

Introduzione alla fisica quantistica

Seconda parte: il caso

Elio Fabri

Dipartimento di Fisica – Università di Pisa

————— o —————

*Finally, by establishing a necessary relation
between the motions of translation and rotation
of all particles not spherical,
we proved that a system of such particles
could not possibly satisfy the known relation
between the two specific heats.*

J. C. Maxwell

*Quanto più astratta diventa la ricerca teorica,
tanto più essa si fa potente.*

L. Boltzmann

L'equilibrio statistico

Abbiamo detto più volte, nella prima parte, che in condizioni normali gli atomi di un corpo (in particolare di un gas) si trovano tutti nello stato fondamentale, o più esattamente che è assai improbabile trovarli in uno stato eccitato. Abbiamo anche accennato che questo non è più vero quando aumenta la temperatura, per es. nelle stelle.

Dobbiamo ora approfondire questo punto, perché ci darà la chiave per spiegare molti altri fenomeni. Ci porterà inoltre vicino a un altro grande capitolo della fisica, che ha avuto inizio nel secolo scorso e si è sviluppato in questo: la *meccanica statistica*.

Per chiarire la questione di cui vogliamo occuparci, consideriamo una situazione concreta e la più semplice possibile: la bottiglia di vetro piena d'idrogeno, di cui abbiamo già fatto uso. In tale bottiglia è presente un numero grandissimo di atomi (in realtà uniti a due a due a formare molecole, ma questo non ha ora importanza; comunque esistono anche gas monoatomici: ad es. l'elio e tutti i *gas nobili*). Non è male farsi un'idea di tale numero. Se la bottiglia contiene un litro di gas a condizioni ambientali, sappiamo che si tratta all'incirca di $1/22$ di mole, e poiché una mole contiene un numero di molecole pari al numero di

Avogadro N_A , che vale circa $6 \cdot 10^{23}$, nella bottiglia ce ne saranno $2.7 \cdot 10^{22}$, ossia $5.4 \cdot 10^{22}$ atomi.

Tutti questi atomi, come sappiamo, sono in moto incessante (agitazione termica) e si urtano continuamente fra loro. La situazione non è quindi molto diversa da quella dell'esperimento di Franck–Hertz, e dobbiamo aspettarci che di quando in quando qualche urto possa essere *anelastico*, il che vuol dire che uno degli atomi assorbe energia, passando a un livello eccitato, e parallelamente l'energia cinetica degli atomi diminuisce di altrettanto. Potrà anche accadere il viceversa: se un atomo dei due che si urtano è già in uno stato eccitato, potrà perdere energia nell'urto, passando a uno stato di energia inferiore (per es., ma non necessariamente, allo stato fondamentale). In questo caso l'energia cinetica dei due atomi aumenterà in conseguenza dell'urto. [Esempio della penna con molla?]

Tutta questa varietà di urti avviene nel gas a ritmo rapidissimo e in continuazione: perciò dobbiamo aspettarci che un singolo atomo non resti a lungo in un dato livello di energia, ma cambi continuamente. Però questo a noi interessa poco: c'interessa invece molto di più una *statistica*.

Supponiamo di poter misurare *a un certo istante* le energie di tutti gli atomi del gas: quanti ne troveremo all'energia E_1 ? quanti all'energia E_2 ? eccetera. E soprattutto: se ripetessimo la misura a un istante diverso, troveremmo numeri molto diversi, all'incirca uguali, o esattamente uguali? È il problema fondamentale della meccanica statistica: prevedere il risultato di queste misure e il loro andamento nel tempo.

La meccanica statistica è una creazione della fisica teorica della seconda metà del secolo scorso, ed è legata soprattutto ai nomi di James Clerk Maxwell e di Ludwig Boltzmann. Si tratta di una materia di gran lunga troppo complessa per essere presentata qui, e ci dobbiamo limitare a dare qualcuno dei suoi risultati.

Il primo, che corrisponde del resto all'esperienza comune, è il seguente: nelle condizioni che abbiamo descritte, e qualunque sia lo stato da cui parte, il gas tende in breve tempo a un *equilibrio statistico*: con ciò s'intende che la statistica detta sopra darà risultati praticamente costanti nel tempo. L'avverbio "praticamente" è stato scritto per scrupolo, perché a rigore i numeri non restano esattamente costanti (ci sono delle *fluttuazioni*) ma variano di quantità del tutto inapprezzabili quando il numero di atomi è grande come quello presente nella bottiglia. Le fluttuazioni non sono più trascurabili quando il numero di atomi sia piccolo: cosa che dovremo tenere presente fra poco.

L'esperienza comune entra in questo: si sa che qualsiasi perturbazione che si produca in un gas (e non solo in un gas) tende a estinguersi dopo un tempo più o meno lungo. Se riscaldiamo in un punto l'aria di una stanza, dopo un po' di tempo la temperatura si uniforma in tutta la stanza; se introduciamo un componente estraneo (per es. un profumo) questo si diffonde ovunque; se mettiamo in moto l'aria con un ventilatore, appena fermate le pale l'aria si riporta

in quiete. . . E si possono portare quanti esempi si vuole dello stesso genere: tutti rientrano nello schema generale, secondo cui *qualsiasi scostamento dall'equilibrio statistico tende a smorzarsi col tempo*.

Il secondo risultato ha carattere quantitativo: è possibile prevedere i numeri della statistica, conoscendo soltanto i valori dei livelli energetici degli atomi. Ma su ciò torneremo più avanti, dopo aver descritto meglio come si arriva all'equilibrio, con l'aiuto di una simulazione a computer.

La distribuzione di Boltzmann

Nel computer “gira” un programma che “simula” quello che accade realmente in un gas, al modo seguente. Supponiamo per semplicità che i livelli energetici dei nostri atomi siano equidistanti, e indichiamo con N il numero totale di atomi (tutti identici, ricordiamo). Perché il computer possa fare i calcoli in un tempo ragionevole, N dovrà essere molto molto minore del numero reale: potremo prendere ad es. $N = 100$. All'inizio questi 100 atomi sono distribuiti in un modo qualsiasi fra tutti i livelli: anzi, siamo noi che diciamo al computer come vogliamo distribuire gli atomi. Dopo di che diamo il via al programma.

Nel computer succede questo: si scelgono a caso due atomi e li si fanno urtare: essi si scambiano energia, nel senso che il primo atomo (donatore) scende al livello immediatamente inferiore a quello occupato, e il secondo (accettore) sale a quello immediatamente superiore. Attenzione: non è affatto detto che il primo atomo avesse energia maggiore del secondo; ma si capisce che se esso sta nel livello fondamentale lo scambio di energia non potrà avvenire. Si ripete il gioco per un'altra coppia scelta a caso, ecc.

Poiché il computer è infaticabile, la simulazione va avanti quanto vogliamo; sullo schermo appare a sinistra la situazione di ciascun atomo, ossia l'energia in cui esso si trova, e si vede come vada cambiando in modo irregolare e apparentemente disordinato. Sulla destra è rappresentata la statistica, sotto forma d'*istogramma*. Osservando questo istogramma, che all'inizio poteva avere una forma qualsiasi (quella che abbiamo decisa noi) si vede che la popolazione di atomi evolve verso una *distribuzione di equilibrio*, nel senso che l'istogramma acquista una forma pressoché stabile, che nel resto del tempo cambia di poco attorno a una configurazione media.

Ricordiamo quello che abbiamo detto sopra: poiché il numero di atomi è piccolo, dovevamo aspettarci delle fluttuazioni. Se avessimo un computer molto più veloce, o molta pazienza, potremmo provare ad aumentare N per convincerci che le fluttuazioni sono sempre meno importanti. In nessun caso però potremmo realizzare la simulazione con numeri come quelli che si hanno nel gas vero. È qui che entra in gioco il genio di Boltzmann, il quale senza computer, simulazioni e simili riuscì non solo a dimostrare che si deve raggiungere un equilibrio statistico, ma anche a dare una formula per la distribuzione degli atomi fra i livelli.

La formula è questa:

$$n_i \propto e^{-E_i/kT}. \quad (2-1)$$

Qui n_i rappresenta la *popolazione* dell' i -mo livello, e il segno \propto sta a indicare che manca un “fattore di normalizzazione,” che dipende dal numero totale di atomi. E_i è l'energia dell' i -mo livello, T è la temperatura assoluta del gas e la costante $k = R/N_A$ è il rapporto fra la costante R dei gas e il numero di Avogadro. Tale costante, che tutti i fisici chiamano *costante di Boltzmann*, vale $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Nota: In realtà il calcolo di Boltzmann è di molto anteriore alla scoperta della quantizzazione, ed era perciò inteso per distribuzioni *continue* di energia. Fortunatamente la stessa legge di distribuzione resta valida anche in presenza di quantizzazione.

L'equipartizione dell'energia

Ci si può chiedere come mai nella formula di Boltzmann (2-1) interviene la temperatura. La risposta si ha ricordando che l'equilibrio statistico si raggiunge grazie agli urti fra gli atomi, e dipende quindi dalle energie cinetiche che gli stessi atomi possiedono.

Già prima di Maxwell si era compreso che il moto disordinato degli atomi nel gas (l'agitazione termica) è legato alla temperatura, nel senso che *l'energia cinetica media di un atomo è proporzionale alla temperatura assoluta del gas*. Si può dunque dire che la temperatura assoluta è una misura *macroscopica* dello stato di agitazione delle molecole.

Sappiamo che nel caso semplice di un gas monoatomico l'energia cinetica media degli atomi vale $\frac{3}{2}kT$. È utile aver presente il valore di kT a temperatura ambiente: per $T = 290$ K si ha $kT = 4 \cdot 10^{-21}$ J = 0.025 eV. Ritroveremo spesso questo numero nel seguito.

Maxwell fa un passo avanti: estende questo risultato a molecole con un numero qualunque di atomi. Vediamo l'esempio, ancora abbastanza semplice, di una molecola biatomica.

Possiamo immaginarci una molecola biatomica in due modi diversi: o come due palline (gli atomi) uniti da una sbarretta rigida, oppure come due palline legate fra loro con una molla. Cominciamo con il primo modello.

Due palline attaccate a una sbarretta rigida possono muoversi in molti modi: tutto il sistema si può spostare nello spazio in tre diverse direzioni, ma sono anche possibili delle *rotazioni*, attorno a due assi diversi. Per esempio, se supponiamo la sbarretta verticale, essa potrà ruotare in direzione Est–Ovest oppure in direzione Nord–Sud. In totale ci sono dunque 5 possibili movimenti della molecola, e si dice che essa ha 5 *gradi di libertà*. Con lo stesso linguaggio, una molecola fatta di un solo atomo ha soltanto 3 gradi di libertà.

Maxwell riesce a dimostrare il *teorema di equipartizione*: all'equilibrio statistico l'energia cinetica media totale di una molecola è proporzionale al numero dei suoi gradi di libertà. Poiché già sappiamo che per una molecola monoatomica, che ha 3 gradi di libertà, l'energia cinetica media è $\frac{3}{2}kT$, si vede subito che per quelle biatomiche dovrà essere $\frac{5}{2}kT$.

Che cosa cambia con il secondo modello di molecola (quello con la molla)? Si aggiunge un altro tipo di movimento: la molecola può *vibrare*, allungando o accorciando la molla. Dunque questa molecola ha 6 gradi di libertà, e il teorema di Maxwell ci porta a dire che la sua energia cinetica totale media sarà $\frac{6}{2}kT = 3kT$.

Emissione e assorbimento della luce

Come primo esempio delle conseguenze della diversa popolazione dei livelli, vediamo l'effetto sull'emissione e assorbimento della luce da parte degli atomi. Prendiamo per esempio l'idrogeno: dalla (1-7) abbiamo già ottenuto l'energia del livello fondamentale: $E_1 = -13.6\text{ eV}$. Dalla stessa formula si trova subito $E_2 = -3.4\text{ eV}$; dunque la distanza dal livello fondamentale al primo livello eccitato è di 10.2 eV.

Calcoliamo ora il rapporto delle popolazioni dei primi due livelli a temperatura ambiente:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = e^{-408} \simeq 10^{-177}.$$

È difficile farsi un'idea di quanto sia piccolo questo numero. Se avessimo una quantità d'idrogeno che contiene 10^{177} atomi, potremmo trovarne soltanto uno nel primo livello eccitato, mentre tutti gli altri starebbero nel fondamentale. Ma 10^{177} è una quantità veramente immensa, se si considera che nell'intero universo visibile, che è composto prevalentemente d'idrogeno, si stima che ci siano intorno a 10^{80} atomi. Per avere 10^{177} atomi si dovrebbero mettere insieme ben 10^{97} universi: infatti

$$10^{97} \times 10^{80} = 10^{97+80} = 10^{177}.$$

Se ci limitiamo più ragionevolmente alla solita bottiglia, possiamo dire con certezza che tutti gli atomi stanno nello stato fondamentale. Di conseguenza l'idrogeno a temperatura ambiente può assorbire soltanto luce i cui fotoni hanno energie pari alle differenze fra quella del livello più basso e gli altri, ossia di almeno 10.2 eV. A conti fatti si vede che l'idrogeno assorbe solo nel lontano ultravioletto (serie di Lyman, fig. 2-1).

Anche con temperature parecchio più alte di quella ambiente, il risultato non è praticamente diverso. Vediamo ad es. che cosa accade se $T = 3000\text{ K}$:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-39.4} \simeq 10^{-17}.$$

Se però la temperatura aumenta molto, un buon numero di atomi passano al livello superiore, e da questo è possibile un assorbimento di luce nel visibile (serie di Balmer, fig. 2-1).

Viceversa, per avere emissione di luce visibile dall'idrogeno occorrerà che alcuni atomi vengano portati (con qualsiasi mezzo, per es. con una scarica elettrica) almeno al livello E_3 : da questo, scendendo al secondo emetteranno fotoni di energia $E_3 - E_2 = 1.9 \text{ eV}$, cioè luce della riga H_α , di color rosso. E così via.

Quello che capita con l'idrogeno accade con molti altri gas, in particolare con l'azoto e l'ossigeno dell'aria: è per questo che la luce del Sole attraversa l'atmosfera senza essere praticamente assorbita.

Torniamo ora alla temperatura ambiente, per osservare che anche se la differenza di energia fra livello fondamentale e primo eccitato fosse di solo 1 eV, il risultato in pratica non cambierebbe: invece di 10^{177} avremmo 10^{17} , che è sempre un numero enorme.

Dunque in un gas a temperatura ambiente gli atomi si trovano sempre nello stato fondamentale, e l'agitazione termica non riesce a eccitarli. In altre parole: negli urti tra gli atomi l'energia cinetica si conserverà sempre (urti elastici). Ecco perché gli atomi si comportano come se fossero delle palline rigide: proprio quello che si suppone nella teoria cinetica.

Gli spettri delle stelle

A metà del secolo scorso il gesuita Angelo Secchi ebbe per primo l'idea di classificare le stelle in base alle righe d'assorbimento visibili nella loro luce. Tale classificazione è l'origine di quella usata ancor oggi, che divide le stelle in *classi spettrali*: O, B, A, F, G, K, M (più altre speciali che tralasciamo).

La prima cosa che colpisce chi vede questa classificazione è lo strano ordine delle lettere: perché non è alfabetico? (Nei paesi di lingua inglese è stata inventata, per aiutare gli studenti, una frase mnemonica: "Oh, Be A Fine Girl, Kiss Me.") In effetti la classificazione era in origine in ordine alfabetico: le stelle venivano ordinate secondo la visibilità della serie di Balmer, ossia delle righe dell'idrogeno. Le stelle di classe A (come Sirio) sono quelle in cui la serie di Balmer è più visibile, poi via via tutte le altre; nelle stelle M ed O la serie di Balmer non si vede affatto, ma si distinguono per altri caratteri.

Forse questo vuol dire che in quelle stelle non c'è idrogeno? Al contrario: oggi sappiamo che tutte le stelle, almeno nella parte esterna, consistono in prevalenza di questo elemento. Allora perché in certe stelle l'idrogeno assorbe la luce, e in altre no? (Ricordiamo che abbiamo parlato di righe di *assorbimento*.)

Dopo la scoperta della quantizzazione la risposta è chiara: quella che conta è la *temperatura* degli strati esterni della stella (quella che si chiama l'*atmosfera*). Se la temperatura è bassa (relativamente: basta che non sia troppo alta, ad es. 3000 K, classe M) l'idrogeno sta praticamente tutto nello stato fondamentale, e abbiamo visto che a partire da quell'energia non si può assorbire luce visibile,

ma solo ultravioletta. Purtroppo, almeno finché non sono stati costruiti gli osservatori su satellite, gli astrofisici erano obbligati a studiare solo la luce visibile, perché quella ultravioletta non attraversa l'atmosfera terrestre.

A 6000 K (come il Sole, classe G) o meglio a 10 000 K come Sirio, classe A, un buon numero di atomi sta nel primo livello eccitato, e allora l'assorbimento nel visibile si presenta. Ma che succede se la temperatura sale ancora? Per esempio ai 20 000 K della classe B o ai 40 000 K e più della classe O?

Succede che gli atomi d'idrogeno non solo possono andare nel primo livello eccitato, ma anche negli altri, e possono perfino ionizzarsi; anzi questa è la situazione prevalente. Allora pochi atomi restano nel livello E_2 , e la serie di Balmer non si vede più.

Con questo abbiamo anche spiegato la ragione dell'ordine OBAFGKM: si tratta di una disposizione secondo *temperatura superficiale decrescente*.

I calori specifici dei gas

Ripartiamo da un gas monoatomico, il più semplice possibile, e chiediamoci che cosa accade quando lo scaldiamo. È ovvio che aumenta l'energia cinetica degli atomi (molecole): se abbiamo una mole di gas, che contiene N_A molecole, la cui energia media è $\frac{3}{2}kT$, avremo un'energia (cinetica) totale $\frac{3}{2}N_A kT = \frac{3}{2}RT$, proporzionale alla temperatura.

Se il gas, durante il riscaldamento, è tenuto a volume costante, tutta l'energia che gli cediamo sotto forma di calore va ad aumentare l'energia interna, che coincide in questo caso con l'energia cinetica della molecole. Quindi il calore occorrente per aumentare la temperatura di ΔT è $\frac{3}{2}R \Delta T$, il che è quanto dire che la capacità termica di una mole di gas monoatomico (a volume costante) vale

$$C_V = \frac{3}{2}R.$$

Sappiamo poi che in generale per un gas perfetto vale la relazione di Mayer:

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

e combinando queste si arriva a

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}. \quad (2-2)$$

La relazione (2-2) è in eccellente accordo con i dati sperimentali, come avevamo già anticipato.

Facciamo ora lo stesso discorso per un gas biatomico. Usando il modello con la barretta rigida, non c'è da cambiare altro che numero dei gradi di libertà. Si trova così

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}. \quad (2-3)$$

Che cosa ci dicono le misure? Qui si hanno risultati contrastanti: mentre la (2-3) è abbastanza ben verificata per certi gas (H_2 , N_2 , O_2) non lo è per altri (es. Cl_2).

Si può pensare che forse per alcune molecole sia più adeguato il modello con la molla; ma per quel modello la teoria porta a un rapporto $9/7$. Questo a prima vista può sembrare sbagliato: con la molla i gradi di libertà sono 6, e il rapporto dovrebbe essere $8/6 = 4/3$. Il fatto è che se c'è una molla la molecola non ha solo energia cinetica, ma anche energia potenziale. Si può facilmente dimostrare (ma non vogliamo divagare troppo) che in media l'energia potenziale della molla è uguale all'energia cinetica della vibrazione, ossia ancora a $\frac{1}{2}kT$. Perciò l'energia media totale è $\frac{7}{2}kT$, e da qui si arriva appunto al rapporto $9/7$.

Purtroppo il valore misurato per Cl_2 è 1.32, ossia intermedio fra $9/7 = 1.286$ e $7/5 = 1.400$. Poiché non si può pensare a un modello intermedio (parte molla e parte barretta) il rapporto ottenuto per il cloro riesce incomprensibile. Ancor peggio vanno le cose se si passa alle molecole poliatomiche.

È a questo quadro che si riferisce Maxwell nella citazione in epigrafe. Nel 1900 lord Rayleigh scrive: “Siamo posti di fronte a una difficoltà fondamentale, che non è semplicemente connessa alla teoria dei gas, quanto piuttosto alla dinamica generale.”

Il congelamento dei gradi di libertà

Vogliamo ora mostrare che distribuzione di Boltzmann e livelli discreti permettono di spiegare le anomalie dei calori specifici.

Riprendiamo a questo scopo il modello della molecola con la molla. Se sono quantizzati i valori dell'energia nel moto degli elettroni interni a un atomo, è naturale pensare che lo siano anche quelli legati alle vibrazioni della molecola. Di fatto oggi sappiamo che tutte le molecole possono vibrare, ossia che gli atomi sono legati fra loro da forze (approssimativamente elastiche) e non da vincoli rigidi. Sappiamo anche calcolare i livelli di energia relativi alle vibrazioni: per es. per una molecola di azoto (N_2) la distanza dei livelli è di circa 0.3 eV.

Ricordando quello che abbiamo detto in precedenza, si vede che a temperatura ambiente non sarà possibile eccitare la vibrazione: per quanto riguarda la vibrazione tutte le molecole sono nello stato fondamentale, il che è quanto dire che tutto va come se al posto della molla ci fosse una bacchetta rigida.

Perché allora il cloro si comporta diversamente? La ragione è che in questa molecola i livelli di vibrazione sono più vicini perché gli atomi di cloro hanno massa maggiore. Come mai? Lo si può capire pensando che massa maggiore significherà frequenza di vibrazione più bassa, e che frequenza minore significa anche energia minore, seguendo Planck. Di conseguenza nella molecola Cl_2 è possibile, anche se poco probabile, che la vibrazione venga eccitata. Ecco perché abbiamo un caso intermedio fra la molla e la bacchetta.

Il fenomeno è generale: se la temperatura non è sufficientemente alta, non è possibile eccitare le vibrazioni, e tutto va come se quei gradi di libertà non ci fossero (si parla di gradi di libertà *congelati*).

Importanza dei numeri

In tutte le applicazioni che abbiamo viste della quantizzazione giocano un ruolo essenziale i confronti fra alcuni valori numerici, anche solo come ordini di grandezza. Ad esempio, che l'idrogeno sia trasparente nel visibile (a temperatura ambiente) dipende dal fatto che quasi tutti gli atomi si trovano nello stato fondamentale, il che a sua volta accade — come abbiamo già detto — perché la distanza del primo livello eccitato è 300 volte maggiore dell'energia cinetica media degli atomi.

I numeri in sé sono “casuali,” nel senso che non hanno nessuna particolare necessità fisica; ad es. la temperatura dipende solo dal fatto che ci troviamo su di un dato pianeta, a una certa distanza da una particolare stella. Tuttavia fatti assolutamente fondamentali del nostro ambiente, come la trasparenza dell'atmosfera, dipendono in modo essenziale da quei particolari numeri.

Lo stesso accade, come abbiamo visto, per il successo del modello “a palline” per i gas, che di nuovo si giustifica perché negli urti fra atomi questi si comportano come se non avessero struttura interna, causa il grande divario fra il salto di energia fra i livelli interni e le energie tipiche dell'agitazione termica. Questo è vero perché la temperatura del nostro ambiente è quella che è: se fosse più alta il modello a palline non funzionerebbe. Però, per la stessa ragione, gli atomi non potrebbero neppure formare molecole, e tantomeno quei lunghi polimeri che costituiscono gli organismi viventi, tra i quali noi stessi.

Anche scendendo di livello, se possiamo trattare i nuclei come palline quando studiamo gli atomi, la ragione è ancora che le distanze dei livelli nucleari sono molto maggiori di quelle dei livelli atomici. Se non fosse così, la fisica atomica non potrebbe essere separata dalla fisica nucleare, e tutto sarebbe molto più complicato.

Questo gioco dei valori numerici è caratteristico della fisica quantistica, dove hanno un ruolo essenziale, come vedremo ancor meglio in seguito, le *costanti fondamentali*, come la costante di Planck, la carica e la massa dell'elettrone, e poche altre. Ci accorgeremo che energie e dimensioni degli atomi sono fissate dai valori delle costanti fondamentali, e in conseguenza di ciò, lo stesso accade per tutta una serie di grandezze anche macroscopiche, come la densità dei solidi, le proprietà ottiche della materia, ecc. ecc.