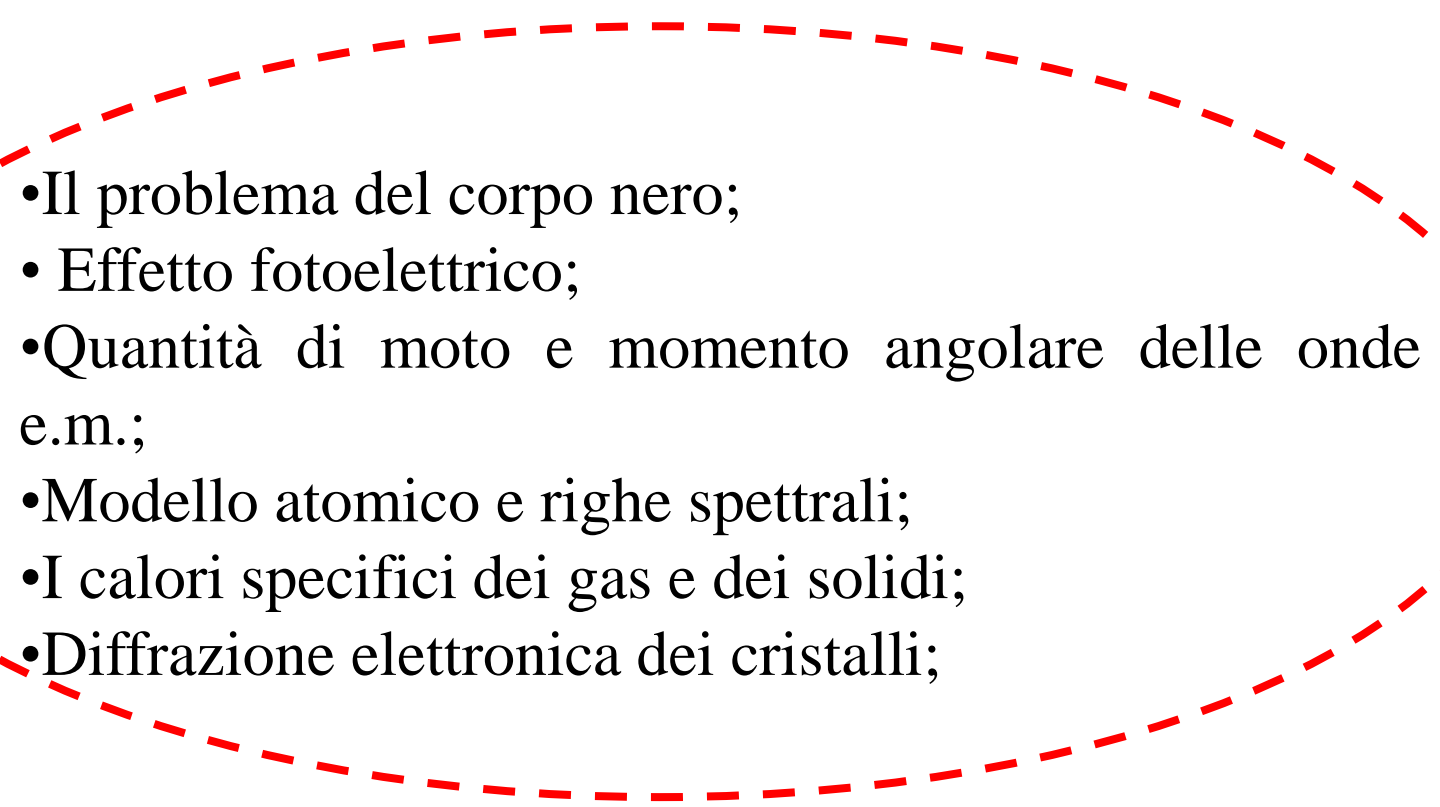


Affronteremo adesso alcuni esperimenti emblematici che mostrano l'inadeguatezza della fisica classica a spiegare in modo completo il funzionamento della natura.

- Cenni alla formulazione delle leggi fisiche in sistemi inerziali (teoria della relatività);



- Il problema del corpo nero;
- Effetto fotoelettrico;
- Quantità di moto e momento angolare delle onde e.m.;
- Modello atomico e righe spettrali;
- I calori specifici dei gas e dei solidi;
- Diffrazione elettronica dei cristalli;

- Necessità di una nuova teoria fisica (meccanica quantistica).

- Un quadro cronologico degli eventi salienti che hanno portato alla meccanica quantistica

# **INADEGUATEZZA DELLA FISICA CLASSICA**

- Cenni alla formulazione delle leggi fisiche in sistemi inerziali (teoria della relatività);
- Il problema del corpo nero;
- L'effetto fotoelettrico

## **Inadeguatezza della fisica classica**

La fisica classica, che comprende la meccanica newtoniana (con gli sviluppi lagrangiani e hamiltoniani) e l'elettromagnetismo maxwelliano, verso la fine del XIX° secolo si mostrò incapace di giustificare tre classi di problemi:

- (1) alcuni fenomeni termodinamici;
- (2) l'invarianza della formulazione delle leggi fisiche nei sistemi di riferimento inerziali;
- (3) fenomeni connessi con il microcosmo (atomico e subatomico).

Si rese necessario sviluppare teorie adeguate con l'avvertenza che comprendessero i fenomeni della fisica classica, sufficiente a spiegare gli usuali fenomeni che accadono sotto i nostri sensi (principio di corrispondenza):

- (1) la meccanica statistica;
- (2) la relatività ristretta;
- (3) la meccanica quantistica.

# Le leggi fisiche nei sistemi di riferimento inerziali

Un **principio fondamentale** della fisica chiede che *le leggi fisiche abbiano una formulazione equivalente in tutti i sistemi di riferimento inerziali.*

- Nella meccanica classica newtoniana l'espressione di una legge fisica nel passaggio da un sistema di riferimento inerziale ad un altro avviene attraverso la trasformazione di Galileo.
- Le equazioni di Maxwell, che descrivono in modo completo i fenomeni elettromagnetici, non sono invarianti rispetto le trasformazioni di Galileo ma sono invarianti rispetto le trasformazioni di Lorentz.

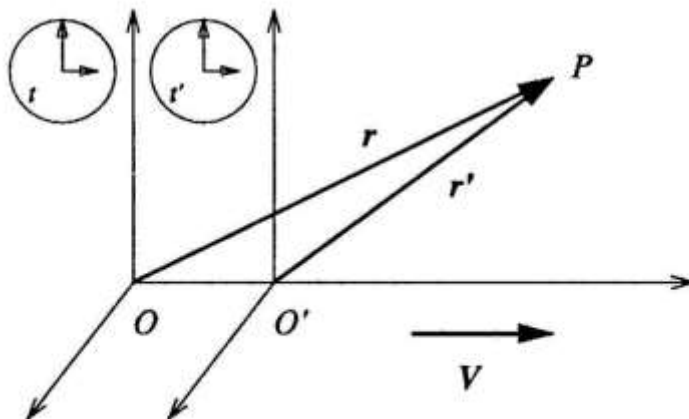


Fig. 1.1. Due sistemi inerziali in moto relativo con velocità  $V$ .

Questo sembrò implicare l'esistenza di un sistema di riferimento inerziale privilegiato.

## **IL RIFERIMENTO DELL'ETERE FISSO**

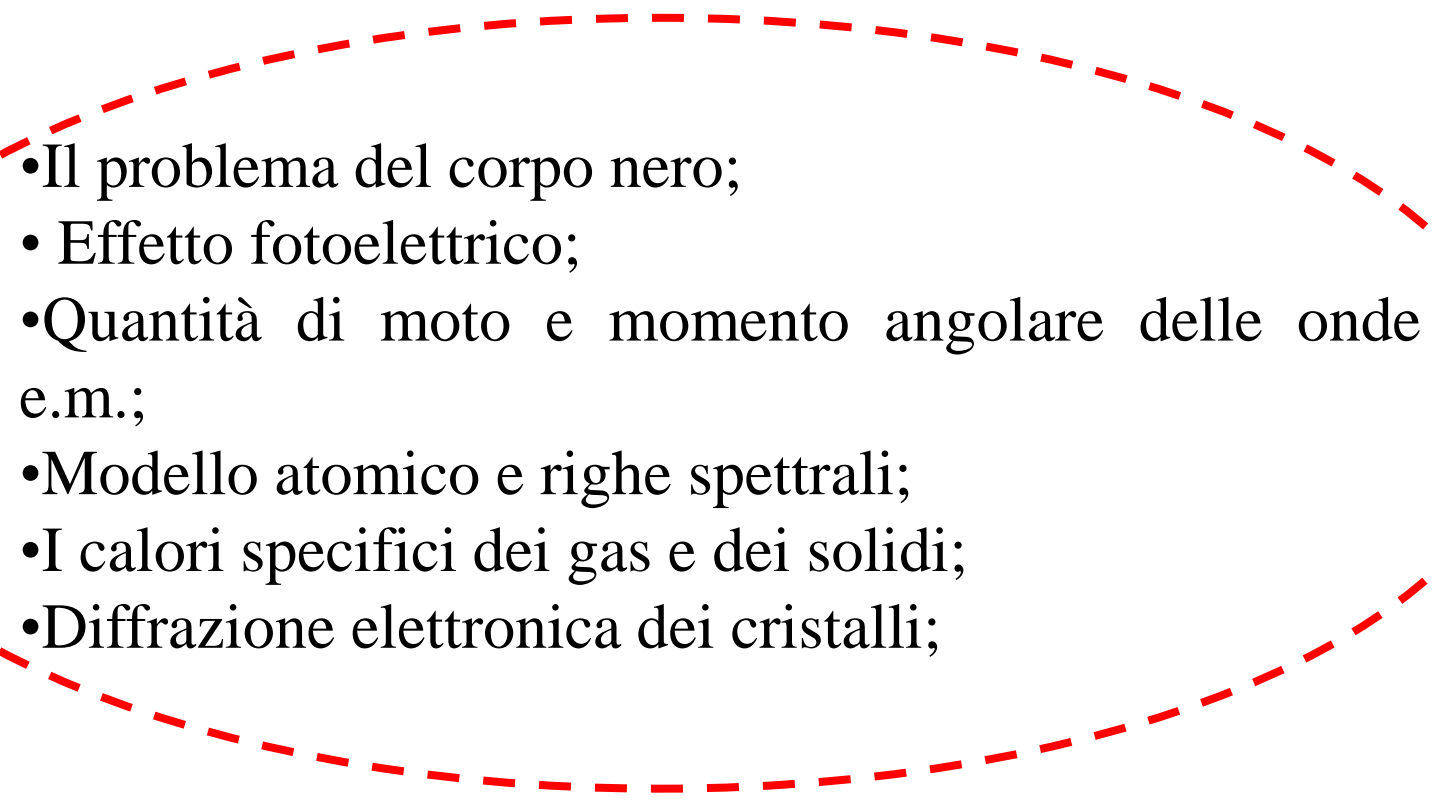
L'unico in cui sia le equazioni dell'elettromagnetismo sia le equazioni della meccanica si possono scrivere nella loro forma più semplice.

Nessun esperimento permise di evidenziare tale sistema privilegiato.

La contraddizione è stata rimossa con la **TEORIA DELLA RELATIVITA'** di Einstein:

- ip.1) la velocità della luce  $c$  è invariante e non è superabile;
- ip.2) sono le trasformazioni di Lorentz ad essere valide per la forma algebrica delle leggi fisiche in sistemi inerziali diversi, le trasf. di Galileo sono una approssimazione valida per  $v \ll c$ .

Analizzeremo adesso un blocco di 6 evidenze sperimentali non riconducibili alla fisica classica (meccanica newtoniana + e.m. maxwelliano) per una spiegazione modellistica teorica

- 
- Il problema del corpo nero;
  - Effetto fotoelettrico;
  - Quantità di moto e momento angolare delle onde e.m.;
  - Modello atomico e righe spettrali;
  - I calori specifici dei gas e dei solidi;
  - Diffrazione elettronica dei cristalli;

Questi esperimenti / evidenze sperimentali costituiscono degli esempi emblematici che contengono delle evidenze comuni generalizzabili in un tentativo di nuovi principi.

# IL PROBLEMA DEL CORPO NERO

(Plank 1900)

Il corpo nero è il modello con cui si determina l'intensità del campo e.m. magnetico in equilibrio termodinamico con un oggetto a temperatura finita.

Il corpo nero è una cavità le cui pareti si trovano in equilibrio ad una temperatura  $T$  con la radiazione elettromagnetica al suo interno.

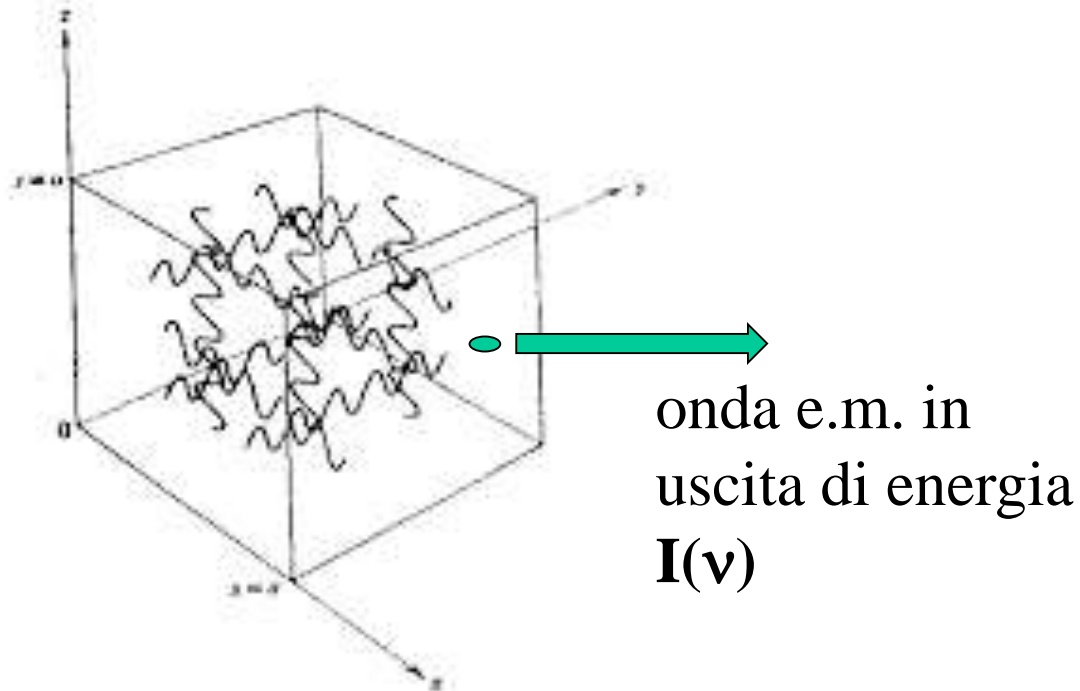
Il problema dello spettro elettromagnetico emesso da un sistema di questo genere (facilmente verificabile sperimentalmente) fu uno degli eventi che mise in crisi la fisica classica all'inizio del '900.

Il problema sembrava di facile soluzione per mezzo delle leggi dell'elettromagnetismo e della termodinamica classica.

Consideriamo un'onda piana e confiniamola dentro una cavità cubica di lato  $L$  (cavità risonante).

Gli spigoli della scatola sono paralleli agli assi di un sistema di riferimento cartesiano e consideriamo per semplicità solo la direzione  $x$ .

Prendiamo una cavità metallica vuota di forma cubica di lato  $L$  con pareti perfettamente riflettenti e praticiamo un minuscolo foro su una delle facce per osservare l'intensità del campo e.m. in funzione della frequenza al suo interno



$$I(\nu) = \frac{\text{en. e. m. nella cavità}}{\text{volume}}$$

$I(\nu) = \text{numero di onde e.m.} \times \text{energia singola onda}$



Valutiamo le onde e.m. all'interno della cavità.

Prendiamo la direzione asse x e poi generalizzeremo nelle altre direzioni.

Si abbia un'onda e.m. progressiva e una regressiva (riflessa dalle pareti) abbiamo:

$$E(x, t) = A_1 e^{i(kx - \omega t)} + A_2 e^{-i(kx + \omega t)}$$

L'equilibrio della radiazioni con le pareti e la perfetta riflessione che ne consegue impongono:

$$E(0, t) = E(L, t) = 0$$

Imponendo le condizioni al contorno otteniamo che il parametro  $\mathbf{k}$  può avere solo i valori:

$$k_x = \frac{m_x \pi}{L}, \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Tenendo conto delle tre direzioni x,y,z

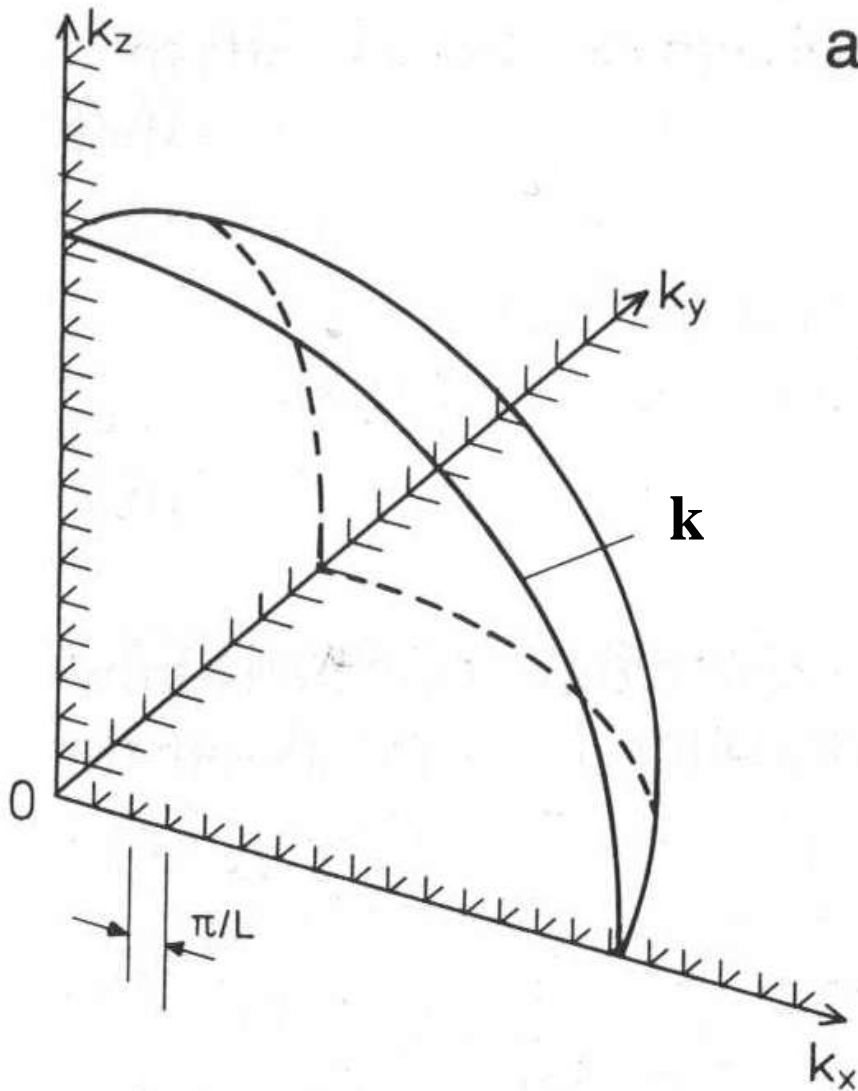
$$k_x = \frac{m_x \pi}{L}; \quad k_y = \frac{m_y \pi}{L}; \quad k_z = \frac{m_z \pi}{L}$$

$$m_x, m_y, m_z = 0, 1, 2, \dots$$

Il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  non può assumere tutti i valori ma solo un numero discreto di valori.

Cioè solo alcune onde piane possono esistere nella cavità.

Vediamo la densità spettrale di tali onde per vettore  $\mathbf{k}$  compreso tra  $\mathbf{0}$  e  $\mathbf{k}$ :



$$N_{ONDE} = \frac{1/8(\text{volume della sfera di raggio } k)}{\text{volume occupato da una singola onda}}$$

Il numero di stati ondosi ammessi per vettore d'onda compreso tra 0 e  $k$  vale:

$$N(k) = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi k^3 \right) \frac{1}{(\pi / L)^3}$$

$$k = \frac{2\pi}{c} \nu, \quad \nu \text{ frequenza dell'onda}$$

Quindi la densità di modi vibrazionali dell'onda compresi tra  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  (tenuto conto delle due possibili direzioni di polarizzazione di una onda e.m.) vale

$$dN = 2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu = g(\nu) d\nu$$

A questo punto per calcolare lo spettro energetico della radiazione nella cavità basta tener presente che ad ogni modo vibrazionale dell'onda e.m compete l'energia media proveniente da un singolo oscillatore armonico posto sulle pareti della scatola.

Secondo la termodinamica classica per il teorema di equipartizione dell'energia ad un oscillatore armonico monodimensionale compete una energia media compete una energia media pari a  $k_B T$ .

..... vediamo perchè

# Il gas ideale e la teoria cinetica

## I Padri della Teoria Cinetica

**Boltzmann e Maxwell , nel XIX secolo, spiegano le proprietà fisiche dei gas a partire dal moto molecolare**



La teoria cinetica dei gas fu sviluppata da James Clerk Maxwell e da Ludwig Boltzmann.

Nel 1859 Maxwell deriva la funzione di distribuzione delle velocità molecolari in equilibrio termico. Questo è l'inizio della meccanica statistica



Ludwig Boltzmann

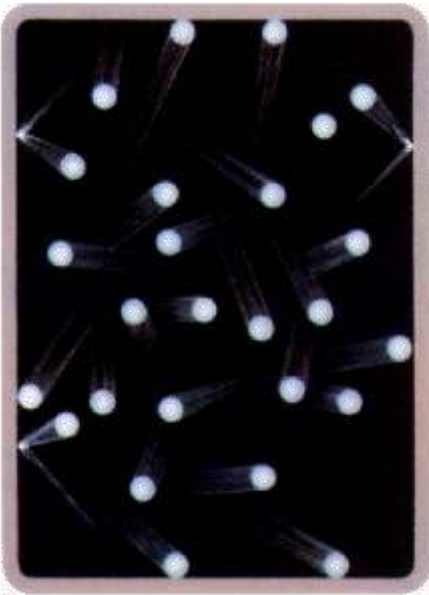
James Clerk Maxwell

Per la prima volta un concetto termodinamico macroscopico, quale la temperatura, viene collegato quantitativamente alla dinamica microscopica delle molecole. I lavori successivi di Boltzmann posero le fondamenta alla termodinamica statistica, con l'analisi microscopica dell'irreversibilità e dell'approccio all'equilibrio.

# Teoria Cinetica dei Gas

- Assunzioni della teoria cinetica dei gas
  - Il volume occupato dalle molecole e' trascurabile rispetto al volume occupato dal gas.
  - Le molecole si muovono velocemente in linea retta
  - Le molecole non si attraggono o respingono
  - Le molecole sono in costante moto casuale. Urtano elasticamente le pareti del recipiente o le altre molecole
  - La Pressione e' dovuta agli urti delle molecole sulle pareti del contenitore

# Distribuzione di Velocita'



- Le molecole hanno una **distribuzione** di velocità, e quindi di energia cinetica
- Maxwell, nel 1859, attaccò il problema di derivare la funzione di distribuzione delle velocità

# Distribuzione delle Velocita'

- Consideriamo un gas di  $N$  particelle.
- Vogliamo conoscere la distribuzione delle velocità molecolari  $F(v_x, v_y, v_z)$
- La funzione  $F(v_x, v_y, v_z)$  fornisce la frazione di particelle con componenti della velocità  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$
- James Clerk Maxwell, nel 1859, ricava  $F(v_x, v_y, v_z)$  con un ragionamento estremamente ingegnoso

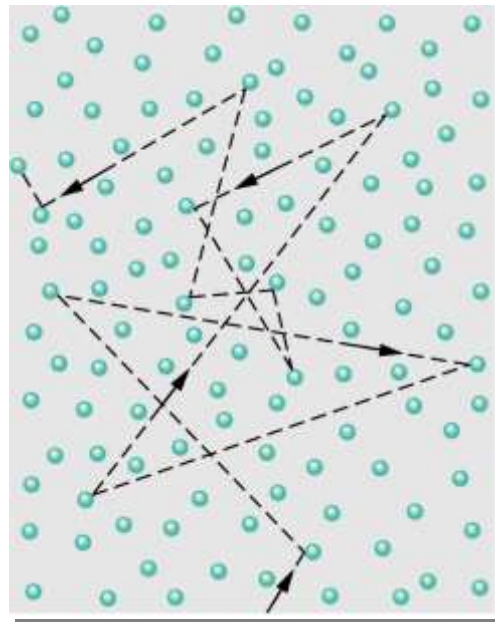


# Derivazione di Maxwell

- Possiamo anche considerare la distribuzione della velocità nella direzione  $x$ , che chiamiamo  $f(v_x)dv_x$
- La frazione di particelle con velocità nella direzione  $x$  compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dv_x$  è  $f(v_x)dv_x$
- OSSERVAZIONE 1: poiché lo spazio è isotropo, non vi è nulla di speciale nella direzione  $x$ , e la stessa funzione  $f()$  deve descrivere la distribuzione di velocità nelle direzioni  $y$  e  $z$

# Derivazione di Maxwell

- OSSERVAZIONE 2: in un gas all'equilibrio, ci aspettiamo che le velocità nelle tre direzioni siano indipendenti  
(in altre parole anche conoscendo due componenti, non è possibile dire nulla sulla terza componente)
- Cosa ci dicono le due precedenti osservazioni sulla forma di  $F(v_x, v_y, v_z)$  ?



# Derivazione di Maxwell

- Consideriamo un mazzo di carte da gioco  $\{1,2,3,\dots,9,10,J,Q,K\}$ , la funzione di distribuzione  $F(\text{seme}, \text{valore})$  e le due distribuzioni  $f(\text{seme})$  e  $g(\text{valore})$ . Notiamo che il seme e il valore sono indipendenti. Ad esempio  $f(\spadesuit) = 1/4$  e  $g(Q) = 1/13$  mentre  $F(\spadesuit, Q) = 1/4 * 1/13 = 1/52 = f(\spadesuit) * g(Q)$
- Dato che seme e valore sono indipendenti, vale

$$F(\text{seme}, \text{valore}) = f(\text{seme})g(\text{valore})$$

# Derivazione di Maxwell

- Poichè abbiamo assunto che  $v_x, v_y$  e  $v_z$  siano indipendenti, questo implica

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

- OSSERVAZIONE 3: non vi è nulla di speciale nelle direzioni  $x, y$  e  $z$ . Usando un nuovo sistema di riferimento  $x', y'$  e  $z'$  la distribuzione della velocità non deve cambiare. La grandezza fisica significativa infatti è il modulo della velocità. In altre parole,  $F$  deve essere una funzione di  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

# Derivazione di Maxwell

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

- Questa equazione è sufficiente per ricavare  $f()$ . Si deve notare infatti come il **prodotto** di funzioni sia uguale ad una funzione della **somma** di variabili
- La funzione  $f(v_x)$  che soddisfa questa equazione è:

$$f(v_x) = A e^{-B v_x^2}$$

E quindi 
$$F = A e^{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

# Distribuzione di Maxwell

- Le costanti  $A$  e  $B$  si ricavano imponendo che la distribuzione

sia normalizzata  $\int F dv_x dv_y dv_z = 1$

- e che l'energia cinetica media sia pari a  $3/2 kT$

$$\int \frac{1}{2} m v^2 F dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2} kT$$

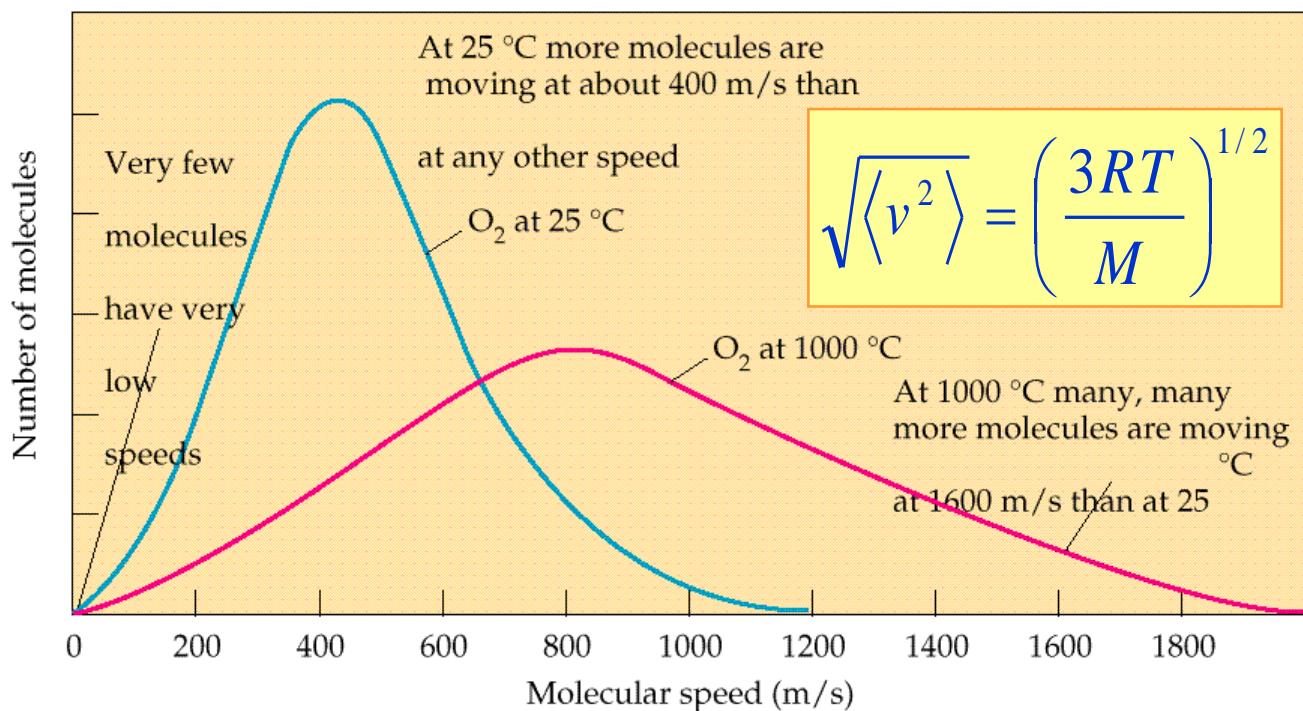
- ottenendo

$$F = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}$$

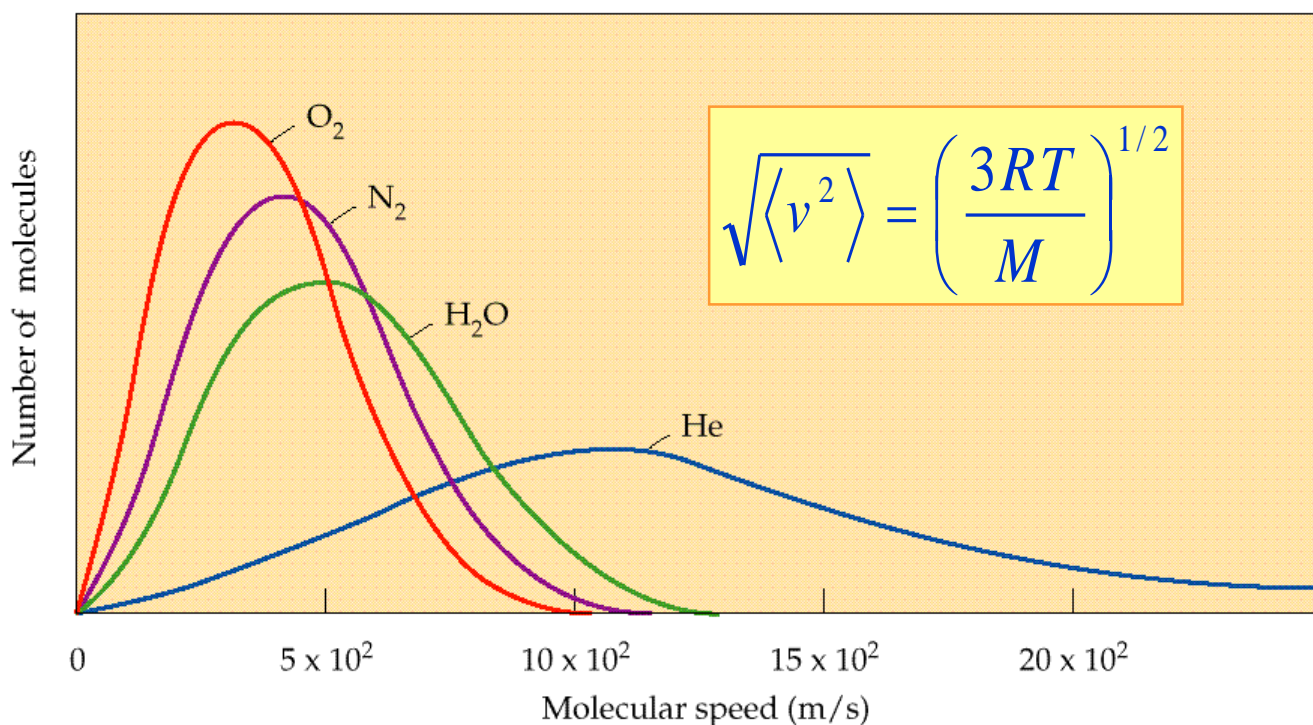
$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J / K$$

# Distribuzione delle Velocità Molecolari

Aumentando la temperatura, il massimo si sposta verso destra



Aumentando la massa, il massimo si sposta verso sinistra



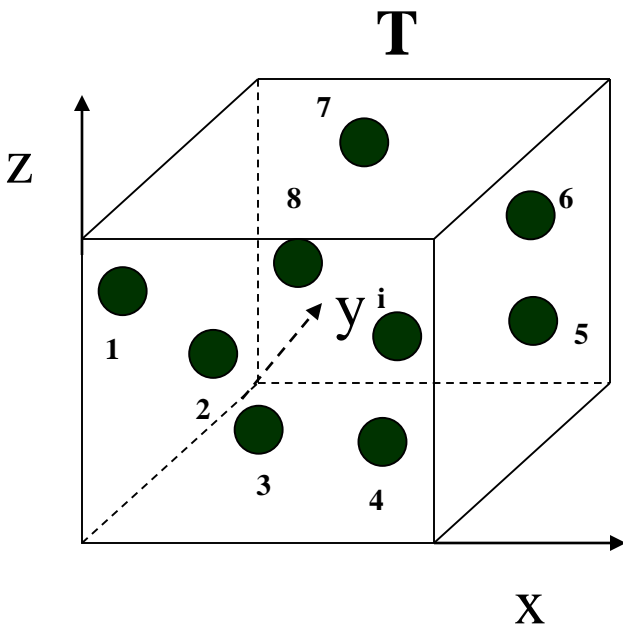
Ricordando che

$$E = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / 2$$

è l'energia totale  $E$  del sistema gas ideale, possiamo riscrivere la distribuzione di Maxwell come

$$F \propto e^{-E/kT}$$

detta distribuzione di Boltzmann



Prendiamo un contenitore con  $N_0$  particelle debolmente interagenti (es. gas ideale, insieme di oscillatori, ....) in equilibrio termodinamico alla temperatura  $T$ .



Ci chiediamo come sono distribuite le energie delle singole particelle.

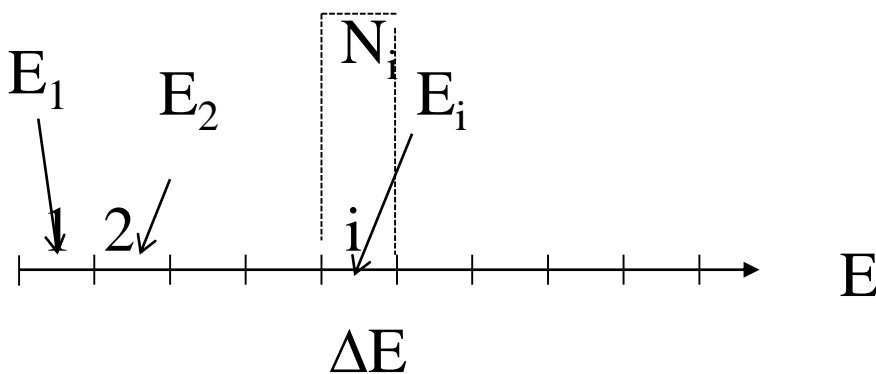
Nei sistemi classici si è sempre supposto vero che le particelle possano avere qualsiasi energia compresa tra zero ed infinito. Siccome le particelle di un sistema normale sono tante

$N_0 \rightarrow N_A$  (numero di Avogadro)  $\rightarrow 10^{23}$

di fatto tutte le energie accessibili possono essere acquisite dalle particelle.

Immaginiamo idealmente (!! ) di misurare tutte le energie delle  $N_0$  particelle.

Dividiamo l'asse delle energie  $E$  assumibili da ogni particella in intervalli uguali piccoli a piacere  $\Delta E$ . Contiamo tutte le volte che una particella ha energia misurata nell'intervallo  $\Delta E$  intorno ad  $E_i$  ed otteniamo il numero  $N_i$ .



Si ottiene che il numero di particelle  $N_i$  che popolano lo stato  $i$ -esimo con energia  $E_i$  vale

$$N_i = B e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$B$  costante,  $k_B$  costante di Boltzmann

$$\sum_{i, \text{stati}} N_i = N_0 = \sum_{i, \text{stati}} B e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$$B = \frac{N_0}{\sum_{i, \text{stati}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

A fine '800 Boltzmann dimostrò teoricamente il discorso fatto fin qui, verificabile sperimentalmente.

Calcoliamo l'energia totale di tutte le particelle del contenitore

$$E_{TOT} = \sum_i E_i N_i = \frac{N_0 \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Se definiamo *energia media* di ogni singola particella

$$\langle E \rangle_{part} = \frac{E_{TOT}}{N_0}$$

Abbiamo

$$\langle E \rangle_{part} = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Se immaginiamo  $N_0$  molto grande ( $\rightarrow$  infinito) possiamo passare al continuo e le sommatorie diventano degli integrali sulle variabili indipendenti

$$\langle E \rangle_{part} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{k_B T}} d(\text{var. indep.})}{\int e^{-\frac{E}{k_B T}} d(\text{var. indep.})}$$

Se consideriamo un oscillatore armonico 1D classico la sua energia vale

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k_{el} x^2$$

Per un gas ideale di oscillatori monodimensionali in equilibrio alla temperatura  $T$  l'energia media di un singolo osc. vale:

$$\langle E \rangle_{osc.} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z}{\int e^{-\frac{E}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

Da cui l'energia media di un oscillatore monodimensionale all'eq. term. alla temperatura  $T$

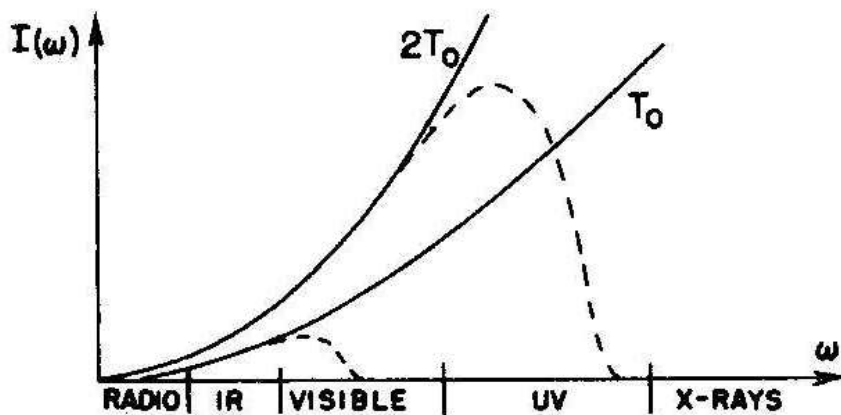
$$\langle E \rangle_{osc.} = k_B T$$

*spettro energetico*  $= I(\nu)d\nu$

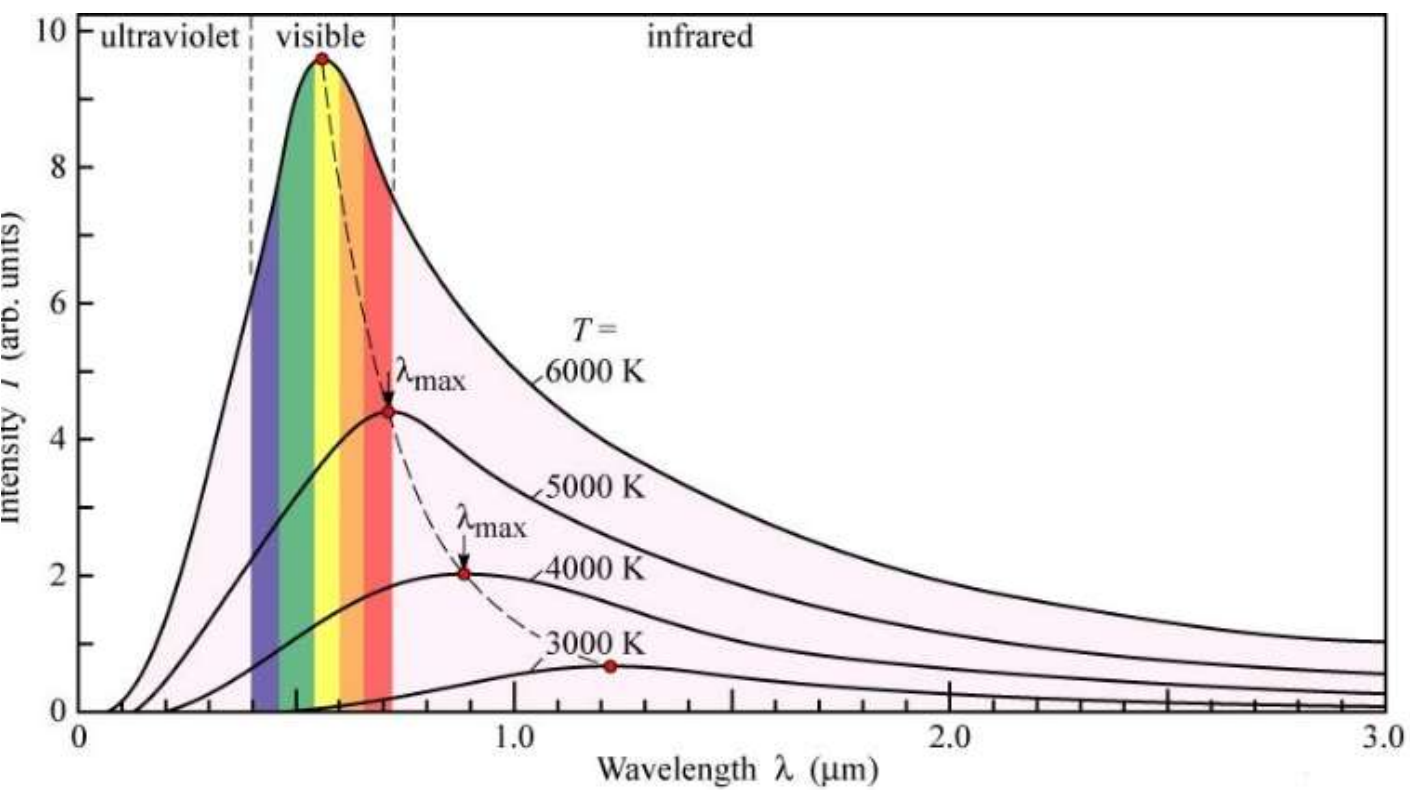
$$I(\nu)d\nu = (k_B T)dN = (k_B T)2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$$I(\nu) = 2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 kT$$

Nella figura è riportato l'andamento della legge (tratto pieno) per due temperature. Esso risulta in disaccordo con i dati sperimentali (le curve tratteggiate a campana).



**Fig. 41-4.** The blackbody intensity distribution at two temperatures, according to classical physics (solid curves). The dashed curves show the actual distribution.



Ipotesi di Plank:

un oscillatore armonico monodimensionale  
che vibra alla frequenza  $\nu$  ha una energia  $E$   
quantizzata

$$E_n = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$h = \text{costante}$$

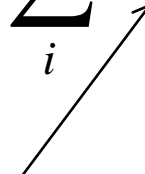
$\overline{N_4}$	$E_4 = 4\hbar\omega$	$P_4 = A \exp(-4\hbar\omega/kT)$
$\overline{N_3}$	$E_3 = 3\hbar\omega$	$P_3 = A \exp(-3\hbar\omega/kT)$
$\overline{N_2}$	$E_2 = 2\hbar\omega$	$P_2 = A \exp(-2\hbar\omega/kT)$
$\overline{N_1}$	$E_1 = \hbar\omega$	$P_1 = A \exp(-\hbar\omega/kT)$
$\overline{N_0}$	$E_0 = 0$	$P_0 = A$

Fig. 41-5. The energy levels of a harmonic oscillator are equally spaced:  
 $E_n = n\hbar\omega$ .

La frazione di oscillatori con  
energia  $E_n$  segue la legge di  
Maxwell-Boltzmann:

$$F(E_n) \propto e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

L'energia media di un oscillatore vale

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n F(E_n) = \sum_n E_n \left( \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \right)$$


termine d normalizzazione della probabilità

La sommatoria può essere riscritta:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n F(E_n) = \frac{-\frac{\partial}{\partial} \left[ \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \right]}{\frac{\partial}{\partial} \frac{1}{kT}} \frac{1}{\left[ \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \right]}$$



Il numeratore è la derivata del denominatore fatta rispetto a  $1/kT$ .

Nel demoninatore riconosciamo la serie geometrica:

$$\begin{aligned}\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-\beta h \nu} = \sum_i \left( e^{-\beta h \nu} \right)^i = \\ &= \sum_i a^i = \frac{1}{1-a} = \frac{1}{1-e^{-\beta h \nu}}\end{aligned}$$

Calcoliamo adesso:

$$\begin{aligned}& - \frac{\partial \left[ \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \right]}{\partial \frac{1}{kT}} \\ & - \frac{\partial \left[ \frac{1}{1-e^{-\beta h \nu}} \right]}{\partial \beta} = + \frac{+ h \nu e^{-\beta h \nu}}{\left[ 1-e^{-\beta h \nu} \right]^2}\end{aligned}$$

Da cui:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Da cui lo spettro energetico del corpo nero:

$$I(\nu) = 2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

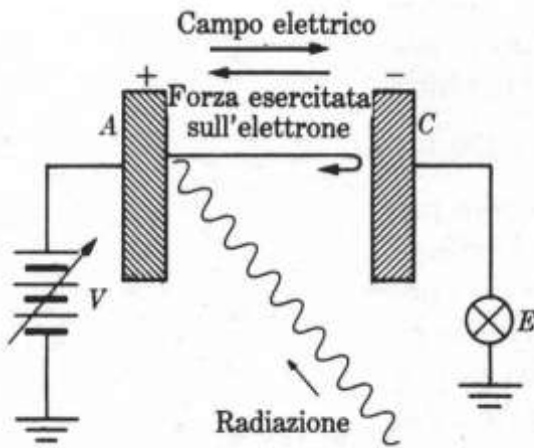
In perfetto accordo con l'esperimento

con  $\frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

ottenuto con un fitting sperimentale.

# Effetto fotoelettrico

(Einstein 1905)



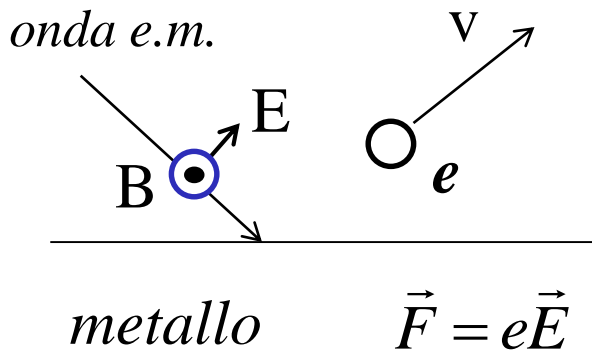
L'effetto fotoelettrico è l'emissione di elettroni da parte di un materiale che assorbe un'onda e.m.

E' una prova della descrizione corpuscolare della radiazione e.m.

I parametri sperimentali dell'esperimento sono:

1. energia cinetica e numero degli elettroni emessi;
2. tempo di emissione;
3. relazione tra emissione e frequenza dell'onda e.m.

## *Da una lettura classica dell'esperimento*



ci aspettiamo i seguenti risultati, che:

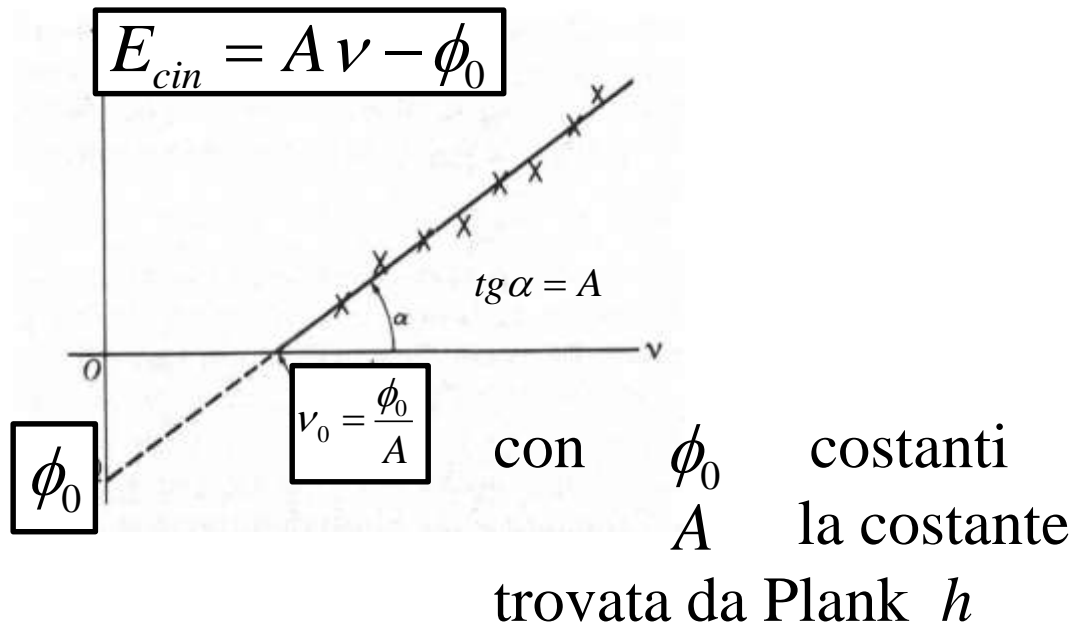
1. energia cinetica degli elettroni cresca con intensità  $I$  dell'onda e.m. ;
2. tempo di emissione decresca al crescere di  $I$ ;
3. l'emissione non dipenda dalla frequenza dell'onda e.m.

Intensità dell'onda e.m.  $I \propto E^2$

Frequenza dell'onda e.m.  $\nu$

Invece i risultati sperimentali sono:

1. l'energia cinetica degli elettroni emessi segue la legge



2. L'emissione dipende da  $\nu$  :  
se  $\nu > \nu_0$  si ha emissione  
se  $\nu < \nu_0$  non si ha emissione

3. Il numero di elettroni emessi segue la legge

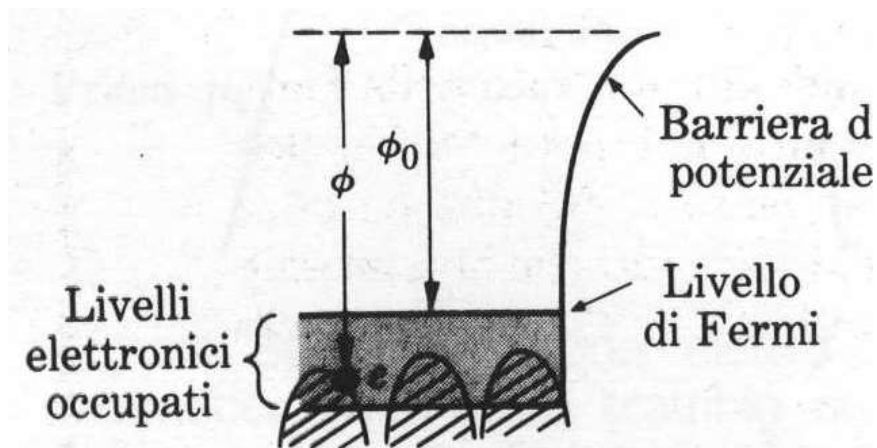
$$N_e \propto I \Rightarrow N_e \approx \frac{I}{h\nu}$$

4. l'emissione è istantanea.

Einstein ipotizzò che la luce fosse costituita da quanti che trasportano una energia  $h\nu$  che urtano con gli elettroni e vengono assorbiti.

Gli elettroni in un metallo sono legati con energia  $\Phi_0$ .

Se assorbono un quanto di energia e.m. (fotone) pari a  $h\nu > \Phi_0$  possono uscire con una certa energia cinetica.



**Figura 30.14** Funzione di lavoro di un metallo.