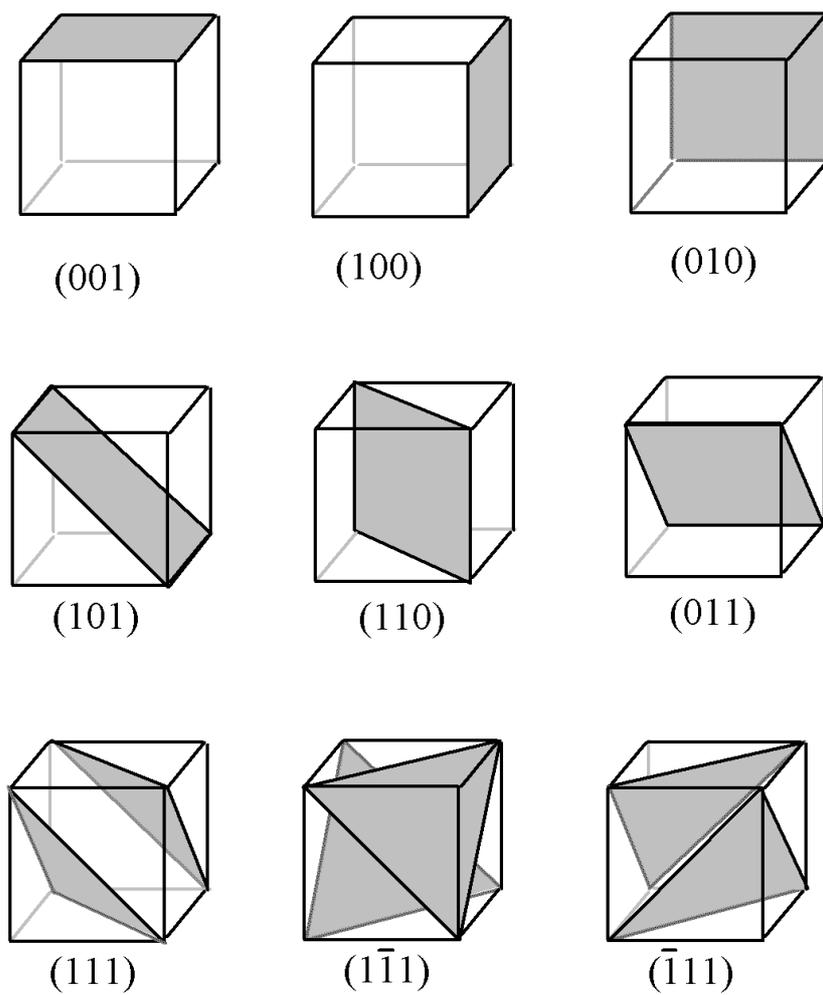


Figura 7.20:

Le distanze tra piani paralleli con indice (l, m, n) di Miller definiti sono ovviamente date da

$$d = \frac{a}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}}$$

e possono ovviamente essere minori da a .