

Appunti del corso di Struttura della Materia 1

Laurea in Fisica - Università di Ferrara

Scritto e impaginato in L^AT_EX da **Dario Chinelli** nel 2021

aggiornato al 6 aprile 2021

Contents

1	Varie info utili	4
1.1	Formule	4
1.2	Costanti	5
2	Il corpo nero	6
2.1	Teoria classica di corpo nero di Rayleigh e Jeans	7
2.2	Statistica classica di Boltzmann	10
2.3	Ipotesi quantica di Planck e formula di Planck per il corpo nero	12
3	Effetto photoelettrico	17
3.1	Esperimento di Lenard (1900)	17
3.2	Spiegazione dell'effetto photoelettrico di Einstein	19
3.3	Raffigurazione dello spettro elettromagnetico	20
4	Effetto Compton	21
4.1	Esperimento di Compton	21
4.2	Spiegazione di Compton	21
5	Difrazione raggi X	25
6	Fenomeni spiegabili solo con l'esistenza dei fotoni	27
6.1	Produzione raggi X	27
6.2	Produzione di coppie	28
6.3	Annichilazione di coppie	29
7	Cross section	30
8	Onde di Materia	31
8.1	Ipotesi di De Broglie	31
8.2	Esperimento di Davisson e Germer	31
8.3	Principio di complementarietà di Neils Bohr	33
9	Principio di indeterminazione di Heisemberg	34
10	Modelli atomici	39
10.1	Modello di Thomson	39
10.2	Modello di Rutherford	41
10.3	Spettri atomici	43
10.4	Modello di Bohr (1913)	46
10.5	Esperimento di Franck-Hertz	49
10.6	Interpretazione di De Broglie	50
10.7	Modello di Wilson-Sommerfeld: orbita ellittica	51
11	Teoria quanto-mecanica di Shrodinger	55
11.1	Derivazione della TISE	55
11.2	Particella libera	56
11.3	Densità di livelli energetici	59

12 Principio di Esclusione di Pauli	61
13 Meccanica Statistica	64
13.1 Statistica classica di Maxwell Boltzmann	64
13.2 Statistica quantistica di Bose Einstein	68
13.3 Statistica quantistica di Fermi Dirac	70
13.4 Riassunto statistiche	71
14 Approfondimento sulla statistica classica di Maxwell-Boltzmann	72
14.1 Temperatura	72
14.2 La funzione densità degli stati	74
14.3 Descrizione statistica del gas ideale	76
15 Degenerazione statistica	79
15.1 Parametro di degenerazione	79
15.2 Gas di bosoni	80
15.3 Gas di fermioni	82
16 Approfondimento sulla statistica di Fermi-Dirac	84
16.1 Gas di elettroni	85
16.1.1 Cerco l'espressione generale del Livello di Fermi	86
16.1.2 Calcolo dell'energia totale del sistema	87
16.1.3 Calcolo della temperatura di Fermi T_F	87
16.1.4 Calore specifico elettronico	89
17 Calore specifico di un solido cristallino	91
17.1 Modello di Einstein	91
17.2 Modello di Debye	93
17.3 Il calore specifico in un metallo vicino allo zero assoluto	96
18 Catena unidimensionale di atomi (<i>dinamica fotonica</i>)	97
18.1 Fononi	100
19 Applicazione della statistica di Bose-Einstein al Corpo Nero	101
20 Condensazione di Bose-Einstein	102

1 Varie info utili

Riassumo qui molte delle formule dal testo e le costanti utilizzate nei paragrafi successivi.

1.1 Formule

Legge di Wien	$\lambda_{max}T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} * \text{K} = const$
Legge di Stefan-Boltzmann	$R_T = \sigma T^4$
Densità energia Corpo Nero Raylight-Jeans	$\rho_T d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k T d\nu$
Densità energia Corpo Nero Planck	$\rho_T d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$
Relazione tra radianza e radiazione di cavità	$\frac{c}{4} \rho_T(\nu) = R_T(\nu)$
Energia quantizzata	$E = nh\nu$
Energia effetto fotoelettrico	$K_{max} = h\nu - W_0 = eV_0$
Variazione lunghezza d'onda effetto Compton	$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) = \lambda_c(1 - \cos\theta)$
Diffrazione differenza cammino ottico	$\Delta = 2d \sin\theta = n\lambda$
Equazione equil mecc elettrone (Bohr)	$\begin{cases} F_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} = F_{cent} \\ L = mvr = n\hbar \end{cases} \quad (1)$
Energia livelli orbitali (Bohr)	$E = -\frac{1}{8} \frac{me^4}{\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$
Regola di Wilson-Sommerfeld	$\oint P_q dq = n_q h$
Hamiltoniana/Energia oscillatore armonico	$H = E = K + V = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$
Calore specifico Dulong-Petit	$C_V = 3R \quad T \gg 0$
Calore specifico Einstein	$C_V = \frac{3N_A(h\nu)^2}{kT^2} e^{-\beta h\nu} \quad \text{quasi-ovunque}$
Calore specifico Debye	$C_V = \begin{cases} \frac{12}{5}\pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 & \text{contrib. reticolare} \\ \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{T}{T_F}\right) & \text{contrib. elettronico} \end{cases}$

1.2 Costanti

Massa elettrone	$m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ Kg	
Carica elettrone	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ C	
Costante di Stefan-Boltzmann	$\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ W/(m ² K ⁴)	
Costante di Boltzmann	$k_B = k = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K	
Costante dielettrica vuoto	$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m	
Costante di Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js	
Costante di Planck ridotta	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34}$ Js	(2)
Energia minima idrogeno	$\frac{1}{8} \frac{me^4}{\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) = -13.6$ eV	
Numero (costante) di Avogadro	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23}$ mol ⁻¹	
Conversione J - eV	$1\text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19}$ J	
Lunghezza d'onda di Compton	$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.4263 \times 10^{-12}$ m	

2 Il corpo nero

Il corpo nero è un concetto utile per descrivere un oggetto le cui pareti si trovino a temperatura T uniforme e costante, esso emette uno spettro di radiazione continuo che dipende solamente dalla temperatura e non dal materiale di cui è composto. Le cariche elettriche costituenti le pareti si muovono in virtù dell'agitazione termica e così facendo irraggiano onde elettromagnetiche che vanno riempiendo la cavità: in questo modo si trasferisce energia dalle pareti al campo elettromagnetico al suo interno. Tali onde elettromagnetiche a loro volta urtando contro le pareti trasferiscono energia dal campo elettromagnetico alle pareti. Quando si raggiunge l'equilibrio termico tra le onde all'interno e le pareti dell'oggetto si ha che l'energia ricevuta è uguale a quella emessa.

Definiamo

Radianza Spettrale: $R_T(\nu)$ potenza su area, ovvero energia emessa per unità di tempo nell'intervallo di frequenze tra ν e $\nu + d\nu$ da un'area unitaria di superficie ad una certa temperatura T .

Radianza Totale o Radianza: $R_T = \int_0^\infty R_T(\nu)d\nu$ integrale su tutte le frequenze della radianza spettrale, descrive l'energia totale per unità di tempo di un'area unitaria di superficie ad una certa temperatura T . Per descrivere la radiazione di corpo nero Rayleigh e Jeans utilizzarono (anche) le

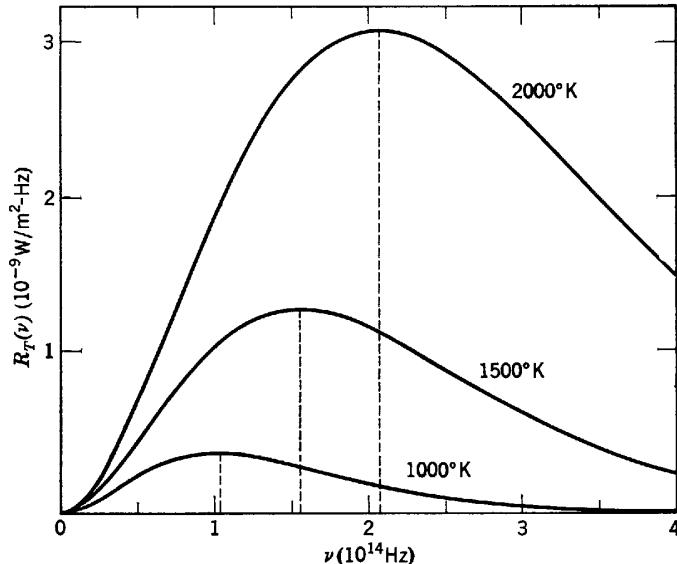


Figure 1-1 The spectral radiance of a blackbody radiator as a function of the frequency of radiation, shown for temperatures of the radiator of 1000°K, 1500°K, and 2000°K. Note that the frequency at which the maximum radiance occurs (dashed line) increases linearly with increasing temperature, and that the total power emitted per square meter of the radiator (area under curve) increases very rapidly with temperature.

Figure 1: Radianza spettrale di corpo nero a tre diverse temperature. Notare come il picco si sposti all'aumentare della temperatura.

seguenti leggi empiriche: la **legge di Stefan-Boltzmann**:

$$R_T = \sigma T^4 \quad (3)$$

che descrive la radianza totale in funzione della temperatura ed in cui compare la

$$\text{costante di Stefan-Boltzmann} \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4} \quad (4)$$

La legge di spostamento di Wien afferma che la frequenza di picco è proporzionale alla temperatura

$$\nu_{max} \propto T$$

ed usando la seguente relazione $\lambda\nu = c$ (5)

$$\lambda_{max}T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

L'oggetto reale più simile al concetto teorico di corpo nero è la cavità di corpo nero, cioè un oggetto cavo con pareti metalliche avente un piccolo buco sulla superficie: la radiazione che esce dal foro è interpretabile come corpo nero, vedi figura. Introduciamo la radiazione di cavità $\rho_T(\nu)$, che è

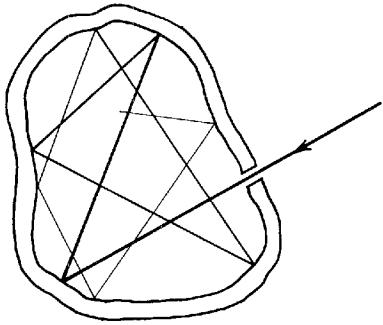


Figure 1-2 A cavity in a body connected by a small hole to the outside. Radiation incident on the hole is completely absorbed after successive reflections on the inner surface of the cavity. The hole absorbs like a blackbody. In the reverse process, in which radiation leaving the hole is built up of contributions emitted from the inner surface, the hole emits like a blackbody.

la densità di energia contenuta in una unità di volume della cavità ad una certa temperatura T , essa è ovviamente proporzionale alla Radianza totale, la cui derivazione è basata su ragionamenti puramente geometrici, in particolare la relazione è data da:

$$\frac{c}{4}\rho_T(\nu) = R_T(\nu) \quad (6)$$

2.1 Teoria classica di corpo nero di Rayleigh e Jeans

A inizio '900 spiegare la forma dello spettro di corpo nero era uno dei problemi più dibattuti. A dare un grande contributo furono Rayleigh e Jeans, che elaborarono la teoria classica di corpo nero, basandosi sulla fisica classica, per modellizzare la forma dello spettro di corpo nero. Quindi si impegnarono nel trovare un modello teorico che potesse spiegare i risultati sperimentali.

Il ragionamento si divide in tre passaggi:

- I. Le onde elettromagnetiche all'interno della cavità sono onde stazionarie?
- II. Come contare il numero di onde stazionarie?
- III. È possibile associare un'energia alle onde elettromagnetiche?

Si consideri una cavità cubica e metallica riscaldata a temperatura T . Essi ragionarono con le frequenze delle onde elettromagnetiche contenute nella cavità. Vediamo in dettaglio i passaggi seguiti da Rayleigh e Jeans.

- I. Prima di tutto occorre dimostrare che tali onde siano stazionarie. Ogni onda può essere scomposta lungo le tre componenti spaziali e studiata indipendentemente. Consideriamo il lato del cubo $x \in (0, a)$. La radiazione elettromagnetica è trasversale, cioè il campo elettrico \vec{E} è perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda, dunque il campo è parallelo alla parete, ma ciò porta all'annullarsi di \vec{E} sulla parete, perciò sui lati del cubo deve esserci ampiezza nulla, e quindi 0 e a sono due nodi. Le onde sono dunque stazionarie.

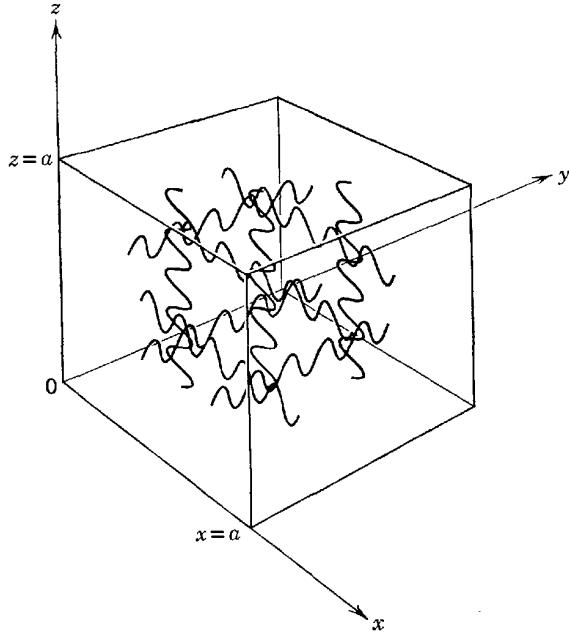


Figure 1-3 A metallic walled cubical cavity filled with electromagnetic radiation, showing three noninterfering components of that radiation bouncing back and forth between the walls and forming standing waves with nodes at each wall.

Figure 2: cubo Corpo Nero

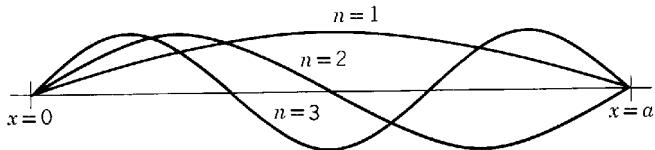


Figure 1-4 The amplitude patterns of standing waves in a one-dimensional cavity with walls at $x = 0$ and $x = a$, for the first three values of the index n .

Figure 3: modi vibrazione

II. Occorre contare il numero di onde, cominciamo dal caso 1-D lungo x

$$E(x, t) = E_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \sin(2\pi\nu t) \quad (7)$$

$$\frac{2x}{\lambda} = 0, 1, 2, 3, \dots = n \in \mathbb{N}$$

Quindi $n = 0$ corrisponde all'estremità, fissa, in $x = 0$ e tutte le possibili onde stazionarie si trovano imponendo $x = a$:

$$\frac{2a}{\lambda} = n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

utilizzando la relazione $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\nu = \frac{cn}{2a} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

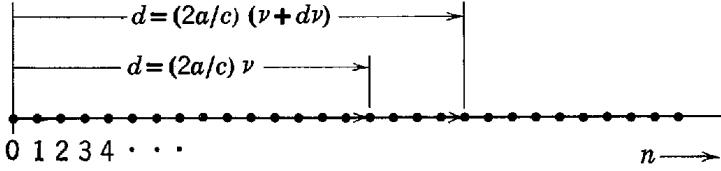


Figure 1-5 The allowed values of the index n , which determines the allowed values of the frequency, in a one-dimensional cavity of length a .

Che sono quindi i valori permessi di frequenza per onde stazionarie.

$$\begin{aligned} d &= \left(\frac{2a}{c}\right)(\nu + d\nu) - d = \left(\frac{2a}{c}\right)\nu \\ N(\nu)d\nu &= 2\left(\frac{2a}{c}\right)d\nu = \frac{4a}{c}d\nu \end{aligned} \quad (9)$$

Nel caso unidimensionale questo è il numero di modi di vibrazione, dove il fattore 2 è dovuto al fatto che ci siano due possibili polarizzazioni S e P .

NB Nel caso 1-D il numero di frequenze possibili non dipende da ν . Passiamo a 3 dimensioni, il valore di n dipenderà ora da tre parametri $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$, da cui dipende anche il numero di frequenze permesse:

$$\begin{aligned} \frac{2a}{\lambda} &= \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \\ \nu &= \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{2a} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \end{aligned} \quad (10)$$

Conto quindi il numero di frequenze dal raggio r al raggio $r + dr$:

$$\begin{aligned} N(\nu)d\nu &= N(r)dr \\ r &= \frac{2a}{c}\nu \end{aligned} \quad (11)$$

ma il numero di punti nel volume dal raggio r al raggio $r + dr$ è proprio il volume stesso, nel conto seguente utilizzo la sostituzione per r appena trovata:

$$\begin{aligned} N(r)dr &= \frac{1}{8}4\pi r^2 dr = \frac{\pi r^2 dr}{2} \\ N(\nu)d\nu &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \end{aligned} \quad (12)$$

che moltiplico x2 perché ho due stati di polarizzazione

$$\Rightarrow N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

ottengo così il numero di frequenze permesse (modi di vibrazione) per le onde elettromagnetiche stazionarie all'interno della cavità di corpo nero, dove $V = a^3$ è il volume della cavità.

NB Nel caso 3-D il numero di frequenze possibili dipende da ν .

- III. Stima dell'energia media di ogni onda stazionaria di frequenza ν . Se ho un sistema di particelle in equilibrio termico, l'energia cinetica media per molecola per grado di libertà è data dalla **legge di equipartizione dell'energia**:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}k_B T \quad (13)$$

costante di Boltzmann $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

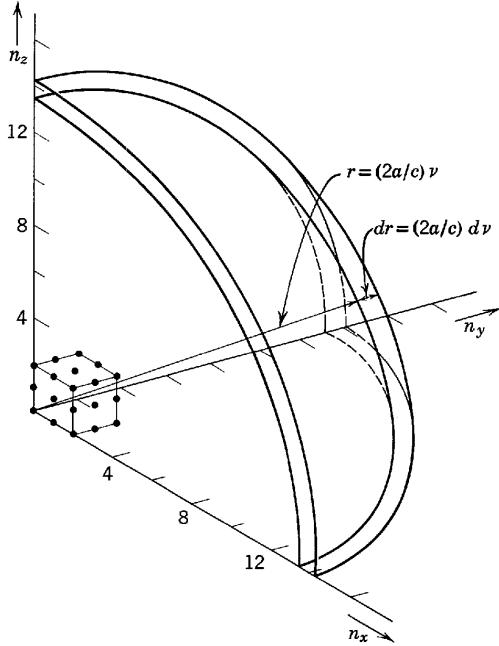


Figure 1-6 The allowed frequencies in a three-dimensional cavity in the form of a cube of edge length a are determined by three indices n_x, n_y, n_z , which can each assume only integral values. For clarity, only a few of the very many points corresponding to sets of these indices are shown.

Figure 4: Numero di punti tra due shell a distanza dr , associati alle frequenze permesse

Considerando le onde come oggetti oscillanti devo tenere in considerazione anche l'energia potenziale, con argomentazioni di fisica classica, trovo l'energia media totale:

$$\bar{\varepsilon} = k_B T \quad (14)$$

Formula classica di Rayleigh Jeans per il corpo nero Moltiplicando il numero di onde stazionarie all'interno della cavità

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

per l'energia media di ogni onda stazionaria

$$k_B T$$

e dividendo per il volume V si ottiene la densità di energia $\rho_T(\nu)$ all'interno della cavità di corpo nero

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3} d\nu \quad (15)$$

La teoria classica di corpo nero è verificata solo per valori piccoli di ν e si discosta rapidamente dai dati sperimentali al crescere della frequenza, vedi figura 5.

2.2 Statistica classica di Boltzmann

Introduciamo la legge statistica classica di Boltzmann (o di Maxwell-Boltzmann) come la probabilità P di trovare una certa entità di un sistema con energia nell'intervallo tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$, data dalla formula

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = C e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (16)$$

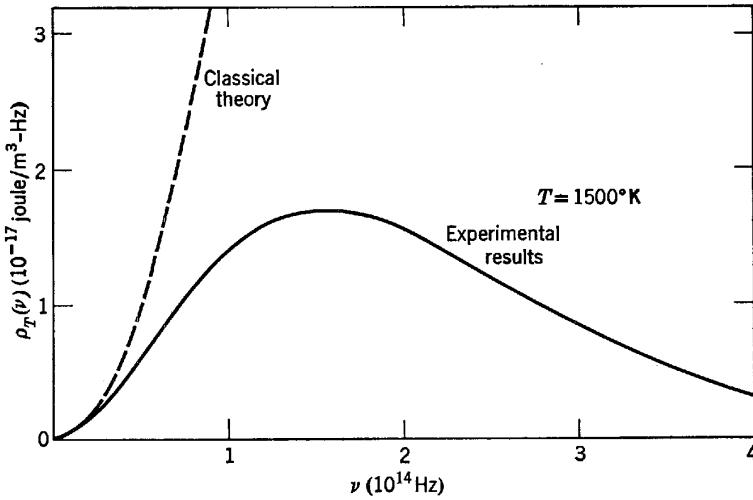


Figure 1-8 The Rayleigh-Jeans prediction (dashed line) compared with the experimental results (solid line) for the energy density of a blackbody cavity, showing the serious discrepancy called the ultraviolet catastrophe.

Figure 5: Catastrofe ultravioletta

Tale formula è valida quando il numero degli stati di energia non dipende da ε , valida quindi ad esempio per l'oscillatore armonico unidimensionale. La costante C si calcola imponendo che l'integrale su tutto lo spettro di energie sia pari a 1:

$$\int_0^\infty P(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon = 1$$

$$C = \frac{1}{k_B T} \quad (17)$$

Per cui si trova la formula che descrive la statistica classica di Boltzmann

$$P(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{k_B T} \quad (18)$$

Applico la statistica di Boltzmann agli elementi del set di onde stazionarie oscillanti nella cavità di corpo nero, quindi l'energia media è data da: a numeratore l'energia ε moltiplicata (pesata) per la probabilità che l'entità abbia quell'energia (integrata su tutti i valori di energia), a denominatore ho la probabilità di trovare l'entità con qualsiasi energia (integrata su tutti i valori di energia), ponendo $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\int_0^\infty \varepsilon P(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty P(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{k_B T} d\varepsilon}{\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{k_B T} d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \beta e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \beta e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon} \\ &= \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon} = -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \left(\int_0^\infty e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon \right) \right] = -\frac{d}{d\beta} \left(\ln \frac{1}{\beta} \right) \\ &= \beta \frac{1}{\beta^2} = \frac{1}{\beta} = k_B T \end{aligned} \quad (19)$$

Ottenendo così l'energia media di ogni onda stazionaria

$$\bar{\varepsilon} = k_B T \quad (20)$$

uguale al valore utilizzato da Rayleigh e Jeans e per cui si ha la catastrofe ultravioletta.

2.3 Ipotesi quantica di Planck e formula di Planck per il corpo nero

Planck ipotizza che l'energia non possa assumere qualsiasi valore ma solo valori discreti

$$\varepsilon = 0, \Delta\varepsilon, 2\Delta\varepsilon, 3\Delta\varepsilon, \dots$$

Allora per misurare l'area del sottografico, e quindi la Radianza totale, non occorrerà più eseguire un integrale ma piuttosto una sommatoria su tutti i "rettangolini" discreti. Analizzando l'andamento

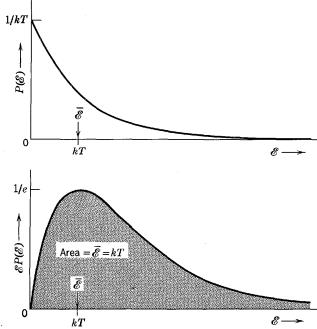
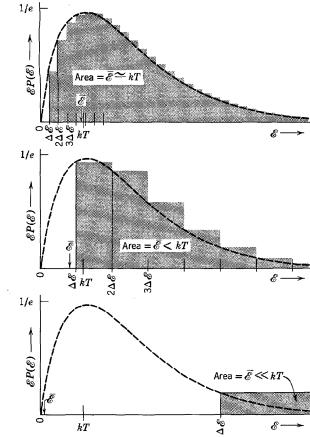


Figure 1-9 Top: A plot of the Boltzmann probability distribution $P(\varepsilon) = e^{-\varepsilon/kT}/kT$. The average value of the energy $\bar{\varepsilon}$ for this distribution is $\bar{\varepsilon} = kT$, which is the classical law of equipartition of energy. To calculate this value of $\bar{\varepsilon}$, we integrate $\varepsilon P(\varepsilon)$ from zero to infinity. This is just the quantity that is being averaged. $\bar{\varepsilon}$, multiplied by the relative probability $P(\varepsilon)$, that the value of ε will be found in a measurement of the energy. Bottom: A plot of $\varepsilon P(\varepsilon)$. The area under this curve gives the value of $\bar{\varepsilon}$.

(a) Ipotesi quantica di Planck



(b) Sommatoria sui rettangolini del sottografico

di $\bar{\varepsilon}$ in funzione di $\Delta\varepsilon$ si trova l'espressione:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} - 1} \quad (21)$$

per cui i limiti di tale espressione sono

$$\begin{aligned} \text{se } \Delta\varepsilon \rightarrow 0 \quad &\Rightarrow \quad \bar{\varepsilon} \sim \frac{2k_B^2 T^2}{2kT + \Delta\varepsilon} \rightarrow k_B T \quad \text{dove } e^x \sim 1 + x + \frac{x^2}{2} \\ \text{se } \Delta\varepsilon = k_B T \quad &\Rightarrow \quad \bar{\varepsilon} = \frac{k_B T}{e - 1} < k_B T \\ \text{se } \Delta\varepsilon \rightarrow \infty \quad &\Rightarrow \quad \bar{\varepsilon} = \lim_{\Delta\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\Delta\varepsilon}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} - 1} = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

Quindi il risultato classico $\bar{\varepsilon} = k_B T$ è utile solo per $\Delta\varepsilon = h\nu \rightarrow 0$ ovvero per frequenze ν piccole. La soluzione si trova se si mettono in correlazione $\Delta\varepsilon \propto \nu$ quindi scrivendo $\Delta\varepsilon = h\nu$ dove $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ è la Costante di Planck. La quantizzazione dell'energia, quindi i valori possibili

dell'energia, si scrive come $nh\nu$ con $n = 0, 1, 2, \dots$. L'espressione della probabilità $P(\varepsilon)$ è la legge statistica classica di Boltzmann in cui si sostituisce la relazione dell'energia ε di Planck

$$\begin{aligned} P(\varepsilon) &= \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{k_B T} \quad \varepsilon = nh\nu \\ \bar{\varepsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon P(\varepsilon)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(\varepsilon)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{k_B T} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} \\ &= k_B T \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} \quad \alpha = \frac{h\nu}{k_B T} \end{aligned} \quad (23)$$

si procede nel calcolo come nel caso classico, introducendo la seguente catena di uguaglianze

$$-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{-\alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{-\sum_0^{\infty} \alpha \frac{d}{d\alpha} e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{\sum_0^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}} \quad (24)$$

sostituendo si ottiene

$$\bar{\varepsilon} = k_B T \left(-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} \right) = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} \quad (25)$$

utilizziamo ora la serie geometrica per eseguire la derivata

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = 1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + \dots = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\alpha}} \quad (26)$$

e si scrive il risultato come

$$\bar{\varepsilon} = -h\nu \left[-\frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} \right] = \frac{h\nu}{e^{\alpha}-1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1} \quad (27)$$

quindi l'espressione finale dell'**energia media delle onde nella cavità** è

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1} \quad (28)$$

Per ottenere l'espressione della radiazione di cavità moltiplico il numero di modi di vibrazione possibili per un'onda stazionaria all'interno della cavità

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

per l'espressione dell'energia media di ogni onda stazionaria nella nuova ipotesi di Planck, ottengo quindi

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1} d\nu \quad (29)$$

anche detta **Formula di Planck per il corpo nero (1900)**, tale formula è in perfetto accordo con i dati sperimentali. Questo risultato da inizio alla fisica moderna, introducendo il concetto di energia quantizzata inizia quindi la meccanica quantistica. Cerchiamo ora un'espressione analoga in funzione di λ

$$\rho_T(\lambda)d\lambda = -\rho_T(\nu)d\nu$$

considero che

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow d\nu = -\left(\frac{c}{\lambda^2}\right)d\lambda \Rightarrow \frac{d\nu}{d\lambda} = -\left(\frac{c}{\lambda^2}\right)$$

quindi sostituendo in questo modo

$$\rho_T(\lambda) = -\rho_T(\nu) \frac{d\nu}{d\lambda} = -\rho_T(\nu) \frac{c}{\lambda^2}$$

si ottiene l'espressione cercata

$$-\rho_T(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (30)$$

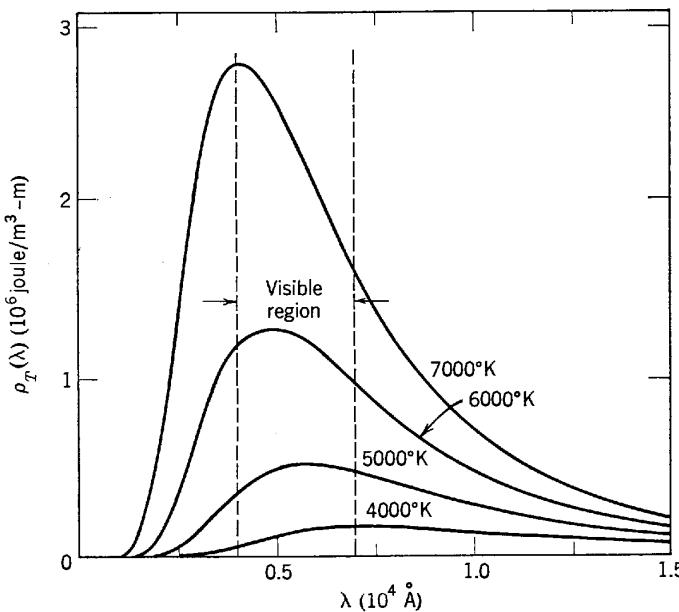


Figure 1-12 Planck's energy density of blackbody radiation at various temperatures as a function of wavelength. Note that the wavelength at which the curve is a maximum decreases as the temperature increases.

Figure 6: Vari spettri di corpo nero

Postulato di Planck: *ogni entità fisica con un grado di libertà la cui "coordinata" è una funzione sinusoidale del tempo può avere solo energia totale E tale che sia soddisfatta la relazione $\varepsilon = nh\nu$ con $n = 0, 1, 2, \dots$ naturale.*

Il postulato di Planck si estende quindi a tutte le entità fisiche modellizzabili come oscillatori armonici semplici.

Derivazione della legge di Stefan-Boltzmann Come si arriva alla formula di Stefan-Boltzmann partendo dalla formula di Planck per il corpo nero? Ricordo che esiste le relazioni

$$\frac{c}{4}\rho_T(\nu) = R_T(\nu) \quad e \quad R_T = \int_0^\infty R_T(\nu)d\nu$$

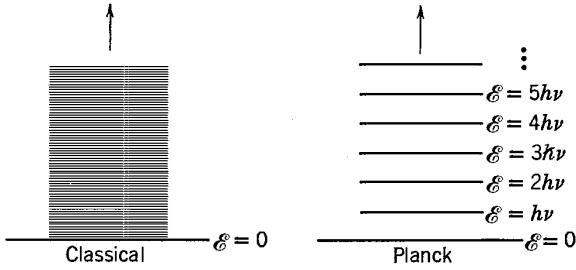


Figure 1-14 *Left:* The allowed energies in a classical system, oscillating sinusoidally with frequency ν , are continuously distributed. *Right:* The allowed energies according to Planck's postulate are discretely distributed since they can only assume the values $n\hbar\nu$. We say that the energy is quantized, n being the quantum number of an allowed quantum state.

Figure 7: Confronto grafico tra la trattazione classica e quella quantizzata proposta da Planck

quindi

$$\begin{aligned} \rho_T(\nu)d\nu &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ R_T &= \int_0^\infty \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{dove } x = \frac{h\nu}{k_B T} \end{aligned} \quad (31)$$

calcolo l'integrale noto

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (32)$$

da cui ottengo il risultato finale

$$R_T = \sigma T^4 \quad (33)$$

in cui compare la costante di Stefan Boltzmann

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \simeq 5.676 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4 \quad (34)$$

Esercizio Si consideri una massa puntiforme $m = 0.01 \text{ kg}$ appesa ad un filo di lunghezza $l = 0.1 \text{ m}$ e sia $\theta = 0.1 \text{ rad}$ l'angolo massimo di oscillazione. L'energia di questo pendolo appare continua o quantizzata?

Soluzione: utilizzando risultati di fisica classica, calcolo la frequenza di questo pendolo

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{9.81 \text{ m/s}^2}{0.1 \text{ m}}} = 1.6 \text{ Hz} \quad (35)$$

e calcolo l'energia potenziale del pendolo

$$mgh = mgl(1 - \cos \theta) = 0.01 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 \cdot 0.1 \text{ m} \cdot (1 - \cos \theta) = 5 \times 10^{-5} \text{ J} \quad (36)$$

Il quanto di energia che posso associare a questo pendolo

$$\Delta E = h\nu = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot 1.6 \text{ Hz} = 10^{-33} \text{ J} \quad (37)$$

nell'ipotesi che l'energia del pendolo sia quantizzata. Ottengo un numero molto piccolo rispetto all'energia complessiva del pendolo, per cui il rapporto

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \times 10^{-29} \quad (38)$$

Possiamo renderci conto della quantizzazione solo quando il quanto ΔE e l'energia E sono grandezze confrontabili. Da cui si vede come la fisica classica offra un'ottima approssimazione per lo studio di problemi di questo tipo.

3 Effetto photoelettrico

L'effetto photoelettrico è uno dei possibili processi di interazione tra radiazione elettromagnetica e materia, come anche l'effetto Compton. La radiazione elettromagnetica non si manifesta solo nella natura ondulatoria ma anche nella natura particellare, l'effetto photoelettrico si spiega grazie all'interpretazione particellare.

Eperimenti di Hertz Nel 1887 Hertz, studiando la scarica dei conduttori elettrizzati stimolata da una scintilla elettrica nelle vicinanze, si accorse che tale fenomeno è più intenso se gli elettrodi vengono illuminati con luce ultravioletta.

3.1 Eperimento di Lenard (1900)

La scoperta dell'effetto photoelettrico viene attribuita a Lenard. Scopre che il motivo dell'osservazione di Hertz è che degli elettroni vengono emessi dal catodo (elettrodo negativo) quando si fa incidere su di esso della radiazione elettromagnetica, in particolare gli esperimenti erano fatti con luce visibile e ultravioletta.

Apparato sperimentale: Consiste in un tubo di vetro sotto vuoto che contiene due elettrodi a cui viene applicata una differenza di potenziale. Della luce ultravioletta viene fatta incidere su un elettrodo (negativo) da cui fuoriescono elettroni (photoelettroni) attirati verso l'elettrodo positivo a causa della d.d.p.. L'emissione di elettroni viene rilevata come una corrente misurata con un amperometro. Vedi figura 8 per un'illustrazione grafica dell'apparato.

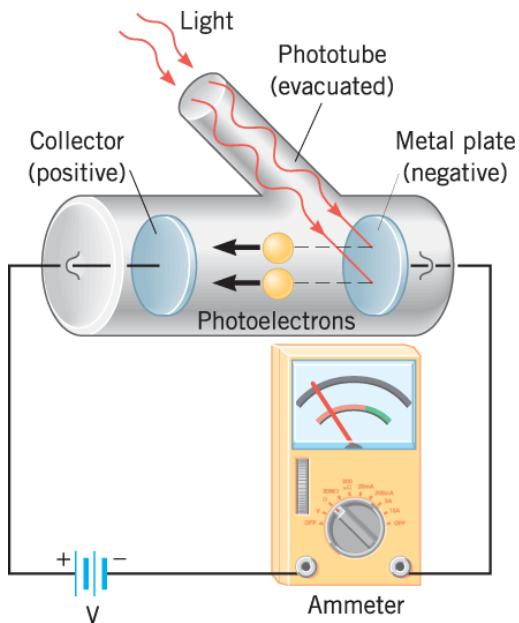


Figure 8: Schema dell'esperimento di Lenard del 1900

Risultati sperimentali il primo risultato sperimentale è la corrente misurata in funzione del potenziale applicato (vedi grafico a sinistra in figura 9). Fissata l'intensità della luce incidente al valore I_a , quando il potenziale che applico è elevato la corrente raggiunge un livello di saturazione,

riesco a raccogliere quindi tutti i fotoelettroni uscenti dal catodo. Se porto a zero il potenziale la corrente non si annulla e nemmeno se applico un potenziale negativo. Significa che i fotoelettroni emessi hanno una certa energia cinetica e anche invertendo la polarità dei due elettrodi, pur venendo in parte respinti, sono ancora in grado di raggiungere il catodo. La *fotocorrente* arriva a zero quando il potenziale applicato raggiunge il valore detto *potenziale di stop* V_0 .

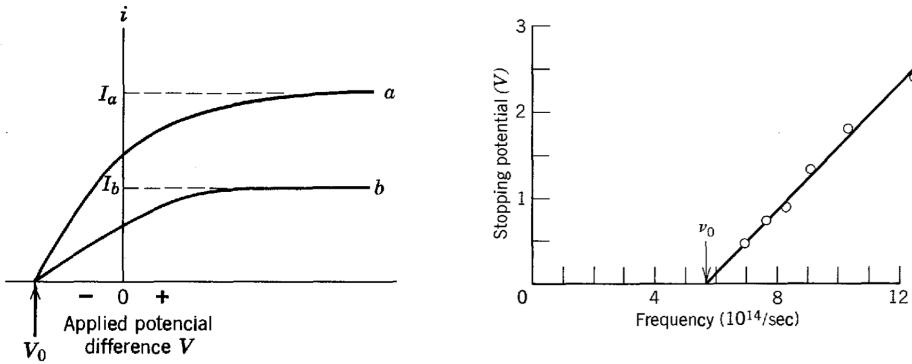


Figure 9: Risultati esperimento

L'energia cinetica massima dei fotoelettroni emessi dall'elettrodo è

$$K_{max} = eV_0 \quad (39)$$

Se considero una luce incidente con un'intensità massima I_b (vedi grafico a sinistra in figura 9), che si riferisce ad un'intensità minore rispetto alla precedente I_a , trovo un livello di saturazione minore rispetto al caso precedente ma vedo che il valore V_0 non cambia: l'energia cinetica massima degli elettroni non cambia, risulta essere indipendente dall'intensità della luce. Il secondo risultato sperimentale trovato (grazie al contributo di Millican, vedi grafico a destra in figura 9) è che se plotto il potenziale di stop in funzione della frequenza della radiazione incidente trovo una relazione lineare, ma al di sotto di un certo valore di frequenza ν_0 , che prende il nome di *frequenza di cutoff*, non osservo più l'effetto fotoelettrico: ovvero non osservo più l'emissione di elettroni dall'elettrodo colpito dalla radiazione. La fisica classica, con la teoria ondulatoria della luce, non è in grado di spiegare tre aspetti fondamentali di questo fenomeno:

- I Poiché l'intensità della luce è proporzionale all'ampiezza del vettore campo elettrico al quadrato, il campo elettrico \vec{E} dovrebbe aumentare all'aumentare dell'intensità della luce. La forza applicata all'elettrone dovrebbe essere proporzionale al vettore campo elettrico e con esso l'energia cinetica degli elettroni dovrebbe aumentare, ma questo non accade: non si vede una dipendenza dell'energia cinetica dell'elettrone dall'intensità della luce incidente.
- II Esiste una frequenza di cutoff, e non si spiega il perché. Per la teoria ondulatoria se la luce è abbastanza intensa e fornisce abbastanza energia l'effetto fotoelettrico dovrebbe verificarsi per qualsiasi frequenza, ma non è così.
- III Considerando una luce incidente molto debole, l'elettrone dovrebbe aver bisogno di un certo tempo per accumulare sufficiente energia per essere emesso, dovrebbe esserci un tempo misurabile in cui questo avviene. Eppure non si misura nessun ritardo fra il momento in cui la luce incide sull'elettrodo e l'emissione dell'elettrone, l'esperimento sembra suggerire che il fenomeno avvenga istantaneamente.

3.2 Spiegazione dell'effetto fotoelettrico di Einstein

La radiazione elettromagnetica è costituita da un insieme di pacchetti di energia: i *fotoni*, denominati così dal chimico Lewis, di energia espressa da

$$E = h\nu \quad (40)$$

dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione.

Che differenza c'è rispetto a Planck? Planck aveva applicato la quantizzazione dell'energia agli elettroni accelerati sulle pareti di cavità, poi pensava che la radiazione si propagasse come onde di energia quantizzata, ma onde. Einstein propone che l'energia che si irradia venga scambiata in pacchetti di quantità $h\nu$ che rimangono tali anche successivamente allo scambio. (Se pensiamo al corpo nero: scambiata tra pareti e onde nella cavità). Egli non contesta che la luce possa essere descritta in termini ondulatori, sottolinea però la natura corpuscolare della radiazione in fenomeni in cui la radiazione viene emessa e assorbita.

$$\begin{aligned} Planck &\Rightarrow \text{onde di energia quantizzata} \\ Einstein &\Rightarrow \text{pacchetti di energia quantizzata} \end{aligned} \quad (41)$$

L'effetto fotoelettrico per Einstein consiste nel completo assorbimento di un fotone da parte di un elettrone del catodo, che viene appunto fotoemesso. La spiegazione matematica è la seguente

$$K = h\nu - W \quad (42)$$

dove l'energia cinetica dell'elettrone emesso K equivale alla differenza fra l'energia del fotone $h\nu$ completamente assorbito e una quantità W che è il lavoro richiesto per strappare l'elettrone dal metallo. L'energia cinetica massima è descritta dalla legge di Einstein per l'effetto fotoelettrico

$$K_{max} = h\nu - W_0 \quad (43)$$

Dove W_0 prende il nome di *funzione lavoro* ed è una caratteristica del metallo utilizzato e corrisponde all'energia minima dell'elettrone per uscire dal catodo.

Potenziale di stop Dalla formula di Einstein si ricava il potenziale di stop:

$$\begin{aligned} K_{max} &= eV_0 = h\nu - W_0 \\ V_0 &= \frac{h\nu}{e} - \frac{W_0}{e} \end{aligned} \quad (44)$$

quindi permette di comprendere meglio la relazione lineare tra il potenziale di stop e la frequenza, vista in figura 9. La pendenza di tale curva è $\frac{h}{e}$ e l'intercetta all'asse delle ordinate è $\frac{W_0}{e}$; da questo studio è anche possibile ricavare la costante di Planck, come fece Millican trovando un valore molto vicino a quello che oggi riteniamo esatto.

L'interpretazione di Einstein ci mette nella condizione di poter rispondere ai quesiti posti in precedenza dalla fisica classica:

I " K_{max} non dipende dall'intensità della luce"

Raddoppiare l'intensità della luce incidente, mantenendo la stessa frequenza, significa raddoppiare il numero di fotoni, ma il valore dell'energia di ogni fotone $h\nu$ rimane invariato e, appunto, K_{max} non dipende dall'intensità della luce.

II "Esistenza della frequenza di cutoff"

Se $K_{max} = 0 \Rightarrow h\nu_0 = W_0$ viene strappato un elettrone ma senza energia cinetica ed è quindi il limite per il verificarsi dell'effetto fotoelettrico, ν_0 è la frequenza di cutoff.

III "Non c'è un tempo di interazione"

L'energia è fornita in pacchetti concentrati di energia e quindi quando un fotone viene assorbito è assorbito tutto in una volta ed immediatamente si ha l'emissione di un elettrone.

NB: l'effetto fotoelettrico, quindi un completo assorbimento del fotone incidente, può avvenire anche con fotoni di più alta energia del visibile (e.g. raggi X), che però andrà ad estrarre gli elettroni più legati al nucleo.

3.3 Raffigurazione dello spettro elettromagnetico

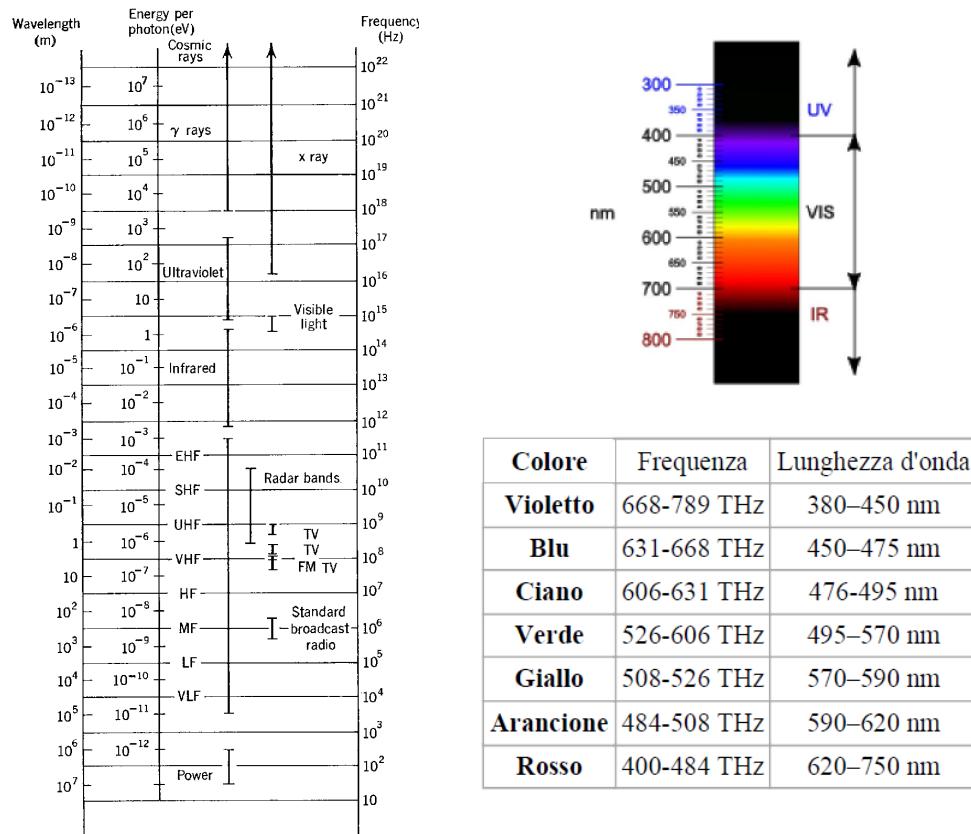


Figure 10: Spettro elettromagnetico

4 Effetto Compton

L'effetto Compton è, come l'effetto fotoelettrico, un fenomeno di interazione tra radiazione e materia, si tratta però di fotoni molto più energetici come i fotoni X. È chiamato processo di scattering (o diffusione) poiché viene interpretato come un urto anelastico tra il fotone e l'elettrone, per cui nell'interazione non vi è assorbimento del fotone ma la sua diffusione, differenza fondamentale dall'effetto fotoelettrico.

4.1 Esperimento di Compton

Nell'esperimento di Compton del 1922, viene utilizzato un fascio monocromatico di **fotoni X**, con una lunghezza d'onda $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$, incidente su un target di **carbonio**, in seguito a questa interazione si osserva la diffusione della radiazione X su tutto l'angolo solido. Nell'apparato sperimentale, schematizzato in figura 11, vengono posti dei collimatori del fascio oltre i quali vi è l'apparato che consente di eseguire la misura: **uno spettrometro di Bragg** costituito da un cristallo e un detector.

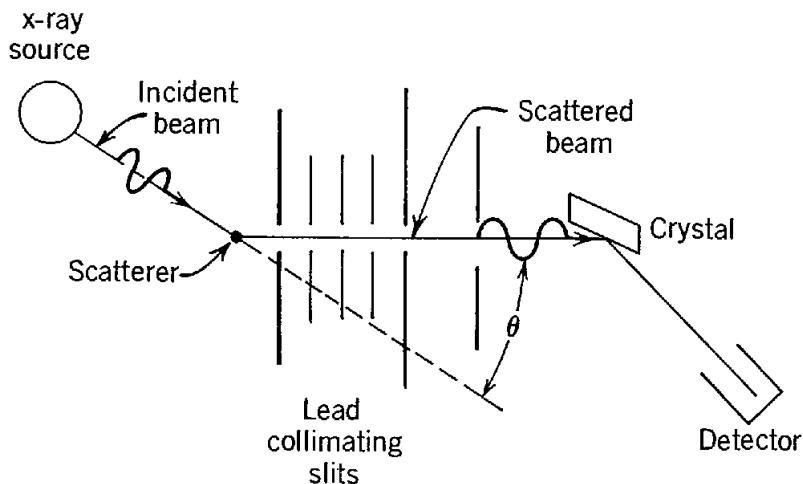


Figure 11: Setup sperimentale dell'esperimento di Compton

Risultati ottenuti Compton misura l'intensità della radiazione diffusa in funzione della lunghezza d'onda a diversi angoli di diffusione θ , vedi figura 12. Quando $\theta = 0$ si vede un picco d'intensità in corrispondenza della lunghezza d'onda fascio incidente. Se aumenta l'angolo θ di fianco al primo picco ne compare un secondo ad una lunghezza d'onda maggiore rispetto al primo, aumentando sempre di più l'angolo i due picchi si distinguono sempre meglio, vedi figura 12. La presenza di questo secondo picco non è spiegabile con la fisica classica, solo il primo picco lo è, ovvero: gli elettroni del target irraggiati vibrano ed essendo cariche oscillanti emettono una radiazione *simile* alla radiazione incidente.

4.2 Spiegazione di Compton

La spiegazione data da Compton (e Debye) è di assumere che il fascio irraggiante X fosse composto da fotoni, quindi particelle, e che avvenisse un *urto* tra un fotone e un elettrone *libero* all'interno

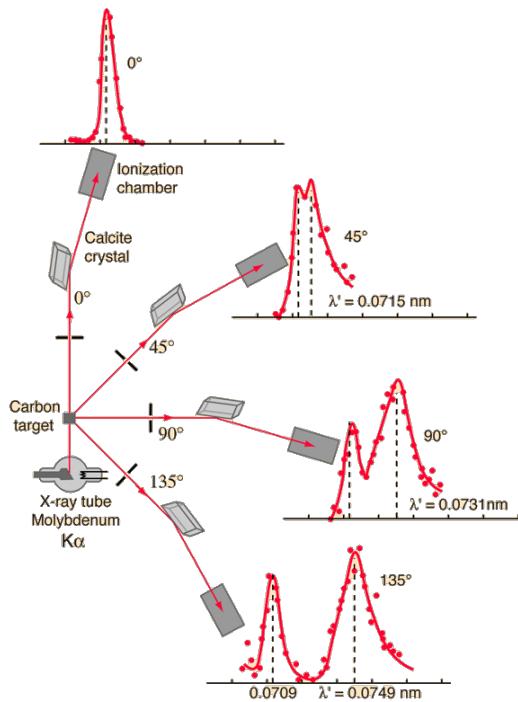


Figure 12: Risultati di Compton sulla misura dell'intensità della radiazione diffusa in funzione della lunghezza d'onda λ a diversi angoli θ

del target. Quindi l'energia del fotone incidente E iniziale verrà trasferita in parte all'elettrone, in seguito a ciò il fotone avrà energia minore e quindi lunghezza d'onda maggiore. Nell'effetto Compton i fotoni non sono quindi assorbiti ma *scatterati* e tali fotoni costituiranno il secondo picco rilevato nell'esperimento. Definisco l'elettrone come *libero* poiché il rapporto tra l'energia del fotone incidente e quella di estrazione dell'elettrone è molto grande, di conseguenza posso applicare alcune approssimazioni.

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{energia di una particella relativistica con massa} \\ E = h\nu \quad \text{energia del fotone, che ha massa nulla} \quad (45)$$

$$E^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2 \quad \text{per il fotone il secondo termine è zero} \\ p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{quantità di moto del fotone} \quad \text{dove uso } \lambda\nu = c$$

Studiamo il processo di interazione uguagliando il momento totale e l'energia totale prima e dopo l'interazione. In riferimento alla figura 13: indico con E_0, p_0 l'energia e il momento del fotone incidente e con λ la sua lunghezza d'onda, considero l'elettone inizialmente fermo; dopo la collisione indico con E_1, p_1 l'energia e il momento del fotone diffuso e con λ' la sua lunghezza d'onda; indico con K, p l'energia ed il momento dell'elettrone dopo l'urto; indico con θ l'angolo di diffusione del fotone e con ϕ l'angolo di diffusione dell'elettrone. Considerare inoltre che, al contrario del fotone, l'elettrone ha massa e quindi ha energia a riposo non nulla pari a $m_{0,e}c^2$.

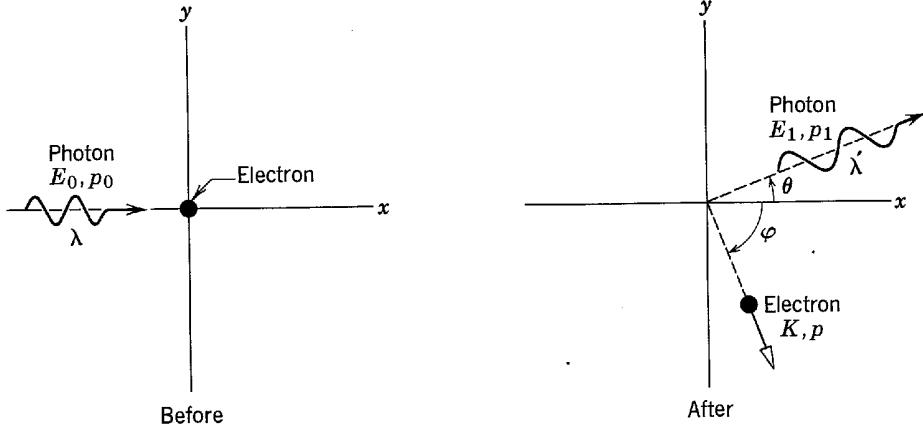


Figure 13: Effetto Compton. Un fotone di lunghezza d'onda λ incide su un elettrone a riposo. Nella collisione il fotone è scatterato di un angolo θ con lunghezza d'onda maggiore λ' , mentre l'elettrone si allontana con angolo φ

Conti esplicativi Applichiamo la conservazione del momento angolare

$$\begin{aligned} \text{lungo } x & \quad p_0 = p_1 \cos \theta + p \cos \varphi \\ \text{lungo } y & \quad p_1 \sin \theta = p \sin \varphi \\ (p_0 - p_1 \cos \theta)^2 &= p^2 \cos^2 \varphi \\ p_1^2 \sin^2 \theta &= p^2 \sin^2 \varphi \end{aligned} \tag{46}$$

$$\text{ottengo} \quad p_0^2 + p_1^2 = 2p_0 p_1 \cos \theta = p^2$$

Applichiamo la conservazione dell'energia

$$\begin{aligned} E_0 + m_{0,e}c^2 &= E_1 + K + m_{0,e}c^2 \\ E_0 - E_1 &= K \end{aligned} \tag{47}$$

$$\begin{aligned} \text{utilizzando} \quad p &= \frac{E}{c} \\ \text{ottengo} \quad c(p_0 - p_1) &= K \end{aligned}$$

Dalla relazione di mass-shell relativistica applicata all'elettrone ottengo

$$\begin{aligned} E^2 &= c^2 p^2 + (m_{0,e}c^2)^2 \\ (K + m_{0,e}c^2)^2 &= c^2 p^2 + (m_{0,e}c^2)^2 \\ K^2 + 2Km_{0,e}c^2 &= c^2 p^2 \\ \frac{K^2}{c^2} + 2Km_{0,e} &= p^2 \end{aligned} \tag{48}$$

In quest'ultima relazione sostituisco ora p e K dai risultati ottenuti in precedenza e trovo

$$\begin{aligned}(p_0 - p_1)^2 + 2m_{0,e}c(p_0 - p_1) &= p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1 \cos \theta \\ m_{0,e}c(p_0 - p_1) &= p_0p_1(1 - \cos \theta) \\ \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_1} &= \frac{1}{m_{0,e}c}(1 - \cos \theta)\end{aligned}\tag{49}$$

Moltiplicando per la costante di Planck h ed utilizzando la formula $c = \lambda\nu$ si ottiene

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta) \\ \lambda_c &= \frac{h}{m_{0,e}c} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m} = 0.000\,024\,3 \text{ nm} = 2.43 \text{ pm} = 0.0243 \text{ \AA}\end{aligned}\tag{50}$$

$\Delta\lambda$ definisce la distanza tra i due picchi visti nel grafico 12 nei risultati dell'esperimento di Compton, inoltre la costante λ_c è detta *lunghezza d'onda di Compton*.

Quindi lo shift di Compton dipende solo da θ , per cui il valore minimo $\Delta\lambda = 0$ si ha per $\theta = 0$ ed il valore massimo $\Delta\lambda = \frac{2h}{m_{0,e}c}$ per $\theta = \pi$ per il quale si dice processo di *back-scattering*.

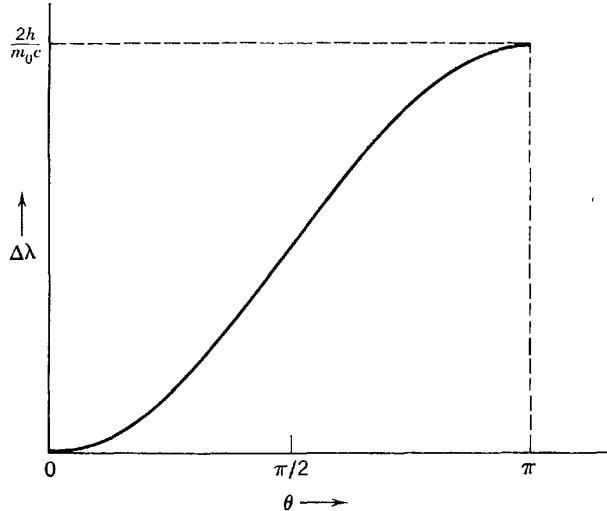


Figure 2-8 Compton's result $\Delta\lambda = (h/m_0c)(1 - \cos \theta)$.

Figure 14: Andamento di $\Delta\lambda$ in funzione dell'angolo θ

NB: Nell'esperimento di Compton ho due processi di interazione fra radiazione e materia: alcuni fotoni sono diffusi da elettroni che considero liberi e che vengono poi espulsi dal materiale, altri fotoni vengono diffusi da elettroni che rimangono legati al nucleo per cui non vi è una variazione della lunghezza d'onda dei fotoni, questo secondo processo prende il nome di scattering di Rayleigh (o scattering di Thompson).

Inoltre se la radiazione incidente fosse nel visibile o nelle onde radio, la lunghezza d'onda sarebbe talmente grande rispetto allo shift che non si potrebbe osservare tale fenomeno.

E per ultimo notiamo che questo esperimento permette di verificare entrambe le nature della luce: nell'interazione con il target la luce si comporta come particella scatterando, nell'interazione con il cristallo si comporta come onda diffrangendo.

5 Diffrazione raggi X

Nel 1913 Bragg scoprì che i solidi cristallini producono pattern molto particolari nella diffrazione di raggi X. Scoprì infatti che i cristalli, a determinate lunghezze d'onda, producono picchi di intensità di radiazione diffusa ad angoli ben precisi.

Cos'è un *reticolo cristallino*? Si consideri ad esempio un pezzo di ferro, gli atomi che lo compongono sono localizzati nello spazio in una struttura ordinata, esso possiede un *ordine cristallino*. È come avere una matrice di atomi, posti in posizioni ben precise e ripetute "infinitamente", semplificando la trattazione, consideriamo celle di forma cubica.

Irraggiamento di un cristallo Per angoli ben precisi si osservano picchi della radiazione, dovuti all'interferenza costruttiva di due onde *riflesse* da due diversi piani atomici della struttura cristallina. Questo concetto venne spiegato da Max Von Laue. Pensando ad un reticolo di diffrazione: ogni fenditura è sorgente di onde, allo stesso modo ogni atomo si comporta come una sorgente d'onde e si verifica l'interferenza costruttiva.

Figure 6.1

A Bragg reflection from a particular family of lattice planes, separated by a distance d . Incident and reflected rays are shown for the two neighboring planes. The path difference is $2d \sin \theta$.

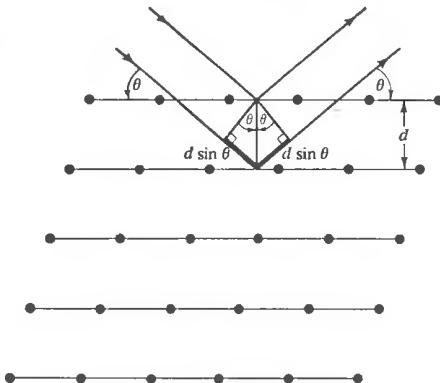


Figure 15: Diagramma dei piani atomici di un cristallo

Il contributo fondamentale per capire il fenomeno fu dato da William Henry Bragg e da William Lawrence Bragg, padre e figlio, i quali conoscendo i lavori di Von Laue capirono che si poteva spiegare il fenomeno assumendo che:

"per ogni raggio diffratto esiste un set di piani reticolari cosicché il raggio diffratto appare come riflesso specularmente da tale set di piani".

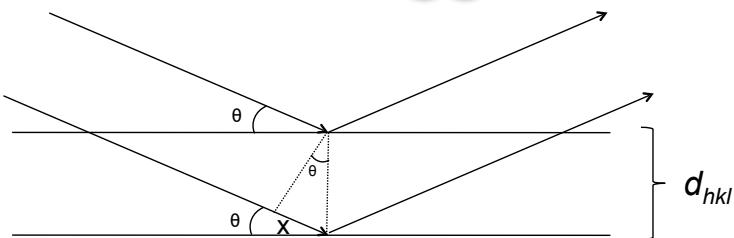


Figure 16: Schema cammini ottici

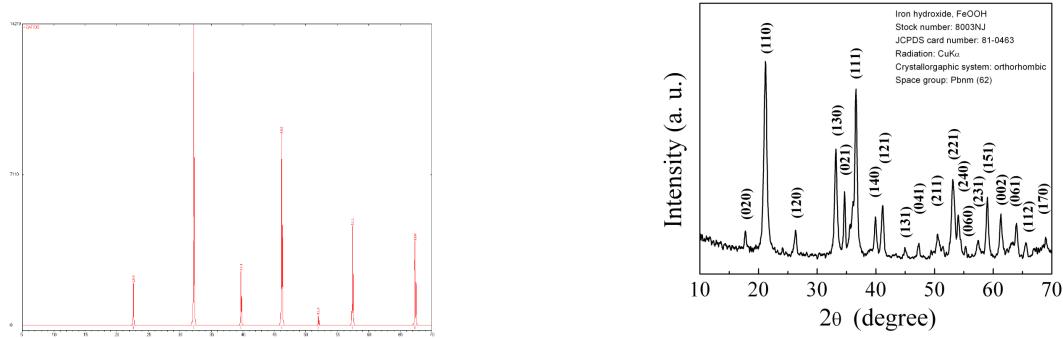
L'ipotesi di Bragg è che i piani siano semi-riflettenti. Come si vede in figura 16 la differenza di cammino ottico sarà data da

$$\Delta = 2(d \sin \theta)$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (51)$$

Dove l'ultima equazione è la parte analitica della **Legge di Bragg**.

Bragg interpreta il fenomeno come una riflessione e non come una diffrazione, quando è verificata la condizione precedente. Significa quindi che si tratta di picchi di *riflessione* detti "picchi di riflessione di Bragg". Per ogni tipo di cristallo potrò osservare tanti picchi di diffrazione ad angoli diversi, che corrispondono ad una riflessione da un set reticolare diverso. Questo fenomeno è utile per investigare la materia: sottponendo un campione ad un fascio di raggi X risalgo alla sua struttura cristallina attraverso l'osservazione del pattern di diffrazione ottenuto.



(a) Picchi di intensità per un materiale cristallino con struttura cubica

(b) Spettro di diffrazione in funzione dell'angolo

Figure 17: Esempi di spettri di diffrazione

6 Fenomeni spiegabili solo con l'esistenza dei fotoni

6.1 Produzione raggi X

La produzione di raggi X è un fenomeno di interazione tra radiazione e materia, è una prova della doppia natura delle onde elettromagnetiche. I raggi X di questo tipo vengono prodotti da un tubo a raggi X in cui ho un fascio di elettroni accelerati mediante una differenza di potenziale di migliaia di Volt (ordine 10^4 V), precedentemente liberati per *effetto termoionico* da un filamento di Tungsteno riscaldato. Gli elettroni incidenti sull'anodo vengono fermati con una decelerazione molto repentina che porta all'emissione di uno spettro continuo di radiazione elettromagnetica.

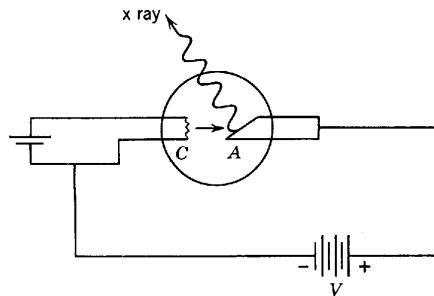


Figure 2-9 An x-ray tube. Electrons are emitted thermally from the heated cathode C and are accelerated toward the anode target A by the applied potential V. X rays are emitted from the target when electrons are stopped by striking it.

Figure 18: Schema tecnico di produzione di raggi X

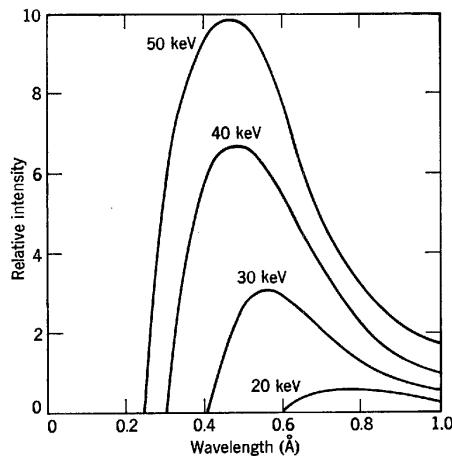


Figure 2-10 The continuous x-ray spectrum emitted from a tungsten target for four different values of eV , the incident electron energy.

Figure 19: Emissione che dipende solo dall'energia applicata nella differenza di potenziale

La lunghezza d'onda minima di emissione dipende solamente dall'energia applicata e non dal materiale di cui è costituito l'anodo. Questo fenomeno si spiega solo interpretando la radiazione elettromagnetica come fotoni. Un elettrone si fermerà dopo diverse interazioni di questo tipo, con una produzione continua di fotoni con diverse lunghezze d'onda, variabile tra una λ_{min} e infinito.

$$\begin{aligned} h\nu &= K - K' \\ h\frac{c}{\lambda} &= K - K' \end{aligned} \tag{52}$$

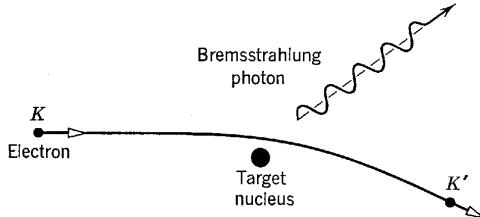


Figure 2-11 The bremsstrahlung process responsible for the production of x rays in the continuous spectrum.

Figure 20: Schema interazione radiazione materia

Quando un elettrone perde tutta l'energia dopo un singolo evento ottengo la λ minima:

$$\begin{aligned} K' = 0 &\Rightarrow K = \frac{hc}{\lambda_{min}} \\ eV = \frac{hc}{\lambda_{min}} &\Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \end{aligned} \quad (53)$$

Osservo che se la costante di Planck fosse nulla, la λ_{min} tenderebbe a zero, ma così non è. Questa radiazione elettromagnetica X è detta *radiazione X di Bremsstrahlung*. Si può vedere come l'inverso dell'effetto fotoelettrico!

6.2 Produzione di coppie

La produzione di coppie si verifica quando un fotone perde energia nell'interazione con un nucleo e si forma una coppia formata da un elettrone di energia K_- e un positrone (particella analoga all'elettrone con carica positiva) di energia K_+ . È un fenomeno che riguarda alte energie.

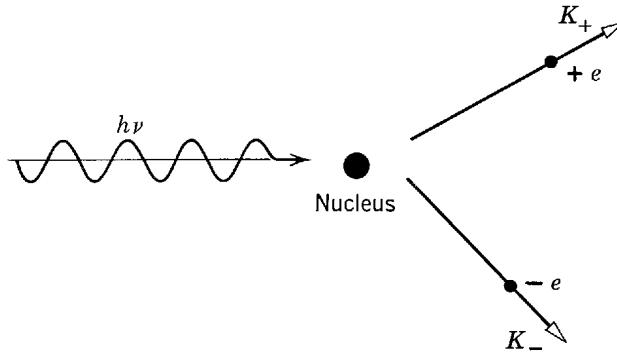


Figure 2-12 The pair production process.

Figure 21: Schema della produzione di coppie

Eguagliando l'energia del fotone con la somma delle energie relativistiche delle due particelle si ottiene la cosiddetta *energia di soglia*, ovvero l'energia minima del fotone per creare la coppia.

$$\begin{aligned} h\nu &= E_- + E_+ = (m_0c^2 + K_-) + (m_0c^2 + K_+) = K_- + K_+ + 2m_0c^2 \\ \text{energia di soglia } 2m_0c^2 &= 1.02 \text{ MeV} \\ \text{corrispondente a } \lambda &= 0.012 \text{ Å} \quad \text{usando } E = h\nu \end{aligned} \quad (54)$$

6.3 Annichilazione di coppie

Il fenomeno speculare al precedente si ha con l'annichilazione di coppie: in cui un elettrone ed un positrone inizialmente a riposo interagiscono formando radiazione elettromagnetica. È un fenomeno che riguarda alte energie.

Considero il momento angolare di due fotoni:

$$\begin{aligned} 0 &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad \Rightarrow \quad \vec{p}_1 = -\vec{p}_2 \\ p_1 &= p_2 \\ h \frac{\nu_1}{c} &= h \frac{\nu_2}{c} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = \nu_2 = \nu \end{aligned} \tag{55}$$

I due fotoni hanno lo stesso momento e quindi gli si associa una stessa frequenza ν . Per la conservazione dell'energia:

$$m_0 c^2 + m_0 c^2 = h\nu + h\nu \quad \Rightarrow \quad h\nu = m_0 c^2 = 0.511 \text{ MeV} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 0.024 \text{ \AA} \tag{56}$$

7 Cross section

Quando una radiazione elettromagnetica interagisce con la materia sono quattro i processi che consideriamo:

Effetto fotoelettrico: assorbimento totale del fotone

Produzione di coppie: assorbimento totale del fotone

Scattering di Rayleigh: diffusione del fotone in cui non perde energia

Effetto Compton: diffusione del fotone in cui perde energia

La cross section rappresenta la probabilità che questi effetti avvengono.

Ad esempio per l'effetto fotoelettrico la cross section è:

$$\begin{aligned} \sigma_{PE} & \text{ sezione d'urto fotoelettrica} \\ N_{PE} &= \sigma_{PE} I n \end{aligned} \quad (57)$$

Dove I è il numero di fotoni del fascio incidente sulla lamina, n è il numero di atomi per unità di area e quindi N_{PE} definisce il **numero di processi di assorbimento fotoelettrico**. Se la lamina la assumo molto sottile, posso affermare che gli atomi non si "schermiano" tra loro. La sezione d'urto mi esprime quanto *efficacemente* i fotoni vengono assorbiti dalla lamina. σ_{PE} deve quindi avere le dimensioni di un'area. Possiamo dare un'interpretazione geometrica alla probabilità, dove considero un cerchio di area σ_{PE} intorno al nucleo per cui ogni fotone che si avvicina entrando dentro questo cerchio interagisce con l'atomo.

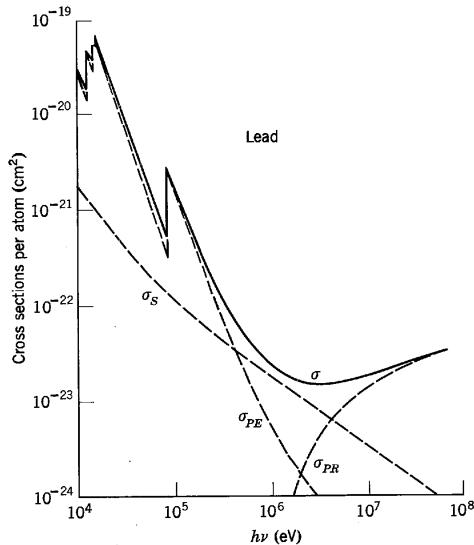


Figure 2-17 The scattering, photoelectric, pair production, and total cross sections for a lead atom.

Figure 22: Cross section del Piombo (Lead). Si vede la cross section in funzione dell'energia del fotone. La linea continua rappresenta la **cross section totale** e linee tratteggiate sono le cross section riferite ai singoli processi. σ_S rappresenta lo scattering e somma la diffusione alla Rayleigh e diffusione alla Compton. σ_{PR} cross section produzione di coppie. σ_{PE} effetto fotoelettrico.

Notare che i picchi nella curva di σ_{PE} sono dovuti e corrispondono alle diverse energie di legame nell'atomo di piombo. Quando l'energia del fotone diventa più piccola dell'energia di legame non avviene più effetto fotoelettrico, si definiscono quindi delle *soglie*.

8 Onde di Materia

8.1 Ipotesi di De Broglie

Venne introdotto questo concetto nel 1924 nella tesi di dottorato di Louis De Broglie. Le equazioni per la radiazione elettromagnetica di energia e quantità di moto sono rispettivamente

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (58)$$

dalla seconda si ricava la **lunghezza d'onda di De Broglie**

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (59)$$

che mette in relazione la natura ondulatoria della radiazione con la natura corpuscolare delle particelle.

Esempio Qual è la lunghezza d'onda di De Broglie di una palla di massa $m = 1 \text{ kg}$ che si muove a una velocità $v = 10 \text{ m/s}$? Soluzione:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{1 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}} = 6.6 \times 10^{-35} \text{ m} = 6.6 \times 10^{-25} \text{ Å} \quad (60)$$

Qual è la lunghezza d'onda di De Broglie di un elettrone avente energia cinetica 100 eV?

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 100 \text{ eV} \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}}} \\ &= \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{5.4 \times 10^{-24} \text{ kg m/s}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.2 \text{ Å} \end{aligned} \quad (61)$$

Da questi conti si vede quanto sia difficilmente osservabile la lunghezza d'onda di un oggetto macroscopico, che differisce da quella di un elettrone, come in esempio, di un fattore 10^{-25} . Dagli esperimenti di ottica si vede che la natura ondulatoria della luce si manifesta solo quando le grandezze in gioco sono confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione esaminata. I cristalli, ad esempio, hanno una struttura la cui distanza inter-atomica è di una grandezza confrontabile con quella della lunghezza d'onda di un fascio di fotoni X, vedi legge di Bragg. Una cosa analoga avviene con le onde di materia, potrò allora rivelare la natura ondulatoria di un elettrone solo se interagirà con qualcosa della dimensione dell'ordine dell'Amstrong, come visto sopra. Non potrò vedere la natura ondulatoria della palla da 1 kg poiché non c'è niente in natura della dimensione di 10^{-25} Å che possa far interferire questo oggetto.

8.2 Esperimento di Davisson e Germer

Apparato sperimentale Facendo riferimento alla figura 23: si ha un filamento di Tungsteno (F) riscaldato che emette elettroni, i quali vengono accelerati, grazie ad una differenza di potenziale (V), e fatti incidere su un bersaglio cristallino di Nichel (C). Ad un angolo θ viene posizionato un detector (D), dove l'angolo può esser fatto variare per osservarne la diffusione.

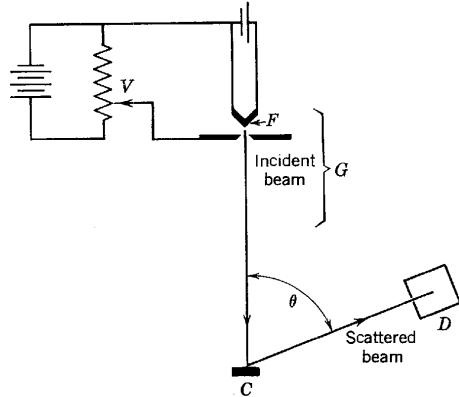


Figure 3-1 The apparatus of Davisson and Germer. Electrons from filament F are accelerated by a variable potential difference V . After scattering from crystal C they are collected by detector D .

Figure 23: Schema della strumentazione utilizzata

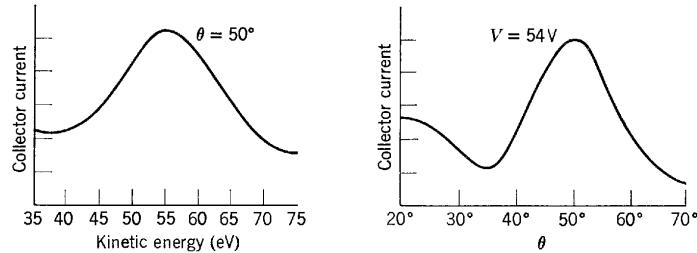


Figure 3-2 Left: The collector current in detector D of Figure 3-1 as a function of the kinetic energy of the incident electrons, showing a diffraction maximum. The angle θ in Figure 3-1 is adjusted to 50° . If an appreciably smaller or larger value is used, the diffraction maximum disappears. Right: The current as a function of detector angle for the fixed value of electron kinetic energy 54 eV.

Figure 24: Risultati sperimentali

Risultati sperimentali Variando l'angolo di osservazione ed il potenziale applicato, quindi l'energia degli elettroni incidenti, osservarono gli andamenti evidenziati in figura 24 e notarono un picco nel segnale, quindi nell'intensità e quindi nel numero di elettroni diffusi per unità di tempo, in corrispondenza di un angolo $\theta = 50^\circ$. Allo stesso modo fissando il potenziale a $V = 54$ V e facendo variare l'angolo, videro un picco in corrispondenza dell'angolo $\theta = 50^\circ$. Con questa doppia misura i risultati si confermano reciprocamente.

Conclusioni Questo fenomeno non è spiegabile considerando l'elettrone come una particella. Utilizzando una interpretazione ondulatoria del fascio di elettroni questo risultato lo si descrive come un fenomeno di interferenza: i picchi risultano derivare dall'interferenza della particella-onda elettrone che attraversa la struttura cristallina.

Lo stesso fenomeno avviene anche utilizzando un fascio di elettroni molto debole, al punto da ipotizzare che solo un elettrone per volta attraversasse il cristallo, in modo quindi da escludere una interazione fra più elettroni e dimostrare che ogni singolo elettrone interferisce come onda.

Solo pochi anni prima era stata resa nota l'ipotesi di De Broglie, infatti Davisson e Germer individuarono questo fenomeno involontariamente, nemmeno ne erano al corrente. Il loro scopo era far incidere gli elettroni sul campione di Nichel per acquisire informazioni sulla superficie di questo oggetto. Fu Davisson che, dopo aver partecipato ad una conferenza sull'ipotesi di De Broglie, si

accorse che c'era un collegamento tra il loro esperimento e tale ipotesi.

Teorie a confronto Considerando l'ipotesi di De Broglie, posso calcolare la lunghezza d'onda di De Broglie dell'elettrone nell'esperimento di Davisson e Germer

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 54 \text{ eV} \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}}} = 1.67 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.67 \text{ \AA} \quad (62)$$

Ed invece calcolando la lunghezza d'onda considerando la legge di Bragg trovo

$$\begin{aligned} 2d \sin \varphi &= n\lambda \\ \lambda &= 2d \sin \varphi = 1.65 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (63)$$

trovo quindi un accordo molto buono tra le due teorie.

8.3 Principio di complementarietà di Neils Bohr

I modelli ondulatori e corpuscolari sono complementari: se una misura rivela il carattere ondulatorio allora nella stessa misura è impossibile determinarne il carattere corpuscolare e viceversa, in un esperimento è quindi possibile osservare o la natura ondulatoria o la natura corpuscolare.

Nell'esperimento di Compton viene messa in evidenza la doppia natura della radiazione elettromagnetica, nello stesso apparato sperimentale si hanno due esperimenti in cascata in cui il primo, l'interazione della radiazione X con il target di carbonio, evidenzia la natura corpuscolare ed in cui il secondo, diffrazione alla Bragg su un cristallo, evidenzia quella ondulatoria. Non c'è contraddizione con la complementarietà perché non è un unico esperimento ma sono due esperimenti distinti.

L'interpretazione probabilistica è ciò che viene utilizzata per conciliare le due nature della radiazione e delle onde

$$\begin{aligned} E &= A \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad \text{Onda di radiazione} \\ \Psi &= A \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad \text{Onda di materia} \end{aligned} \quad (64)$$

Il quadrato della funzione d'onda media descrive la **probabilità** di trovare una particella in un punto dello spazio in un certo momento. Tale interpretazione è nata dalla "Scuola di Copenhagen" (quindi Heisenberg, Bohr, Born ...) e si è imposta questo tipo di trattazione probabilistica, dopo varie discussioni e dibattiti.

9 Principio di indeterminazione di Heisemberg

Il principio di Heisemberg è costituito da due parti: la prima parte riguarda la misura simultanea di momento e posizione di una particella mentre la seconda parte riguarda l'energia ed il tempo della misura.

Un esperimento non può determinare simultaneamente il valore esatto di una componente del momento p_x e anche il valore esatto della posizione x , la precisione della misura è limitata dal processo stesso della misura, per cui

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (65)$$

È implicato il prodotto tra le incertezze per cui se l'incertezza sul momento è nulla, l'incertezza sulla posizione sarà infinita: $\Delta p_x = 0 \Rightarrow \Delta x = \infty$ Valgono le espressioni analoghe per le altre componenti

$$\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (66)$$

La seconda parte riguarda una relazione analoga tra l'energia ed il tempo richiesto per effettuare la misura:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (67)$$

Il fatto che la costante di Planck sia tanto piccola non permette di vedere questi fenomeni nella vita ordinaria, quindi la fisica classica è ancora valida per descrivere oggetti macroscopici.

Esperimento concettuale di Bohr Cosa accade quando si desidera misurare con grandissima precisione la posizione di un elettrone? Si può utilizzare un "microscopio" e illuminare l'elettrone con un fotone per poi vederlo mediante scattering Compton. Osservare la particella non è un'azione priva di conseguenze poiché illuminandolo si produce un'interazione fotone-elettrone. Tale perturbazione può essere ridotta al minimo, ma non eliminata, mandando un solo fotone per volta. Si noti che anche in meccanica classica, l'osservatore disturba il moto del corpo in esame: se si studia il moto di un pianeta la massa dell'osservatore dà luogo ad un'interazione gravitazionale, ma data la piccolezza di questa massa rispetto al pianeta, tale interferenza è trascurabile. In figura 25 è rappresentato l'esperimento mentale proposto da Bohr.

Momento angolare Il momento angolare del fotone è dato dalla solita equazione

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$p_x = \frac{h}{\lambda} \sin \theta' \quad (68)$$

e tale momento angolare potrà variare da $+p \sin \theta'$ a $-p \sin \theta'$, allora

$$\Delta p_x = 2p \sin \theta' = 2\left(\frac{h}{\lambda}\right) \sin \theta' \quad (69)$$

è l'incertezza sulla componente x del momento angolare p_x del fotone, che, per la conservazione del momento angolare, sarà uguale a quella dell'elettrone.

Posizione Cosa si può dire sulla posizione x dell'elettrone? L'immagine di un microscopio è un reticolo di diffrazione, allora possiamo considerare l'ampiezza del massimo centrale di diffrazione come misura dell'incertezza della posizione del fotone, e anche questa misura è analoga per l'elettrone, si ottiene allora

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \theta'} \quad (70)$$

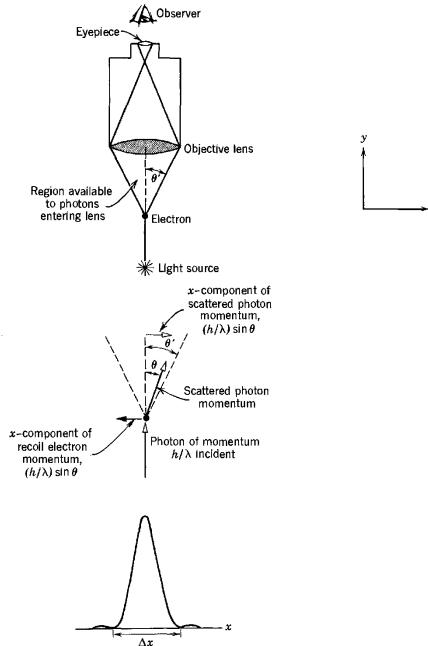


Figure 3-6 Bohr's microscope thought experiment. *Top:* The apparatus. *Middle:* The scattering of an illuminating photon by the electron. *Bottom:* The diffraction pattern image of the electron seen by the observer.

Figure 25: Schema dell'esperimento di Bohr

Conclusione Per ridurre l'incertezza sul momento dovrei aumentare la λ , viceversa per ridurre l'incertezza sulla posizione dovrei aumentare la λ , ovvero l'esatto contrario. Facendo il prodotto tra le due incertezze trovo:

$$\Delta p_x \Delta x = \left(\frac{2h}{\lambda} \sin \theta' \right) \left(\frac{\lambda}{\sin \theta'} \right) = 2h > \frac{\hbar}{2} \quad (71)$$

che non è propriamente il valore previsto dal Principio di Indeterminazione ma è comunque una costante. Significa che far interferire un fotone con l'elettrone perturba la misura in un modo che non posso evitare, ovvero il *principio di indeterminazione* riguarda strettamente l'incapacità di una misurazione infinitamente precisa.

Per quanto riguarda la seconda parte, scriviamo l'energia del fotone ed il tempo necessario per la misura

$$E = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow \Delta E = \left(\frac{p_x}{m} \right) \Delta p_x = v_x \Delta p_x \quad (72)$$

$$x = v_x t \Rightarrow \Delta t = \frac{\Delta x}{v_x}$$

dove v_x è la velocità. In modo analogo all'equazione precedente, si trova

$$\Delta E \Delta t = v_x \Delta p_x \Delta x \frac{1}{v_x} = \Delta p_x \Delta x = 2h \geq \frac{\hbar}{2} \quad (73)$$

quindi l'osservatore modifica in modo non trascurabile ed inevitabile la misura.

Esempio La velocità di un proiettile di massa $m_p = 0.05 \text{ kg}$ e di un elettrone di massa $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ sono uguali $v_x = 300 \text{ m/s}$, con un'incertezza di 10^{-4} . Con quale precisione posso localizzare la posizione di entrambi, se la posizione è misurata simultaneamente alla velocità? Considero la direzione lungo l'asse x .

Per il proiettile:

$$\begin{aligned} p &= mv = 5 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot 300 \text{ m/s} = 15 \text{ kg m/s} \\ \Delta p &= 10^{-4} \cdot 15 \text{ kg m/s} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ kg m/s} \\ \Delta x &= \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi \cdot 1.5 \times 10^{-3} \text{ kg m/s}} = 3 \times 10^{-32} \text{ m} \end{aligned} \quad (74)$$

che sono rispettivamente l'incertezza sulla quantità di moto e l'incertezza sulla posizione del proiettile, notiamo che l'incertezza rispetto alle dimensioni del proiettile (10^{-2} m) è pressoché trascurabile.

Per l'elettrone:

$$\begin{aligned} p &= mv = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 300 \text{ m/s} = 2.7 \times 10^{-28} \text{ kg m/s} \\ \Delta p &= 10^{-4} \cdot 2.7 \times 10^{-28} \text{ kg m/s} = 2.7 \times 10^{-32} \text{ kg m/s} \\ \Delta x &= \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi \cdot 2.7 \times 10^{-32} \text{ kg m/s}} = 2 \times 10^{-3} \text{ m} = 0.2 \text{ cm} \end{aligned} \quad (75)$$

che sono rispettivamente l'incertezza sulla quantità di moto e l'incertezza sulla posizione dell'elettrone, rispetto alle *dimensioni* di un elettrone i 2 mm di incertezza rendono impossibile localizzarlo con precisione.

Derivazione del principio di indeterminazione Ricaviamo ora le relazioni del principio di indeterminazione combinando le equazioni di De Broglie e di Einstein, utilizzando le proprietà universali delle onde e le trasformate di Fourier, quindi

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (76)$$

Per ottenere una funzione d'onda che sia diversa da zero solo dove è localizzata la particella devo considerare un gruppo di onde e non una sola onda monocromatica. Ad esempio un gruppo di due onde è così costruito

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \Psi_1(x, t) + \Psi_2(x, t) \\ \Psi_1(x, t) &= \sin[2\pi(kx - \nu t)] \\ \Psi_1(x, t) &= \sin[2\pi((k + dk)x - (\nu + d\nu)t)] \end{aligned} \quad (77)$$

Per localizzare maggiormente lo spazio in cui trovare la particella Δx devo aumentare il range di Δk .

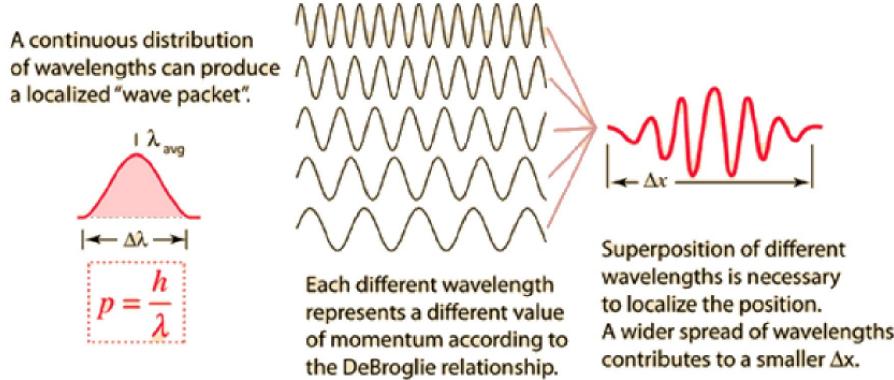


Figure 26: Come produrre un'onda localizzata

Analisi di Fourier queste sono le relazioni universali per tutte le onde

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta k &\geq \frac{1}{4\pi} \\ \Delta t \Delta \nu &\geq \frac{1}{4\pi}\end{aligned}\tag{78}$$

Partendo dalle equazioni 78 universali delle onde, dalle proprietà delle onde e dalle espressioni 76 troviamo il risultato cercato

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta k = \Delta x \Delta \frac{1}{\lambda} &= \Delta x \Delta \frac{p}{h} \geq \frac{1}{4\pi} \Rightarrow \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta t \Delta \nu = \Delta t \Delta \frac{E}{h} &\geq \frac{1}{4\pi} \Rightarrow \Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned}\tag{79}$$

Ottenendo quindi le relazioni del principio di indeterminazione:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}\tag{80}$$

Velocità di gruppo delle onde Le equazioni 78 derivano dallo studio della velocità di gruppo delle onde. La velocità di propagazione di un'onda è $W = \lambda \nu$ per De Broglie è

$$W = \lambda \nu = \frac{h}{p} \frac{E}{h} = \frac{E}{p}$$

Assumendo che la particella si muova a velocità non relativistica v in una regione definita, si ottiene che:

$$W = \frac{E}{p} = \frac{1}{2} \frac{mv^2}{mv} = \frac{v}{2}\tag{81}$$

tuttavia questo risultato non è buono poiché sembra affermare che le onde di materia non siano capaci di "tenere il passo" rispetto alla particella... Si immagini che la particella si muova libera lungo l'asse x, e si associa a tale moto un'onda di materia. Al tempo $t = 0$ si registra la sua ampiezza. Si associa quindi una funzione $\Psi(x, t)$. Consideriamo ora la velocità di gruppo di tali onde, data dalla $g = \frac{d\nu}{dk}$ con $k = \lambda^{-1}$ e si consideri quindi la generica onda. Si può trattare un gruppo di onde come una semplice somma di più onde, come in equazione 77, da cui si ottiene

$$\Psi(x, t) = 2 \cos[2\pi(\frac{dk}{2}x - \frac{d\nu}{2}t)] \sin[2\pi(\frac{2k + dk}{2}x - \frac{2\nu + d\nu}{2}t)]\tag{82}$$

e se considero $d\nu \ll 2\nu$ e $dk \ll 2k$

$$\Psi(x, t) = 2 \cos\left[2\pi\left(\frac{dk}{2}x - \frac{d\nu}{2}t\right)\right] \sin[2\pi(kx - \nu t)] \quad (83)$$

Dunque due onde con una lieve differenza di frequenza e di lunghezza d'onda interferiscono e producono una successione di gruppi che si muovono lungo l'asse x . La velocità W delle onde individuali può essere valutata considerando il secondo fattore di $\Psi(x, t)$, e la velocità g di gruppo può essere trovata dal primo fattore. Ciò non cambia considerando più di due onde.

$$\begin{aligned} g &= \frac{d\nu}{2} \frac{2}{dk} = \frac{d\nu}{dk} \\ \nu &= \frac{E}{h} \rightarrow d\nu = \frac{dE}{h} \\ k &= \frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h} \rightarrow dk = \frac{dp}{h} \end{aligned} \quad (84)$$

si ottiene così la velocità di gruppo:

$$g = \frac{dE}{dp} = \frac{mvdv}{mdv} = v \quad \Rightarrow \quad g = v \quad (85)$$

10 Modelli atomici

Analizziamo di seguito i modelli atomici dalla fisica classica fino alla *"old quantum theory"*.

10.1 Modello di Thomson

Nel 1904 Thomson propose il modello atomico detto a *panettone*, per il quale l'atomo è costituito da una distribuzione di carica positiva diffusa dove all'interno si trovano inserite le cariche negative. Tale atomo, complessivamente neutro, risulterebbe sostanzialmente pieno e gli elettroni sarebbero fissi nelle posizioni di equilibrio. Nello stato di più bassa energia gli elettroni sono fissi in posizioni di equilibrio, mentre per atomi eccitati (a cui viene fornita energia ad esempio riscaldando il materiale) si ha una vibrazione intorno alla posizione di equilibrio emettendo onde elettromagnetiche. All'epoca si considerava che il **raggio atomico** fosse dell'ordine di 1 Å, stimato considerando la densità, il peso atomico ed il numero di Avogadro.

Questo modello ha molti problemi, tra cui non riuscire a spiegare completamente gli spettri atomici e l'esperimento di scattering delle particelle alfa. Fu Rutherford a smentire il modello a *panettone*.

Esperimento di Rutherford (1911): scattering di particelle α Venne fatto incidere un fascio di particelle α , atomo di Elio doppiamente ionizzato di carica positiva, emesso da una sorgente radioattiva, contro una sottile lamina d'oro, il cui spessore era di poche migliaia di atomi. Venne

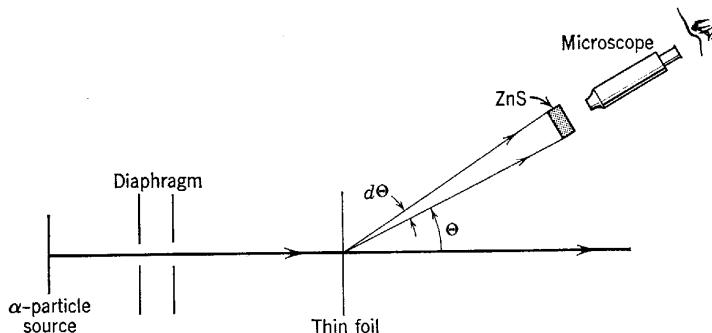


Figure 4-2 Arrangement of an α -particle scattering experiment. The region traversed by the α particles is evacuated.

Figure 27: Schema esperimento di Rutherford

posizionato uno schermo fluorescente (ZnS) tutto intorno alla lamina d'oro, in modo da evidenziare il passaggio di ogni particella alfa. In questo modo fu possibile ricostruire la traiettoria percorsa dalle particelle dopo la diffusione con la lamina. Secondo il modello di Thomson le particelle avrebbero dovuto attraversare il foglio d'oro ed uscire con una traiettoria variata al più di pochi gradi, quindi poco diffuse.

Misurando la diffusione delle particelle si poterono ricavare informazioni sulla distribuzione della carica elettrica all'interno dell'atomo. La formula seguente unisce l'angolo di scattering Θ , ovvero l'angolo di deflessione totale della particella nel passaggio dell'intera lamina e l'angolo della deflessione θ causata da un atomo solo. Sia N il numero di atomi che deflettono una particella alfa nel suo passaggio attraverso la lamina.

$$\left(\overline{\Theta^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{N} \left(\overline{\theta^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (86)$$

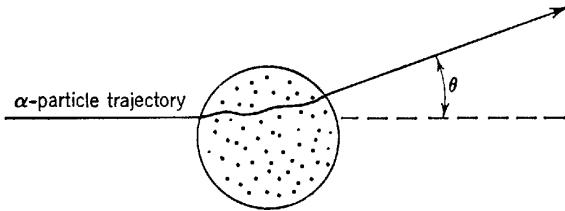


Figure 4-3 An α particle passing through a Thomson model atom. The angle θ specifies the deflection of the α particle.

Figure 28: Interazione della particella alfa con il nucleo nel modello di Thomson

$N(\Theta)d\Theta$ esprime il numero di particelle diffuse in un angolo $d\Theta$

$$N(\Theta)d\Theta = \frac{2I\Theta}{\Theta^2} e^{-\Theta^2/\Theta^2} d\Theta \quad (87)$$

In cui I rappresenta il numero di particelle α che attraversano la lamina. L'esponenziale descrive come il numero di particelle diffuse diminuisca drasticamente all'aumentare dell'angolo di scattering. Questa formula si ottiene trascurando le interazioni coulombiane tra le particelle α e gli elettroni

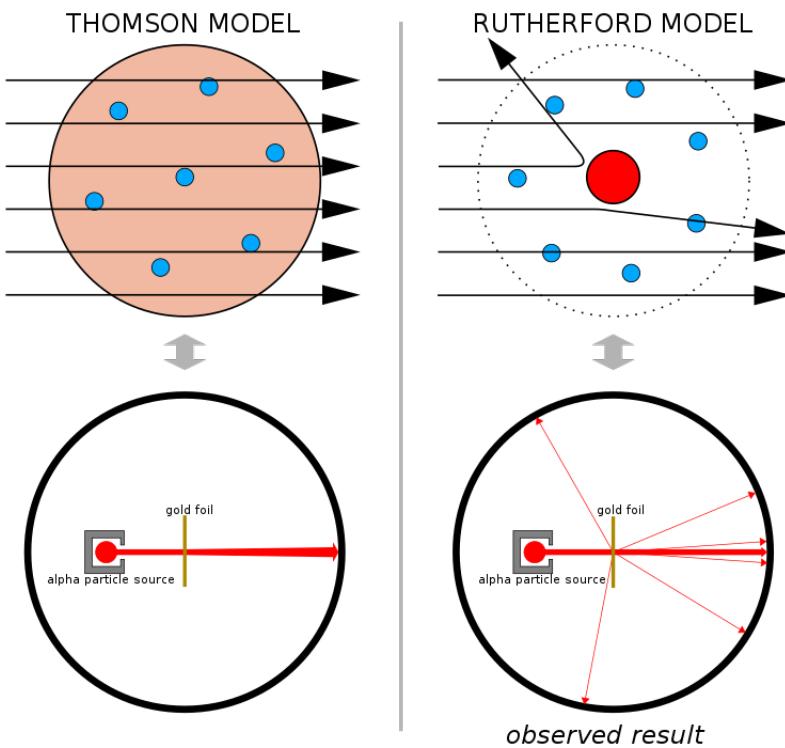


Figure 29: Confronto dei risultati previsti dai due modelli

(la cui massa è assai piccola) e si conta solo la deflessione dovuta alla parte positiva dell'atomo. Secondo Thomson, se la carica positiva fosse stata distribuita in modo continuo, non sarebbe possibile avere θ grandi poiché deve essere $\theta \leq 10^{-4}$ rad.

A questo proposito si consideri l'**esperimento di Geiger e Marsden (1909)**. Sperimentalmente venne accertato che alcune particelle, 1 su 8000, venivano diffuse ad angoli maggiori di $\frac{\pi}{2}$, evento completamente imprevisto da Thomson, ma in accordo con Rutherford.

Esempio dato lo spessore della lamina d'oro pari a 10^{-6} m e sia l'angolo medio di scattering pari a $(\overline{\theta^2})^{1/2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ RAD}$, si calcoli $(\overline{\theta^2})^{1/2}$

$$N = \frac{10^{-6} \text{ m}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad (\overline{\theta^2})^{1/2} = \frac{(\overline{\theta^2})^{1/2}}{\sqrt{N}} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^2} = 2 \times 10^{-4} \text{ rad} \quad (88)$$

10.2 Modello di Rutherford

Tutta la carica positiva è concentrata nel *nucleo* di raggio $r = 10^{-14}$ m. In questo modello una particella alfa che passi molto vicino ad esso può essere scatterata da una forza repulsiva ed essere deviata di angoli molto ampi. Rutherford calcolò la distribuzione angolare assumendo che lo scattering fosse solo tra la particella α ed il nucleo, ignorando l'interazione coulombiana con gli elettroni: gli elettroni avendo massa molto più piccola producono deflessioni a piccoli angoli. Considera quindi solo la forza coulombiana tra la particella α e il nucleo, considerandolo fisso nello spazio durante l'urto ed imponendo che la particella non possa entrare nel nucleo: equivale a considerare i due oggetti come puntiformi. In cui notiamo che i moduli delle velocità iniziale e finale

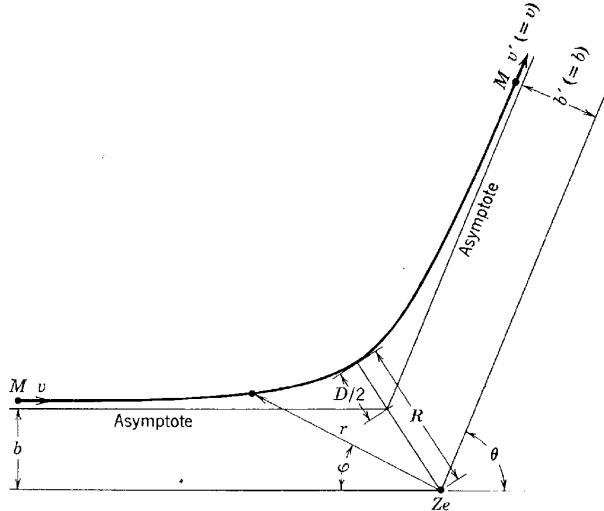


Figure 4-4 The hyperbolic Rutherford trajectory, showing the polar coordinates r, φ and the parameters b, D . These two parameters completely determine the trajectory, in particular the scattering angle θ and the distance of closest approach R . The nuclear point charge Ze lies at a focus of the branch of the hyperbola.

Figure 30: Iperbole di deflessione della particella da parte del nucleo

della particella α siano uguali. L'angolo φ descrive la posizione in coordinate polari. L'angolo θ è l'angolo di deflessione. D è una costante che corrisponde alla distanza di avvicinamento minima in una collisione frontale, ovvero dove l'energia potenziale coulombiana è uguale all'energia cinetica della particella (vedi eq 91).

$$F = \frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (89)$$

da cui si ottiene

$$\frac{1}{r} = \frac{\sin \phi}{b} + \frac{D}{2b^2}(\cos \phi - 1) \quad (90)$$

dove b è il parametro di impatto

$$D = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{zZe^2}{Mr^2/2}$$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{zZe^2}{D} = \frac{1}{2} M v^2 \quad (91)$$

L'angolo θ di scattering segue il valore di φ quando $r \rightarrow \infty$ e ponendo $\theta = r - \varphi$, da cui:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{r} = \frac{\sin(r - \theta)}{b} + \frac{D}{2b^2} [\cos(r - \theta) - 1] \right\} = 0$$

$$\sin \theta = \frac{D}{2b} (\cos \theta + 1) \quad (92)$$

$$\frac{2b}{D} = \frac{\cos \theta + 1}{\sin \theta} = \frac{[\cos^2(\theta/2) - \sin^2(\theta/2)] + [\sin^2(\theta/2) + \cos^2(\theta/2)]}{2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)}$$

$$\cot(\theta/2) = \frac{2b}{D} \quad (93)$$

Da cui si deduce che se nello scattering di una particella alfa con un singolo nucleo è nel range da b a $b + db$ allora l'angolo di scattering sarà nel range $[\theta, \theta + d\theta]$. Un'altra formula importante è quella della distanza di avvicinamento minima è data da

$$R = \frac{D}{2} \left[1 + \frac{1}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right] \quad (94)$$

t.c. se $\theta \rightarrow \pi$ ($b = 0$) $\Rightarrow R \rightarrow D$
 t.c. se $\theta \rightarrow 0$ ($b = \infty$) $\Rightarrow R \rightarrow \infty$

Ebbene il problema di calcolare il numero $N(\Theta)d\Theta$ delle particelle alfa scatterate nel range angolare $[\Theta, \Theta + d\Theta]$ nell'attraversare la lamina è equivalente al problema di calcolare il numero di quelle incidenti, con un parametro d'impatto nel range $[b, b + db]$. Da cui si ottiene la formula di Rutherford:

$$N(\Theta)d\Theta = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{2\pi I\rho t \sin \Theta d\Theta}{\sin^4(\Theta/2)} \quad (95)$$

Dove I è il numero di particelle alfa che incidono sulla lamina di spessore t . Anche questa formula prevede una decrescita del numero di particelle all'aumentare dell'angolo, ma in modo più lieve rispetto al modello precedente di Thomson. Da questo modello si vede che è possibile un *back scattering* anche nell'interazione con un solo nucleo.

Si vede che, se comparato al modello di Thomson, sebbene in entrambi i casi il fattore angolare decresce rapidamente all'aumentare di Θ , tale decrescenza è decisamente più precisa per le predizioni di Rutherford. La formula di scattering di quest'ultimo è tale che il numero di dN di particelle α scatterate in un angolo solido $d\Omega$ ad un angolo di scattering sia:

$$dN = \frac{d\sigma}{d\Omega} I n d\Omega \quad (96)$$

Dove I è il numero di particelle alfa incidenti sulla lamina sottile contenente n nuclei per centimetro quadrato. La definizione è analoga alla definizione di *cross section*

$$N = \sigma I n \quad (97)$$

e considerando che $d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta$, si riscrive la formula di scattering come differenziale

$$\begin{aligned} dN &= \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{I_{et} 2\pi \sin \Theta d\Theta}{\sin^4(\Theta/2)} \\ \frac{ds}{d\Omega} &= \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{2Mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)} \end{aligned} \quad (98)$$

Problemi nel modello di Rutherford Il modello di Rutherford non era però in grado di spiegare alcuni fenomeni.

1. Alte energie di impatto

Degli esperimenti in cui si fa variare l'energia delle particelle incidenti evidenziarono che oltre un certo valore di energia pari a 27.5 MeV il modello di Rutherford è completamente in disaccordo con i dati sperimentali.

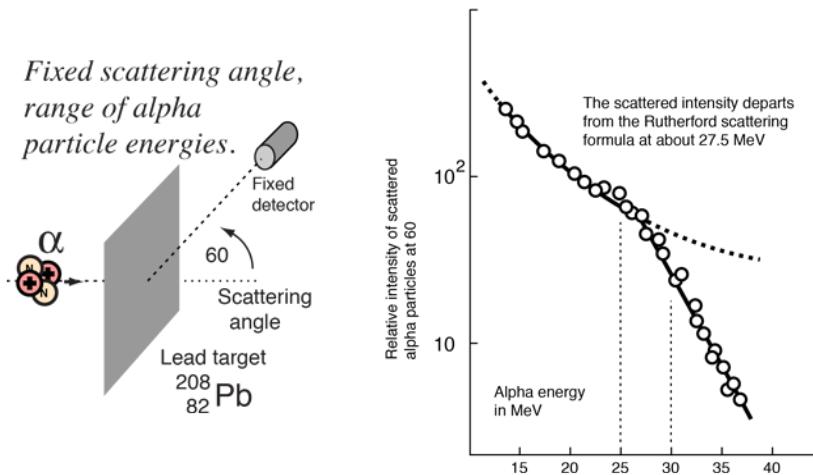


Figure 31: Il grafico mostra che oltre una certa energia il modello di Rutherford non funziona più e che subentrano altre interazioni

2. Stabilità dell'atomo

Se immaginiamo che gli elettroni siano fermi intorno al nucleo, questi dovrebbero cadere sul nucleo sotto l'azione coulombiana, quindi non possono essere fermi ed in tal caso l'intero atomo avrebbe le dimensioni del nucleo, e non è così. Allora si può pensare agli elettroni orbitanti intorno al nucleo, ma siccome sono cariche accelerate dovrebbero emettere energia sotto forma di onde elettromagnetiche e perderebbero energia al punto da cadere sul nucleo: di nuovo l'atomo dovrebbe coincidere con le dimensioni del nucleo.

3. Spettro atomico discreto

Gli elettroni dovrebbero irradiare energia sotto forma di onde elettromagnetiche con uno spettro continuo della radiazione emessa, ma ciò che si osserva negli esperimenti che sono spettri atomici discreti.

10.3 Spettri atomici

Quando si parla di spettro atomico si fa riferimento all'emissione elettromagnetica discreta di un gas monoatomico. Gli spettri atomici possono essere osservati utilizzando una scarica elettrica pas-

sante attraverso una regione contenete il gas. A causa della scarica, e della collisione tra atomi, gli elettroni di alcuni degli atomi si pongono in uno stato energetico in cui la loro energia totale è maggiore di quella di un atomo non eccitato. Tornando poi ad uno stato energetico inferiore, l'eccesso di energia si manifesta attraverso l'emissione di radiazione elettromagnetica: un fotone. Essa viene poi collimata da una fessura (diaframma) e fatta passare attraverso un prisma, è possibile allora osservare sulla lastra fotografica uno spettro discreto. Ogni tipo di atomo ha un suo spettro caratteristico, quindi lunghezze d'onda ben precise. Nel 1885 *Johann J. Balmer* osservò

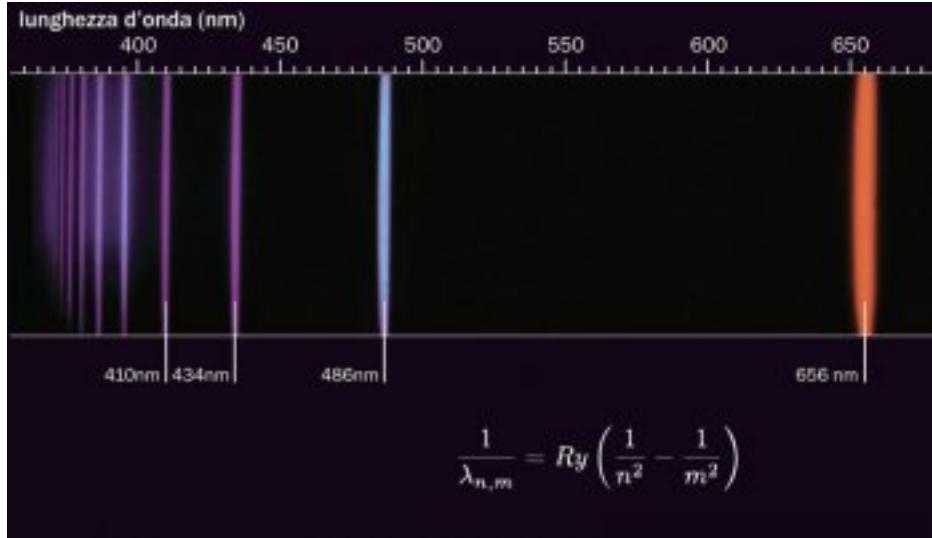


Figure 32: Le righe spettrali emesse nel visibile dall'atomo di idrogeno. Le prime quattro da destra furono osservate inizialmente da Ångström. I valori osservati vengono riprodotti dalla formula di Rydberg-Balmer fissando $Ry=10.9721 \text{ cm}^{-1}$ e $n=2$, per $m=3,4,5,6$.

alcune righe dello spettro di emissione dell'idrogeno che possono essere calcolate utilizzando la formula di Balmer:

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (\text{in } \text{\AA}) \quad (99)$$

Righe di emissione dell'idrogeno:

- $H_\alpha \ n = 3 \rightarrow \text{red } \lambda = 6562.8 \text{ \AA}$
- $H_\beta \ n = 4 \rightarrow \text{blue } \lambda = 4861.3 \text{ \AA}$
- $H_\gamma \ n = 5 \rightarrow \text{violet } \lambda = 4340.5 \text{ \AA}$

Balmer suppose che tale formula fosse, in realtà, un caso particolare di una legge più generale. Infatti tale formula venne trovata da *Johannes Rydberg* e *Walther Ritz*, sempre relativa all'idrogeno, ovvero la formula di Ridberg (1908)

$$k = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (100)$$

con $n_1, n_2 \in \mathbb{N} > 0 : n_1 < n_2$

$$R_H = 10967757.6 \text{ m}^{-1} \quad R \text{ dell'idrogeno}$$

Ed infine trovarono la formula di Ridberg-Ritz (1908) per gli elementi alcalini

$$k = \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{(m-a)^2} - \frac{1}{(n-b)^2} \right] \quad (101)$$

Dove a, b sono fissi per una data serie, m è un intero fisso e n è un intero variabile. Si scoprirono altre serie di linee come mostrato in figura 33 e che per tutti gli elementi alcalini le formule associate hanno tutte la stessa struttura. Questo fatto che lo spettro fosse discreto e non continuo era

Table 4-1 The Hydrogen Series

Names	Wavelength Ranges	Formulas
Lyman	Ultraviolet	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Near ultraviolet and visible	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7, 8, \dots$

Figure 33: CAPTION

inspiegabile con i modelli atomici di Thomson e Rutherford. Occorre sapere che per ogni riga dello spettro di emissione ce n'è una nello spettro di assorbimento.

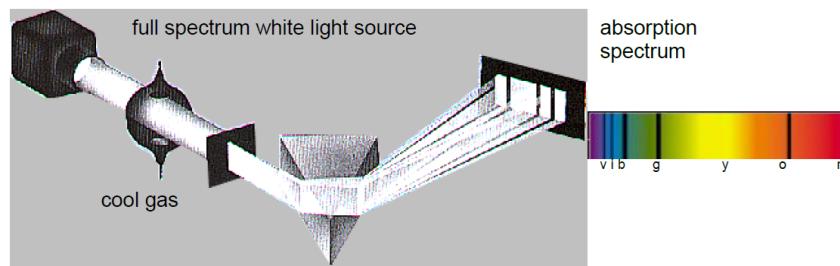
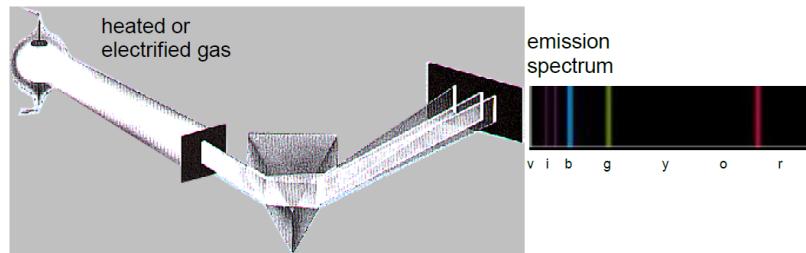


Figure 34: Oltre allo spettro di emissione si studia anche lo spettro di assorbimento

10.4 Modello di Bohr (1913)

Entrambi i modelli precedenti (di Thompson e di Rutherford) non riescono però a spiegare l'emissione e l'assorbimento degli spettri atomici prodotti da elementi gassosi. Il modello di Rutherford inoltre presentava molti problemi di stabilità dell'atomo stesso, come visto in precedenza. Bohr costruisce un modello atomico sulla base dei risultati degli esperimenti di spettroscopia sull'idrogeno, fondandolo su quattro postulati:

1. Un elettrone si muove su un'orbita **circolare** attorno al nucleo, soggetto a una attrazione Coulombiana.
2. Non tutte le orbite sono permesse, ma solo quelle tali che $L = n\hbar$, con $n = 1, 2, 3, \dots$. Introduce una regola di quantizzazione per il momento angolare dell'elettrone.
3. L'elettrone che si muove sulle orbite permesse non produce emissione elettromagnetica, la sua energia totale non varia (viene rimosso il problema della stabilità dell'atomo)
4. Viene emessa radiazione elettromagnetica, di frequenza ν , quando un elettrone passa da un' orbita permessa ad un'altra; tale frequenza è data da $\nu = \frac{(E_i - E_f)}{\hbar}$

Atomo di idrogeno Consideriamo un atomo con un nucleo di carica Ze e massa M ed un solo elettrone di carica e e massa m , quindi un atomo di idrogeno, ed assumiamo inizialmente che $m \ll M$ approssimando così il nucleo fisso nello spazio e l'elettrone orbitante attorno ad esso. Impostiamo la condizione di stabilità meccanica dell'elettrone, dove compare la forza di attrazione coulombiana tra nucleo ed elettrone che viene compensata dalla forza centrifuga

$$\begin{aligned} F_{coulomb} &= ma_{centrifuga} \\ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} &= m \frac{v^2}{r} \end{aligned} \tag{102}$$

Il momento angolare L è

$$\begin{aligned} L &= mvr = n\hbar \\ v &= \frac{n\hbar}{mr} \end{aligned} \tag{103}$$

da cui ottengo

$$Ze^2 = 4\pi\varepsilon_0 mv^2 r = 4\pi\varepsilon_0 mr \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mr} \tag{104}$$

e trovo il raggio dell'orbita

$$\begin{aligned} r &= 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2 n^2}{m Z e^2} \Rightarrow r \propto \frac{n^2}{Z} \\ \text{in cui } n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \tag{105}$$

Da questa relazione vedo in modo esplicito la quantizzazione dell'orbita: il raggio dell'orbita dipende dal quadrato del numero n . Da questa espressione posso trovare inoltre la velocità

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar} \Rightarrow v \propto \frac{Z}{n} \tag{106}$$

Per $n = 1$ ottengo i valori

$$\begin{aligned} r &= 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} \simeq 0.5 \text{ \AA} \\ v &= 2.2 \times 10^6 \text{ m/s} \simeq 1\%c \end{aligned} \quad (107)$$

Il modello di Bohr è costruito sull'atomo di idrogeno, per cui funziona benissimo per l'idrogeno e bene per atomi leggeri (come l'elio ionizzato), con numero atomico piccolo, ma non funziona per atomi più pesanti. La quantizzazione del momento angolare implica l'esistenza di orbite permesse.

Energia totale Calcoliamo l'energia totale di un elettrone nelle orbite permesse, utilizzando le relazioni per il raggio 105 e per la velocità 106, sarà data dall'energia cinetica più l'energia potenziale, che sono rispettivamente K e V

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left[\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar n}\right]^2 = \frac{1}{2}\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2n^2} \\ V &= -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{mZe^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2n^2}\right]^2 = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2n^2} \end{aligned} \quad (108)$$

la cui somma equivale a

$$E = K + V = -\frac{1}{2}\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2n^2} = -K \quad (109)$$

Inserendo il valore di r ricavato sopra troviamo una relazione importante

$$E = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} \Rightarrow E \propto \frac{Z^2}{n^2} \quad (110)$$

dove $n = 1, 2, 3, \dots$ è il numero quantico. Quindi la quantizzazione del momento angolare non solo implica che solo alcune orbite sono permesse ma implica anche la quantizzazione dell'energia, vedi figura 35. L'energia più negativa lo ho per $n = 1$, quindi lo stato di energia più basso è lo stato più stabile: tutti i sistemi fisici tendono ad andare verso il minimo dell'energia, tale stato è detto stato fondamentale (o *ground state*) tale che per $n = 1$ e $Z = 1$ l'energia dello stato fondamentale è

$$E_{min} = -2.179\,868 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.6 \text{ eV} \quad (111)$$

Modello di Bohr vs spettri atomici Utilizzando la formula 110 per le energie permesse ed applichiamo il quarto postulato di Bohr per calcolare la frequenza della radiazione emessa nel passaggio tra uno stato iniziale E_i ed uno stato finale E_f di energia

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (112)$$

In termini di lunghezza d'onda reciproca, che compare nella formula di Ridberg 100

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \\ k &= \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \\ k &= R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \end{aligned} \quad (113)$$

$$\text{con la costante } R_\infty = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3c} = 109\,737 \text{ cm}^{-1}$$

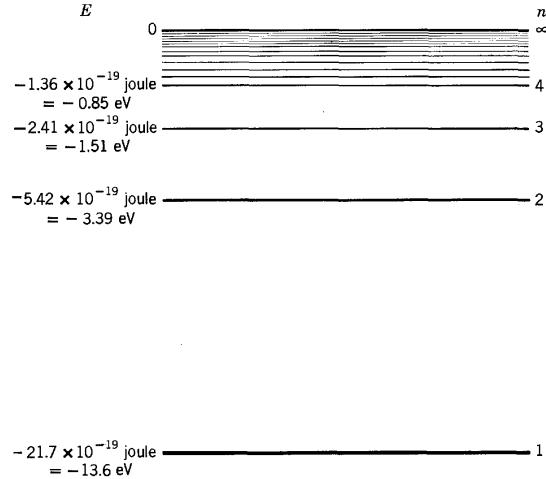


Figure 4-11 An energy-level diagram for the hydrogen atom.

Figure 35: Diagramma delle energie permesse nell'atomo di idrogeno

Dove R_∞ risulta un po' più grande della costante di Ridberg R_H per l'idrogeno. Tale formula restituisce tutti i valori di k del set di linee che costituiscono lo spettro atomico, con il vincolo sui numeri $n_i, n_f \in \mathbb{N}$ t.c. $n_i > n_f$. Il modello di Bohr spiega anche lo spettro di assorbimento: i fotoni assorbiti sono solo quelli che permettono agli elettroni di saltare ad uno stato con energia maggiore, per cui solo a determinate frequenze. Nello spettro di assorbimento possono avvenire solo quei processi per cui da $n = 1$ si passa a orbite di energia maggiore ovvero con $n > 1$ ed è per questo che potremo vedere in assorbimento solo la serie di Lyman; ciò è dovuto al fatto che il gas si trova inizialmente allo stato fondamentale, solo se fosse inizialmente in uno stato eccitato allora si vedrebbero ulteriori serie in assorbimento (Balmer, Paschen).

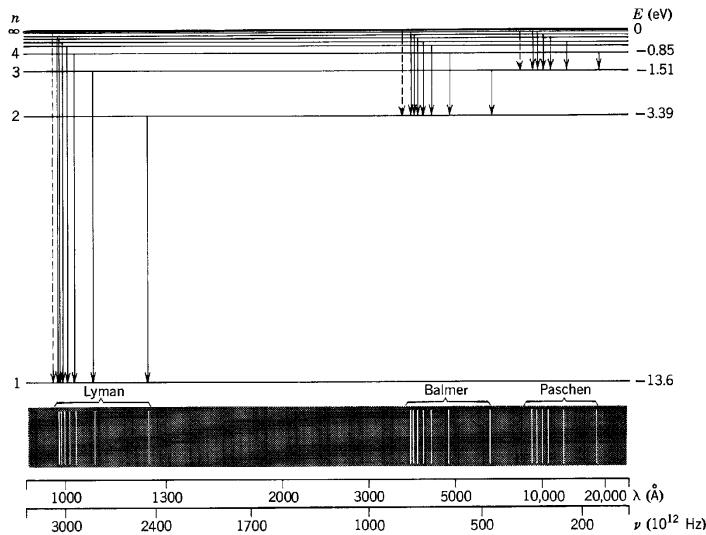


Figure 36: La serie di Lyman è costituita da tutte le transizioni da un qualsiasi stato n_i ad uno stato $n_f = 1$. La serie di Balmer è costituita da tutte le transizioni da un qualsiasi stato n_i ad uno stato $n_f = 2$. Analogamente per le altre serie. Nel transire da orbite superiori ad orbite inferiori l'elettrone perde energia emessa sotto forma di radiazione elettromagnetica.

Correzione massa ridotta Nei conti precedenti si era approssimato il nucleo fisso nello spazio, se invece si considerano nucleo ed elettrone entrambi orbitanti intorno al centro di massa si deve utilizzare la massa ridotta

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (114)$$

e questa correzione si applica anche alla costante di Ridberg

$$R_H^{teorico} = \frac{\mu}{m} R_\infty^{teorico} \quad (115)$$

In cui è facile vedere che

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{m} &= \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \\ \text{se } M &\gg m \Rightarrow \frac{m}{M} \rightarrow 0 \\ \frac{\mu}{m} &\rightarrow 1 \Rightarrow R_H \rightarrow R_\infty \end{aligned} \quad (116)$$

I valori della costante di Ridberg sono

$$\begin{aligned} R_\infty^{teorico} &= 109\,737 \text{ cm}^{-1} \\ R_H^{teorico} &= 109\,681 \text{ cm}^{-1} \\ R_H^{sperimento} &= 109\,678 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (117)$$

con questa correzione il valore su R_H teorico si avvicina notevolmente al valore sperimentale.

10.5 Esperimento di Franck-Hertz

Il setup sperimentale, vedi figura 37a, prevede un'ampolla con atomi di mercurio in cui si trova un filamento riscaldato che emette elettroni, una differenza di potenziale tra due piastre per accelerarli e farli passare attraverso una griglia carica positivamente.

La prima parte dell'esperimento Consiste nell'aumentare gradualmente il voltaggio accelerante, quindi l'energia degli elettroni, e per ogni valore misurare la corrente elettrica con un amperometro, vedi figura 37b,. Si accorsero che in corrispondenza dei minimi, a 4.89 V, 6.67 V, 8.84 V, 9.80 V, gli elettroni non raggiungono il piatto collettore. La spiegazione che diedero è che con energie minori di 4.0 eV l'elettrone urta contro l'atomo di mercurio senza perdere energia, mentre quando l'energia aumenta, ad esempio a 4.9 eV, l'elettrone perde tutta la sua energia non potendo più raggiungere l'altro elettrodo; quando l'energia supera ad esempio 6.0 eV l'elettrone perde parte della sua energia ma ne possiede ancora per arrivare all'altro elettrodo; in corrispondenza degli altri minimi succedono cose analoghe; ed infine per energie vicine a 10 eV ipotizzarono una doppia interazione che porta a perdere molta più energia. Solo gli elettroni che hanno energie precise fanno compiere agli elettroni dell'atomo salti energetici.

La seconda parte dell'esperimento Consiste nell'osservare la radiazione emessa dagli atomi di mercurio. Trovarono una corrispondenza, utilizzando l'equazione $E = h\nu$, tra le energie dei minimi di voltaggio e le frequenze della luce emessa. Vedi figura 38.

The Franck-Hertz experiment

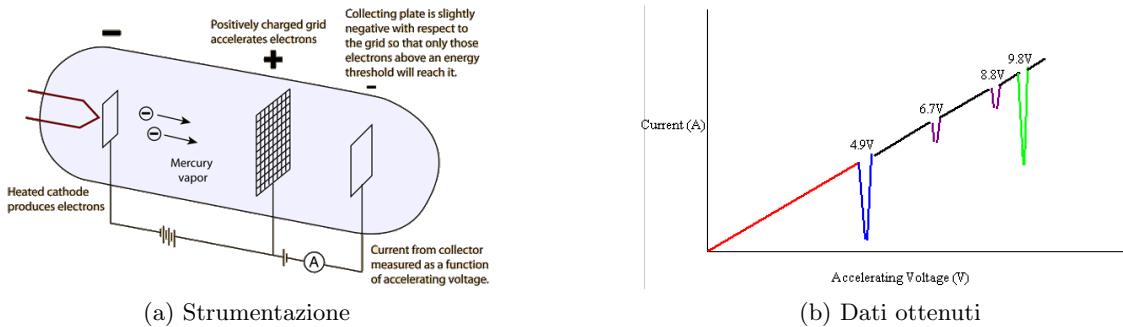


Figure 37: Esperimento di Franck e Hertz

λ		
140.6 nm	8.84 eV	
186.4 nm	6.67 eV	
254.0 nm	4.89 eV	
312.3 nm	3.98 eV	
572.9 nm	2.17 eV	
686.8 nm	1.81 eV	

Note that these wavelength/energy pairs correspond to the excitation levels of mercury vapour.

What about these wavelength/energy pairs?

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} (3.00 \times 10^8 \text{ nm})}{254 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.89 \text{ eV}$$

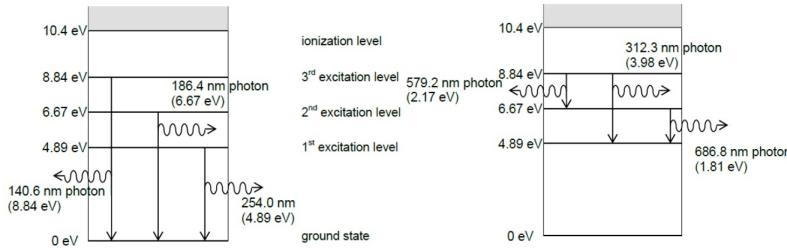


Figure 38: Livelli di ionizzazione degli elettroni all'interno dell'atomo di mercurio

10.6 Interpretazione di De Broglie

Interpretazione di De Broglie della regola di quantizzazione di Bohr. Parte fondamentale della "old quantum theory".

$$\begin{aligned} L &= mvr = pr = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \\ p &= \frac{h}{\lambda} \\ \frac{hr}{\lambda} &= \frac{nh}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad 2\pi r = n\lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \tag{118}$$

dove r è la circonferenza dell'orbita. Questo risultato illustra che le orbite permesse sono quelle tali per cui la circonferenza dell'orbita può contenere un numero intero di lunghezze d'onda di De Broglie. È un tentativo di De Broglie per unire la sua teoria al postulato di Bohr. Quindi l'onda che descrive l'elettrone può essere visualizzata come un'onda stazionaria avvolta sull'orbita.

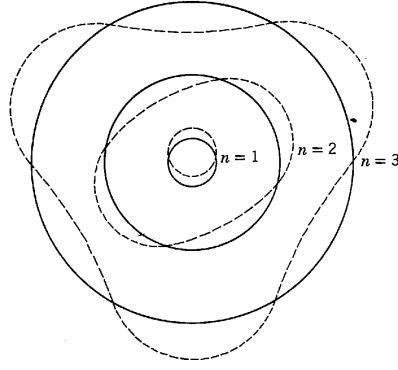


Figure 4-17 Illustrating standing de Broglie waves set up in the first three Bohr orbits. The locations of the nodes can, of course, be found anywhere on each orbit provided that their spacings are as shown.

Figure 39: Rappresentazione grafica dell'onda-elettrone attorno all'orbita

10.7 Modello di Wilson-Sommerfeld: orbita ellittica

Sommerfeld sviluppa un modello atomico simile a quello di Bohr ma con importanti differenze. Questo modello atomico adotta orbite ellittiche e non più circolari come nel modello di Bohr. Sommerfeld costruì questo modello per riuscire a modellizzare e spiegare una caratteristica degli spettri atomici: la *struttura fine*. Alcune linee degli spettri atomici sono in realtà composte da più linee, è possibile distinguere ciò a patto che si utilizzi un apparato di misura che abbia una grande precisione. La distanza tra queste linee che compongono le linee di emissione "grossolane", in termini di lunghezza d'onda, è $\Delta\lambda \sim 10^{-4}$ rispetto alla separazione tra diverse linee. Quindi vi è uno splitting della linea principale in sotto-linee molto piccolo. Il modello di Bohr non riesce a spiegare questo fenomeno, motivo per cui Sommerfeld pensa a questo diverso modello.

Sommerfeld applica le sue regole di quantizzazione alla coordinata angolare θ e alla coordinata radiale r

$$\oint L d\theta = n_\theta \hbar \quad \oint p_r dr = n_r \hbar \quad (119)$$

dalla prima ricava la quantizzazione del momento angolare

$$L = n_\theta \hbar \quad n_\theta = 1, 2, 3, \dots \quad (120)$$

e dalla seconda deriva la condizione

$$L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (121)$$

ed usando una relazione di stabilità meccanica, simile a quella utilizzata da Bohr, ottiene le relazioni per i semiassi dell'ellisse a, b e l'energia E

$$\begin{aligned} a &= \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n^2}{\mu e^2 Z} \quad b = a \frac{n_\theta}{n} \\ E &= -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \end{aligned} \quad (122)$$

dove μ è la *massa ridotta*, n_θ è il *numero quantico azimutale* e n è il *numero quantico principale* che corrispondono a

$$\begin{aligned} n &= n_\theta + n_r \\ n &= 1, 2, 3, \dots \\ n_\theta &= 1, 2, 3, \dots, n \end{aligned} \quad (123)$$

La forma dell'orbita risulta quindi essere legata al rapporto tra il semiasse maggiore e minore

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\theta}{n} \quad (124)$$

infatti nel caso in cui

- se $n = 1 \Rightarrow n_\theta = 1$ ho una sola orbita possibile che è circolare
- se $n = 2 \Rightarrow n_\theta = 1, 2$ quindi ho due possibili orbite di cui una circolare e una ellittica
- se $n = 3 \Rightarrow n_\theta = 1, 2, 3$ quindi ho tre possibili orbite di cui una circolare e due ellittiche

e così via al crescere di n . L'energia dipende solo da n , di conseguenza tutte le orbite con stesso n hanno la stessa energia e si dice che queste orbite sono *degeneri*.

Sommerfeld rimosse questo problema di degenerazione delle orbite con una correzione relativistica all'energia totale dell'elettrone:

$$\frac{v}{c} \simeq 10^{-4} \quad (125)$$

arrivando a dire che queste orbite non hanno la stessa energia e trovando l'energia delle orbite. Si noti che l'ordine di grandezza di tale correzione è equivalente all'ordine di grandezza dello splitting delle linee dello spettro atomico. E quindi lo splitting equivale alla radiazione emessa nel passaggio tra orbite *degeneri* con stesso n , con energie simili. La relazione per l'energia con la correzione relativistica trovata da Sommerfeld è

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta - \frac{3}{4n}} \right) \right] \quad (126)$$

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} = 7.297 \times 10^{-3} \quad \text{Costante di struttura fine}$$

introducendo la *costante di struttura fine* α .

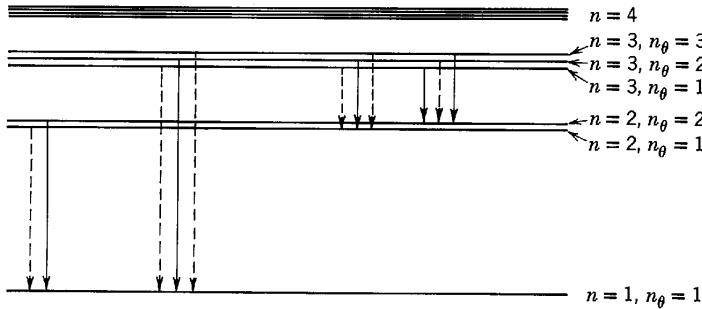


Figure 4-19 The fine-structure splitting of some energy levels of the hydrogen atom. The splitting is greatly exaggerated. Transitions which produce observed lines of the hydrogen spectrum are indicated by solid arrows.

Figure 40: Ogni livello energetico viene spartito in più livelli energetici molto vicini fra loro, a seconda del valore del numero quantico n . Le transizioni indicate con una linea tratteggiata non sono possibili.

Regola di selezione non tutte le transizioni sono permesse: solo le transizioni per cui è soddisfatta la regola di selezione sono possibili

$$n_{\theta_i} - n_{\theta_f} = \pm 1 \quad (127)$$

Conclusioni Il modello di Sommerfeld funziona molto bene ed ebbe un notevole successo, è però basato su una considerazione non corretta: la struttura fine non è conseguenza della correzione relativistica ma è conseguenza dell'interazione *spin-orbita* (vedi corso di Struttura della Materia 2). A Sommerfeld va attribuito il fatto di aver intuito che fosse necessario rimuovere la degenerazione delle orbite per interpretare la struttura fine. Questo modello non riesce a descrivere la probabilità delle transizioni e quindi l'intensità delle linee degli spettri atomici. Il modello descrive bene solo gli atomi ad un elettrone, quindi come l'idrogeno e pochi altri ionizzati. Inoltre questo modello offre una possibilità di visualizzazione grafica dei fenomeni che i modelli successivi non garantiranno.

Sarà la **teoria quanto-meccanica di Schrodinger** a rispondere a queste domande irrisolte con una interpretazione *probabilistica* piuttosto che deterministica. Le teorie di Sommerfeld sono superate dalla fisica moderna introdotta da Schrodinger ma rimangono molto valide e utili per analizzare sistemi semplici come l'atomo di idrogeno e sistemi periodici nel tempo, permettono di utilizzare un apparato matematico molto più semplice seppur lasciando una precisione minore sui risultati.

Regole di Wilson-Sommerfeld Wilson-Sommerfeld enunciarono delle regole per generalizzare i fenomeni fisici di quantizzazione di ogni sistema fisico in cui le coordinate sono funzioni periodiche del tempo.

$$\oint P_q dq = n_q h \quad (128)$$

in cui:

- n_q numero quantico
- q coordinata funzione periodica nel tempo
- p_q momento associato alla coordinata

esempio: oscillatore armonico semplice

$$E = K + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (129)$$

in cui x è la coordinata periodica nel tempo, p_x è il momento associato ad essa e k è la "costante elastica" associata all'oscillatore armonico.

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1 \quad (130)$$

è l'equazione di un'ellisse con semiassi

$$b = \sqrt{2mE} \quad a = \sqrt{\frac{2E}{k}} \quad (131)$$

nello spazio delle fasi. Quindi ogni stato istantaneo del moto di un oscillatore è rappresentato da un punto sull'ellisse. Durante un ciclo di vibrazione l'ellisse viene percorso una volta. Quindi l'integrale dell'equazione 128 rappresenta l'area del grafico nello spazio delle fasi ed equivale a

$$\oint P_x dx = \pi ab = \frac{2\pi E}{\sqrt{\frac{k}{m}}} \quad (132)$$

per un qualsiasi oscillatore armonico vale $\sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$

$$\oint P_x dx = \frac{E}{\nu} = n_x h \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{\nu} = n_x h = nh \quad (133)$$

da cui si ottiene la **legge di quantizzazione di Planck**.

$$E = nh\nu \quad (134)$$

Quindi tutti gli stati di oscillazione permessi sono ellissi nello spazio delle fasi e l'area racchiusa tra due ellissi successivi vale h .

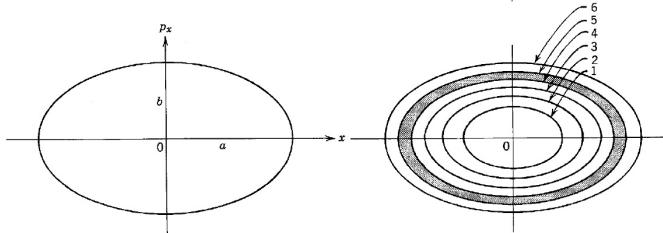


Figure 4-16 Left: A phase space diagram of the motion of the representative point for a linear simple harmonic oscillator. Right: The allowed energy states of the oscillator are represented by ellipses whose areas in phase space are given by nh . The space between adjacent ellipses (for example the shaded area) has an area h .

Figure 41: Rappresentazione grafica dello spazio delle fasi di un oscillatore armonico

esempio: elettrone in orbita circolare Consideriamo un elettrone in un'orbita circolare con raggio r , in cui prendo come coordinata l'angolo θ funzione del tempo (andamento a "dente di sega"), allora il momento angolare è costante, $L = mvr = const$

$$\begin{aligned} \oint p_q dq &= n_q h \oint L d\theta = nh \\ \oint L d\theta &= L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L \end{aligned} \quad (135)$$

da cui trovo ritrovo la **legge di quantizzazione del momento angolare** di Bohr

$$2\pi L = nh \quad \Rightarrow \quad L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (136)$$

esempio: particella confinata Consideriamo una particella confinata in una dimensione, libera di muoversi, lungo l'asse x , da $-\frac{a}{2}$ a $+\frac{a}{2}$, che sono appunto gli estremi della "scatola" di lunghezza totale a . Il momento p della particella rimane costante cambiando segno ad ogni rimbalzo. La regola di Wilson-Sommerfeld si traduce in

$$\begin{aligned} \oint p_x dx &= p \oint dx = 2pa = nh \\ \frac{nh}{p} &= 2a \quad \Rightarrow \quad n\lambda = 2a \end{aligned} \quad (137)$$

lo spazio $2a$ deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda di De Broglie. Significa che l'onda associata alla particella che si muove in una direzione è in fase con l'onda associata alla stessa particella che si muove nel verso opposto, la risultante è un'**onda stazionaria**. La regola di quantizzazione di Wilson-Sommerfeld può essere intesa come la richiesta che l'onda di De Broglie associata alla particella confinata in moto periodico sia stazionaria.

11 Teoria quanto-meccanica di Shrodinger

Con questa teoria è possibile esprimere l'equazione che controlla l'evoluzione di una funzione d'onda. Essa è una funzione delle coordinate spaziali e del tempo, avente il significato di un'ampiezza di probabilità. Sostanzialmente amplia il concetto dell'ipotesi di De Broglie. Questa è l'espressione del moto di una particella libera con momento costante

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{p} \\ \Psi(x, t) &= \sin\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right]\end{aligned}\tag{138}$$

Tuttavia se voglio considerare una particella con momento non costante, quindi su cui agisce una forza, essa è troppo semplice e occorre cercare un'equazione più complicata, che soddisfi le seguenti condizioni:

1. consistente con $\lambda = \frac{h}{p}$ e $\nu = \frac{E}{\hbar}$
2. consistente con $E = \frac{p^2}{2m} + V$
3. Lineare: ogni combinazione lineare di soluzioni deve essere anch'essa soluzione.
4. condizione di particella libera: $V(x, t) = V_0 = \text{cost.} \Rightarrow F = -\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = 0$

Nel caso di particella libera la soluzione dovrà appartenere al campo complesso e avrà forma

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t) \\ \text{con } k &= \frac{2\pi}{\lambda}\end{aligned}\tag{139}$$

Equazione di Schrodinger Nel 1925 Schrodinger postulò l'equazione per una particella quantistica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}\tag{140}$$

Essendo Ψ una funzione complessa cade l'idea di immaginarsi cosa ondeggi nel moto della particella.

Postulato di Born (1926) Si può definire $P(x, t)$, che esprime la probabilità di localizzare una particella, come:

$$\begin{aligned}P(x, t)dx &= \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx \\ P(x, t) &= \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2\end{aligned}\tag{141}$$

11.1 Derivazione della TISE

L'equazione di Shrodinger dipende dalle due variabili x e t ma si può risolvere mediante la tecnica di separazione delle variabili a patto che il potenziale non dipenda dal tempo ma solo da x

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \psi(x)\varphi(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) &= E\psi(x)\end{aligned}\tag{142}$$

ottengo l'Equazione di Schrodinger indipendente dal tempo, si noti che non è esplicitamente un valore complesso. E si trova, separatamente, la seguente soluzione per la parte temporale φ

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi(t)}{dt} &= -\frac{iE}{\hbar}\varphi(t) \\ \varphi(t) &= e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\end{aligned}\tag{143}$$

Come si arriva alla equazione di Schrodinger indipendente dal tempo

$$\begin{aligned}\frac{p^2}{2m} + V &= E \\ p &= \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar k \quad \text{con } k = \frac{2\pi}{\lambda} \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V &= E \\ k^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\end{aligned}\tag{144}$$

la funzione ψ per una particella libera e le sue derivate sono

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin kx \\ \frac{d\psi(x)}{dx} &= k \cos kx \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -k^2 \sin kx = -k^2 \psi(x) \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) &= E \psi(x)\end{aligned}\tag{145}$$

si ottiene così la funzione d'onda indipendente dal tempo, per ricavare il caso più generale si veda il corso di MQ. Per postulato si afferma che questa equazione sia valida anche nel caso di una particella soggetta ad una forza.

11.2 Particella libera

Soluzione per l'equazione di Schrodinger nel caso di una particella libera

$$\text{particella libera} \quad \Rightarrow \quad V(x) = \text{costante} \quad \Leftrightarrow \quad F = -\frac{dV(x)}{dx} = 0\tag{146}$$

poiché il potenziale è una costante posso sceglierlo nullo, ovvero $V(x) = 0$. L'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E \psi(x)\tag{147}$$

La soluzione generale dipendente dal tempo si ricava essere il prodotto tra la $\psi(x)$ soluzione all'equazione spaziale e la $\phi(t)$ soluzione all'equazione temporale 143 , ovvero

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\tag{148}$$

ed è anche vero che possiamo esprimere la funzione d'onda totale come

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t) \\ &= e^{i(kx - \omega t)} = e^{ikx} e^{-i\omega t}\end{aligned}\quad (149)$$

confrontando le due forme 148 e 149 di $\Psi(x, t)$ emerge subito l'equazione

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad (150)$$

ricordando le forme di k e ω

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad (151)$$

In effetti le soluzioni all'TISE (Time Indipendent Schrodinger Equation) sono due

$$\begin{aligned}\psi(x) &= e^{ikx} \\ \psi(x) &= e^{-ikx}\end{aligned}\quad (152)$$

e quindi anche una combinazione lineare delle due deve essere una soluzione alla TISE

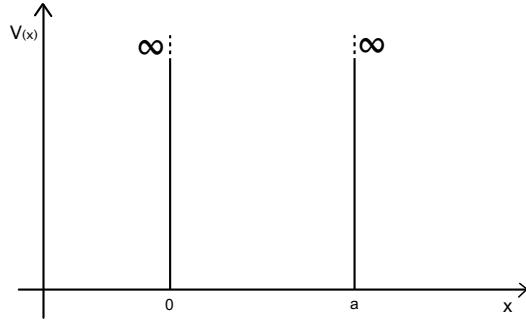
$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (153)$$

Se ho la condizione per cui $|A| = |B|$ si realizza il caso di onda stazionaria, ovvero ho due onde "viaggianti" in direzioni opposte. Notare inoltre che in tale condizione la particella potrà trovarsi ovunque in x e

$$\psi^*(x)\psi(x) = A^*A \Rightarrow \Delta x = \infty \quad \Delta p = 0 \quad (154)$$

la notazione di Schrodinger deve necessariamente essere consistente con il Principio di Indeterminazione di Heisemberg.

Esempio: Buca infinita di potenziale Considero il caso 1-dimensionale, in cui la particella è confinata in una regione di spazio in cui il potenziale è nullo e fuori dal quale è infinito.



$$V(x) = \begin{cases} \infty & x > a \vee x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \end{cases} \quad \begin{array}{ll} \text{regione I} & \\ \text{regione II} & \end{array} \quad (155)$$

nella regione I del potenziale la funzione d'onda dovrà essere nulla per cui $\psi(x) = 0$, invece la funzione d'onda nella regione II sarà $\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$, quindi la particella è libera di muoversi

avanti e indietro nell'intervallo $[0, a]$. La funzione d'onda deve però essere stazionaria, non "viag-giante", poiché ha dei nodi fissi in corrispondenza degli estremi. Quindi imponendo la condizione di annullamento di ψ agli estremi ci permette di ricavare per l'estremo $x = 0$

$$\begin{aligned}\psi(0) &= A + B = 0 \Rightarrow B = -A \\ \Psi(x) &= A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \sin(kx) = c \sin(kx) \\ \Rightarrow c &= 2iA\end{aligned}\tag{156}$$

e per $x = a$

$$\begin{aligned}\psi(a) &= c \sin(ka) = 0 \\ \Rightarrow c &= 0 \text{ caso banale} \Rightarrow c \neq 0 \\ \Rightarrow \sin(ka) &= 0 \Leftrightarrow ka = n\pi \quad \text{con } n \in Z \\ k = \frac{n\pi}{a} &\Rightarrow p = \hbar k = \frac{n\pi\hbar}{a}\end{aligned}\tag{157}$$

si ritrova la quantizzazione del momento p .

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \quad \text{con } n \in Z\tag{158}$$

A differenza della meccanica classica, in meccanica quantistica l'energia della particella (confinata) è quantizzata: può quindi assumere solo certi valori di energia *permessi*.

$$\begin{aligned}E &= \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \\ E_1 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \\ E_2 &= 4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 4E_1 \\ E_3 &= 9 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 9E_1\end{aligned}\tag{159}$$

Allora le funzioni d'onda per la particella corrispondenti ai diversi valori di k sono

$$\psi_n(x) = c \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\tag{160}$$

sono le funzioni dell'ampiezza delle onde stazionarie all'interno della buca infinita di potenziale. Il minimo dell'energia non è zero, bensì $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ è da notare che è una diretta conseguenza del principio di indeterminazione.

Esempio: Particella in una scatola 3-D Il momento p lungo le tre dimensioni sarà dipendente da tre numeri quantici n_1, n_2, n_3 e dalle tre dimensioni della scatola a, b, c , per cui

$$\begin{aligned}p_x &= \frac{\pi \hbar n_x}{a} \\ p_y &= \frac{\pi \hbar n_y}{b} \\ p_z &= \frac{\pi \hbar n_z}{c}\end{aligned}\tag{161}$$

Per cui l'energia risulta

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (162)$$

e l'equazione d'onda diventa

$$\psi(x) = c \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi x}{b} \sin \frac{n_3 \pi x}{c} \quad (163)$$

Si ha una scatola cubica se $a = b = c$ per cui l'energia diventa

$$\begin{aligned} E &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} r^2 \\ r^2 &= n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \end{aligned} \quad (164)$$

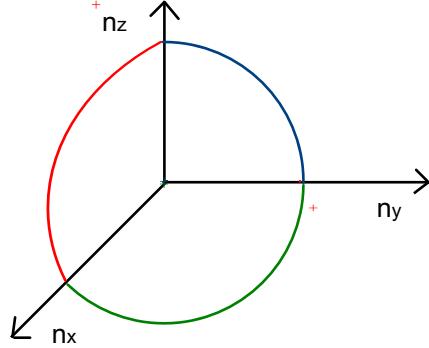
Tutti gli stati energetici corrispondenti a diversi valori per n_1^2, n_2^2, n_3^2 che portano ad uno stesso valore di r^2 hanno la stessa energia, ma non hanno la stessa funzione d'onda. Il fenomeno è detto di *degenerazione*. Per valori piccoli di a i livelli energetici sono molto distanti fra loro, se aumenta le dimensioni della scatola e a è grande i livelli energetici saranno molto ravvicinati fino a formare quasi un continuo di stati.

11.3 Densità di livelli energetici

Calcoliamo il numero di livelli energetici nel range dE per una particella in una scatola cubica. Nello spazio degli n , che è definito dalla terna (n_x, n_y, n_z) , ogni punto P rappresenta un livello di energia possibile per la particella nella scatola cubica. Tutti i punti che giacciono su una superficie di raggio r hanno la stessa energia.

$$r^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \quad (165)$$

Per contare il numero di stati $N(E)$ che sono contenuti in un ottante di sfera calcoliamo il volume



$(V = a^3)$ della sfera di raggio r e moltiplichiamo per $\frac{1}{8}$

$$N(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = \frac{\pi}{6} a^3 \left(\frac{2mE}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{8\pi V}{3\hbar^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}} \quad (166)$$

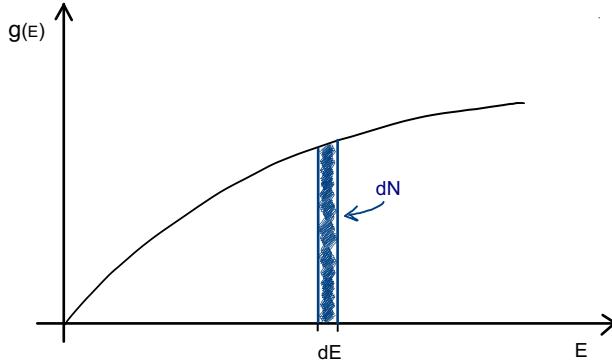
differenziando la relazione precedente si trova

$$dN(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{\frac{1}{2}}}{\hbar^3} E^{\frac{1}{2}} dE \quad (167)$$

Si introduce una *funzione densità degli stati* $g(E)$ che definisce il numero di stati di energia possibile nell'intervallo dE , definita come

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (168)$$

Posso allora definire una *funzione densità degli stati* $g(p)$ dipendente dal momento p



$$\begin{aligned} dN &= g(p)dp = g(E)dE \\ \frac{dN}{dp} &= g(p) = g(E)\frac{dE}{dp} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \end{aligned} \quad (169)$$

Considero dei fotoni

$$\begin{aligned} p &= \frac{h}{\lambda} & \nu &= \frac{c}{\lambda} \\ p &= \frac{h\nu}{c} \end{aligned} \quad (170)$$

Posso allora definire una *funzione densità degli stati* $g(\nu)$ in funzione della frequenza ν

$$\begin{aligned} g(\nu) &= g(p)dp \\ g(\nu) &= g(p)\frac{dp}{d\nu} = 2 \cdot \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 \end{aligned} \quad (171)$$

dove aggiungo un fattore 2 poiché sto considerando dei fotoni, delle particelle con $spin = \frac{1}{2}$, che hanno due possibili stati di polarizzazione. Ottengo così alla relazione per il numero di modi delle frequenze permesse per le onde elettromagnetiche stazionarie nella cavità di corpo nero. Il tipo di approccio di questi calcoli è simile a quanto visto contando le onde stazionarie come visto nel capitolo sul corpo nero.

12 Principio di Esclusione di Pauli

Si consideri una scatola contenente due particelle, in Fisica Classica è sempre possibile distinguere il moto dell'una da quello dell'altra. Ed anche dopo un certo tempo ed una certa evoluzione sarà possibile distinguerle. In Meccanica Quantistica invece, a causa del Principio di Indeterminazione, le due particelle sono indistinguibili poiché le due funzioni d'onda si sovrappongono ed interferiscono.

Dunque occorre richiedere che tutti i risultati quanto-mecchanici, derivanti da calcoli fatti con la teoria quanto-mecchanica di Schrodinger, non devono dipendere dall'assegnare di un'etichetta a particelle identiche: le particelle sono indistinguibili in meccanica quantistica. È necessario scrivere quindi funzioni d'onda che tengano di questa condizione.

Partiamo scrivendo l'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo per due particelle che non interagiscono tra loro, quindi si muovono indipendentemente l'una dall'altra

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_2^2} \right) + V_T \psi_T = E_T \psi_T \quad (172)$$

nelle quali la funzione d'onda complessiva, che è il prodotto tra le funzioni d'onda delle due particelle, ed il potenziale, che è la somma tra i potenziali di ciascuna, sono definiti come

$$\begin{aligned} \psi_T &= \psi(x_1, y_1, z_1) \psi(x_2, y_2, z_2) = \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \\ V_T &= V(x_1, y_1, z_1) + V(x_2, y_2, z_2) \end{aligned} \quad (173)$$

Ogni soluzione richiede 3 numeri quantici per specificare la dipendenza da x, y, z . Serve un ulteriore numero quantico per identificare lo spin. Quindi per ogni particella, per ogni ψ , sono necessari quattro numeri quantici per definire lo stato quantico. Introduco allora la notazione seguente, vista in precedenza, per indicare che la particella 1 si trova nello stato quantico α

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1) &= \psi_\alpha(1) \\ \psi_T(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) &= \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \end{aligned} \quad (174)$$

Calcoliamo la densità di probabilità Dati questi due possibili modi per scrivere la funzione d'onda totale

$$\begin{aligned} \psi_T &= \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \\ \psi_T &= \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2) \end{aligned} \quad (175)$$

calcolo la probabilità come

$$\begin{aligned} 1) \psi_T^* \psi_T &= \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \\ 2) \psi_T^* \psi_T &= \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2) \end{aligned} \quad (176)$$

dato che le due particelle sono indistinguibili, potrei scambiare le etichette assegnate in precedenza senza che la densità di probabilità cambi, allora scambio le etichette $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 1$:

$$\begin{aligned} 1) \psi_T^* \psi_T &= \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) \\ 2) \psi_T^* \psi_T &= \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta(2) \psi_\alpha(1) \end{aligned} \quad (177)$$

otteniamo così un risultato diverso dal caso precedente, significa che non è questo il modo esatto per scrivere l'equazione di Schrodinger poiché non tiene conto del concetto di indistinguibilità.

È però possibile scrivere le equazioni, in modo che la densità di probabilità non cambi, e abbiamo due modi per farlo

$$\begin{aligned}\psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \text{ soluzione simmetrica} \\ \psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \text{ soluzione antisimmetrica}\end{aligned}\tag{178}$$

sono autofunzioni diverse, che corrispondono alla stessa energia totale e che sono entrambe soluzioni dell'equazione di Schrodinger indipendente dal tempo. Questo concetto di scambio delle etichette viene indicato con *degenerazione di scambio*. Vediamo cosa succede scambiando le etichette ottenendo le espressioni

$$\begin{aligned}\psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_s \\ \psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_a\end{aligned}\tag{179}$$

il motivo per cui la primia viene chiamata "simmetrica" è dipende dal fatto che ψ_s con le etichette scambiate equivale ancora a ψ_s ; il motivo per cui la seconda viene chiamata "antisimmetrica" è dipende dal fatto che ψ_a con le etichette scambiate equivale a $-\psi_a$.

La densità della probabilità in entrambi i casi viene conservata:

$$\begin{aligned}\psi_s^* \psi_s &\rightarrow \psi_s^* \psi_s \\ \psi_a^* \psi_a &\rightarrow (-1)^2 \psi_a^* \psi_a = \psi_a^* \psi_a\end{aligned}\tag{180}$$

Principio di esclusione di Pauli (1925) Pauli espresse il principio come: *in un atomo multi-elettronico non ci può essere più di un elettrone nello stesso stato quantico*. Successivamente, lo stesso Pauli, stabilì che il principio di esclusione da lui pronunciato rappresenta una proprietà propria degli elettroni e non dell'atomo a cui appartengono, per cui lo riformulò come: *in un sistema multi-elettronico non ci può essere più di un elettrone nello stesso stato quantico*.

Supponiamo allora il contrario, supponiamo di trovare due particelle nello stesso stato quantico α :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)] = 0\tag{181}$$

quindi se due particelle sono descritte da una funzione antisimmetrica non possono stare nello stesso stato quantico, risulta infatti zero la densità di probabilità di trovarele.

Posso allora riformulare il principio dicendo che: *un sistema multi-elettronico (contenente molti elettroni) deve essere descritto da una autofunzione totale antisimmetrica*.

Il fatto che alcune particelle siano descritte da un'autofunzione simmetrica ed altre da un'autofunzione antisimmetrica è una proprietà fondamentale delle particelle, alla pari della massa, della carica o dello spin. Si definisce quindi il carattere di simmetria, vedi tabella 1. Le particelle che ubbidiscono al Principio di esclusione di Pauli e hanno carattere antisimmetrico sono dette *fermioni*, hanno spin semi-intero ($1/2$), mentre le particelle che non ubbidiscono al Principio di esclusione di Pauli e hanno carattere simmetrico sono dette *bosoni*, hanno spin intero ($0, 1$). Il nome "fermione"/"bosone" deriva dal carattere di simmetria della particella. Dunque i *fermioni* sono descritti da funzioni d'onda antisimmetriche e i *bosoni* sono descritti da funzioni d'onda simmetriche.

Abbiamo visto sopra che supponendo di avere due particelle che ubbidiscono al Principio di esclusione di Pauli (fermioni) e che si trovano nello stesso stato quantico α si ottiene una densità

Particella	Simmetria	Nome generico	Spin (s)
Elettrone	antisimmetrica	fermione	1/2
Positrone	antisimmetrica	fermione	1/2
Protone	antisimmetrica	fermione	1/2
Neutrone	antisimmetrica	fermione	1/2
Muone	antisimmetrica	fermione	1/2
Fotone	simmetrica	bosone	1
Particella α	simmetrica	bosone	0
Atomo di elio	simmetrica	bosone	0
Mesone π	simmetrica	bosone	0
Deuterone	simmetrica	bosone	1

Table 1: Carattere di simmetria di alcune particelle note e spin

di probabilità di localizzarle nulla, hanno infatti carattere antisimmetrico. Al contrario, nel caso dei bosoni, particelle descritte da funzioni d'onda simmetriche, la presenza di una particella un un certo stato quantico aumenta la probabilità di trovare anche l'altra nello stesso stato quantico. Partendo dalla prima della 178, scrivo la funzione d'onda per i bosoni e suppongo di avere entrambi nello stesso stato quantico

$$\begin{aligned} \psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \\ &\text{imponendo } \beta = \alpha \\ \psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)] = \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \\ &= \sqrt{2}\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \end{aligned} \tag{182}$$

per cui la densità di probabilità diventa

$$\psi_s^* \psi_s = 2\psi_\beta^*(1)\psi_\beta(2)\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \neq 0 \tag{183}$$

Quindi la probabilità di trovare due bosoni, considerando l'indistinguibilità, è doppia rispetto al caso in cui non ne tenga conto:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \\ &\text{imponendo } \beta = \alpha \\ \psi &= \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) \\ \psi_s^* \psi_s &= \psi_\beta^*(1)\psi_\beta(2)\psi_\beta(1)\psi_\beta(2) \end{aligned} \tag{184}$$

In riferimento al capitolo precedente: la funzione densità degli stati per i fotoni viene moltiplicata per un fattore 2 poiché il fotone è un bosone.

13 Meccanica Statistica

La meccanica statistica si utilizza in contesti in cui il sistema fisico è costituito da un elevato numero di elementi. Se ad esempio consideriamo una mole di un gas stiamo considerando un sistema con 6.02×10^{23} particelle (corrispondente al numero di Avogadro N_A), risulterà quindi impossibile utilizzare un approccio in cui studiare il comportamento e l'evoluzione delle singole particelle. Si usa allora un approccio statistico, mediando posizioni e velocità, questo metodo è utilizzato ad esempio per sistemi termodinamici.

Particella viene utilizzato in senso ampio per indicare ogni unità ben definita che compone il sistema, potrà essere un atomo, una molecola, un elettrone e così via.

Considero un sistema di N particelle

$$n_1, n_2, n_3, \dots \quad (185)$$

e considero che ognuna abbia a disposizione diversi livelli di energia

$$E_1, E_2, E_3, \dots \quad (186)$$

in cui si può trovare, tali stati potranno essere discreti e ben distanziati oppure tanto vicini da formare quasi un continuo. Se assumiamo che tali stati siano discreti e che ogni particella n_i si trovi in uno stato di energia E_i , allora il numero totale di particelle è dato da

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_s n_s \quad (187)$$

che risulta essere una costante e l'energia totale del sistema è

$$U_{tot} = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots = \sum_s n_s E_s \quad (188)$$

che, considerando un sistema isolato, risulta anch'essa una costante.

Esistono più distribuzioni possibili per le particelle fra i vari livelli energetici, che sono dette *partizioni*, e per ogni stato macroscopico del sistema (definito da N , U , dal tipo di particella, ecc...) esiste una partizione più probabile delle altre. Quando il sistema raggiunge la partizione più probabile allora il sistema è all'*equilibrio statistico* e tenderà a rimanerci fintanto che non subentrerà un agente esterno.

Per studiare un sistema statistico dobbiamo trovare la partizione più probabile che corrisponde a trovare la legge di distribuzione, da cui potremo dedurre le proprietà macroscopiche del sistema che saranno le proprietà medie del sistema complessivo.

Come si ottengono le leggi di distribuzione? Vedremo ora tre casi: la statistica classica, nel caso in cui le particelle siano distinguibili, e le statistiche quantistiche per indistinguibili, quindi bosoni e fermioni.

13.1 Statistica classica di Maxwell Boltzmann

La statistica di Maxwell-Boltzmann è anche detta statistica classica, assume che le particelle siano identiche e distinguibili, quindi possono essere etichettate eccetto per riarrangiamenti entro lo stesso stato di energia. Vediamo ad esempio il grafico 44 che rappresenta una possibile partizione tra i livelli energetici Assumiamo che ognuno di questi livelli abbia la stessa probabilità di essere occupato. La probabilità di una partizione è proporzionale al numero di modi differenti con cui le particelle possono essere distribuite tra i livelli di energia per produrre la partizione stessa.

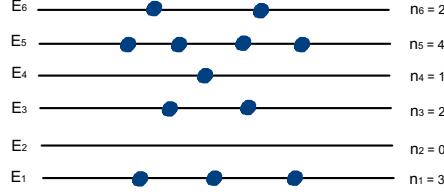


Figure 42: Esempio rappresentativo di una partizione, per la distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Analizziamo ad esempio il caso in figura 44, vogliamo contare il numero di modi diversi con cui ottenere tale partizione. Suppongo di avere un sistema a N particelle. Il modo di "piazzare" le prime tre particelle è dato dal prodotto

$$N(N-1)(N-2) = \frac{N!}{(N-3)!} \quad (189)$$

Se le particelle fossero a, b, c , potrei sceglierle in 6 diversi ordini dati da

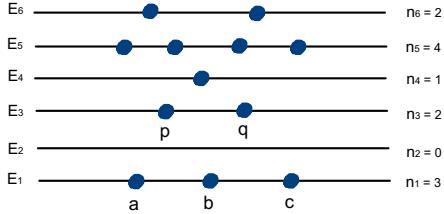


Figure 43: Esempio rappresentativo di una partizione, per la distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$\begin{aligned} 3! &= 6 \text{ diversi ordini} \\ abc, bca, cab, bac, acb, cba \end{aligned} \quad (190)$$

questi 6 diversi ordini corrispondono alla stessa partizione, allora il numero precedente lo devo dividere per un fattore $3!$ ovvero

$$N(N-1)(N-2) = \frac{N!}{3!(N-3)!} \quad (191)$$

Per cui generalizzando il problema: il numero di modi distinti P_1 di mettere n_1 particelle nel livello E_1 è

$$P_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \quad (192)$$

Considerando il secondo livello: ho a disposizione un numero $N - n_1$ particelle, per cui il numero di modi distinti P_2 di mettere n_2 particelle nel livello E_2 sarà dato da

$$P_2 = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \quad (193)$$

Analogamente per il terzo stato

$$P_3 = \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!} \quad (194)$$

Estendendo questo ragionamento si trova il seguente risultato per il livello P_s

$$P_s = \frac{(N - n_1 - n_2 - \dots - n_{s-1})!}{n_s!(N - n_1 - n_2 - \dots - n_s)!} \quad (195)$$

da cui si ricava W , che indica il numero di modi diversi totali per fare la partizione, nel quale molti termini si semplificano:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots} = \prod_s P_s \quad (196)$$

La probabilità di trovare la partizione è proporzionale al numero W : più tale numero è alto, più è alta la probabilità che quella partizione si realizzi.

Livelli degeneri È necessario tener conto della correzione dovuta alla *degenerazione*: più stati (diversi) corrispondono alla stessa energia, per cui ad esempio potrò distribuire le n_1 particelle che stanno nel livello E_1 in $g_1^{n_1}$ (inteso come g_1 elevato alla n_1) modi diversi. Rispetto a quanto ricavato sopra, per il livello 1 il risultato si modifica con l'aggiunta del fattore moltiplicativo $g_1^{n_1}$

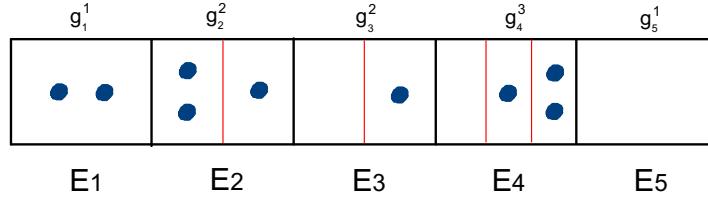


Figure 44: Livelli degeneri

$$P_1 = \frac{N!g_1^{n_1}}{n_1!(N - n_1)!} \quad (197)$$

analogo per tutti gli stati, quindi per lo stato P_s ho

$$P_s = \frac{g_s^{n_s}(N - n_1 - n_2 - \dots - n_{s-1})!}{n_s!(N - n_1 - n_2 - \dots - n_s)!} = \frac{g_s^{n_s}(N - \sum_{i=1}^{s-1} n_i)!}{n_s!(N - \sum_{i=1}^s n_i)!} \quad (198)$$

Il numero di modi totali distinti W sarà quindi dato da

$$W(n_1, \dots, n_s) = \prod_{s=1}^{\infty} P_s = N! \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \quad (199)$$

La distribuzione più probabile è quella che massimizza il numero W è il concetto chiave della meccanica statistica. Vediamo ora come ricavare il set di numeri $n_1 \dots n_s$ che massimizza W , tenendo presente le due condizioni iniziali:

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} n_s \quad U = \sum_{s=1}^{\infty} n_s E_s \quad (200)$$

il numero delle particelle iniziali N è fisso e l'energia totale è costante U .

Se invece di massimizzare W si massimizza $\ln(W)$, i prodotti diventano somme che mi agevolano i conti, questa operazione è consentita poiché valida in generale tra $f(x)$ e $\ln(f(x))$. Quindi significa

$$\delta(W) = 0 \Leftrightarrow \delta(\ln W) = 0 \quad (201)$$

$$\delta(\ln W) = \frac{\partial(\ln W)}{\partial n_s} \delta n_s = 0 \quad (202)$$

δn_s rappresenta la *piccola variazione* sul numero n_s , che dovrà essere anch'essa compatibile con i due vincoli

$$\delta N = \sum_{s=1}^{\infty} \delta n_s = 0 \quad \delta U = \sum_{s=1}^{\infty} E_s \delta n_s = 0 \quad (203)$$

questo problema si risolve con il metodo dei *moltiplicatori di Lagrange*, accorpando le equazioni 202 e 203

$$\begin{aligned} \delta(\ln W) - \alpha \delta N - \beta \delta U &= 0 \\ \delta(\ln W) - \alpha \sum_{s=1}^{\infty} \delta n_s - \beta \sum_{s=1}^{\infty} E_s \delta n_s &= 0 \end{aligned} \quad (204)$$

dove α e β sono i coefficienti dei moltiplicatori di Lagrange, tali che α è il moltiplicatore collegato al vincolo riguardante il numero N di particelle totali che è costante (prima equazione della 203) e β è il moltiplicatore collegato al vincolo riguardante l'energia U del sistema costante (seconda equazione della 203). Analizziamo allora il logaritmo di W

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \left[N! \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \right] \\ &= \ln N! + \sum_{s=1}^{\infty} \ln \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \\ &= \ln N! + \sum_{s=1}^{\infty} (n_s \ln g_s - \ln n_s!) \end{aligned} \quad (205)$$

e applichiamo l'*approssimazione di Stirling* 206 all'ultimo termine

$$\ln x! \rightarrow x \ln x - x \quad \text{per } x \rightarrow \infty \quad (206)$$

quindi l'equazione 205 diventa

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! + \sum_{s=1}^{\infty} (n_s \ln g_s - n_s \ln n_s + n_s) \\ &= \ln N! + \sum_{s=1}^{\infty} (\ln g_s - \ln n_s + 1) n_s \end{aligned} \quad (207)$$

Ora usando la condizione 202, eseguiamo la derivata parziale in n_s e otteniamo

$$\begin{aligned} \delta(\ln W) &= \frac{\partial}{\partial n_s} \left[\ln N! + \sum_{s=1}^{\infty} (\ln g_s - \ln n_s + 1) n_s \right] \delta n_s \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} (\ln g_s - \ln n_s - 1 + 1) \delta n_s \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} (\ln g_s - \ln n_s) \delta n_s \end{aligned} \quad (208)$$

sostituiamo questo risultato nell'equazione 204 e otteniamo

$$\sum_{s=1}^{\infty} (\ln g_s - \ln n_s - \alpha - \beta E_s) \delta n_s = 0 \quad (209)$$

che sarà verificata per

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^{\infty} [\ln g_s - \ln n_s] \delta n_s &= \sum_{s=1}^{\infty} (\alpha + \beta E_s) \delta n_s \\ \ln \frac{g_s}{n_s} &= \alpha + \beta E_s \\ \frac{g_s}{n_s} &= e^{\alpha + \beta E_s} \end{aligned} \quad (210)$$

da cui otteniamo i valori di n_s in funzione di α e β

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s}} \quad (211)$$

arrivando infine alla *Legge di distribuzione di Maxwell Boltzmann*. Da cui possiamo ricavare la *Funzione di Partizione Z*

$$\begin{aligned} N &= \sum_{s=1}^{\infty} n_s = \sum_{s=1}^{\infty} g_s e^{-\alpha} e^{-\beta E_s} \\ e^{-\alpha} &= \frac{N}{g_s e^{-\beta E_s}} = \frac{N}{Z} \Rightarrow Z = \sum_{s=1}^{\infty} g_s e^{-\beta E_s} \end{aligned} \quad (212)$$

e possiamo riscrivere la *Legge di distribuzione di Maxwell Boltzmann* come

$$n_s = \frac{N}{Z} g_s e^{-\beta E_s} \quad (213)$$

che è un'espressione dei numeri n_s che massimizza il valore del numero W , ovvero la partizione più probabile. Nella statistica classica di Maxwell Boltzmann $\frac{n_s}{N}$ è la probabilità che una particella abbia energia E_s e vale

$$\frac{n_s}{N} = \frac{1}{Z} g_s e^{-\beta E_s} \quad (214)$$

che sarà anche la probabilità di occupazione del livello E_s .

13.2 Statistica quantistica di Bose Einstein

La Statistica quantistica di Bose Einstein si applica a particelle che non rispettano il Principio di esclusione di Pauli, quindi i bosoni. Essendo particelle quantistiche e quindi non distinguibili non posso applicare la statistica classica 192, ovvero non posso più contare le scelte possibili per una data particella ma considero il set di particelle tutto insieme e quello che devo considerare sono gli stati g_s in un certo livello generico E_s e contare il numero di modi in cui n_s particelle possono andare nei g_s stati del livello energetico E_s . Supponiamo, ad esempio illustrativo, una schematizzazione di un unico generico livello E_s come in figura 45, otteniamo un diverso *modo* cambiando il numero di particelle in uno o più stati, ma non otteniamo un *modo* nuovo se scambiamo due particelle fra loro all'interno dello stesso stato o tra i diversi stati dello stesso livello.

Per contare il numero di modi vediamo il seguente ragionamento: ci sono $g_s - 1$ linee di divisione tra gli stati e ci sono $n_s + g_s - 1$ particelle + linee di divisione quindi nel caso in esempio ho:

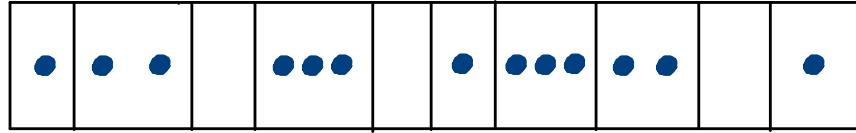


Figure 45: Livello energetico E_s , $n_s = 13$ particelle, $g_s = 10$ stati nel livello

- $g_s - 1 = 10 - 1 = 9$ linee di divisione
- $n_s + g_s - 1 = 13 + 10 - 1 = 22$ particelle + linee di divisione

Posso ottenere il seguente altro modo di figura 46 variando la composizione dei soli primi due stati posso ottenerlo sia spostando una particella da uno stato all'altro sia spostando la linea di divisione

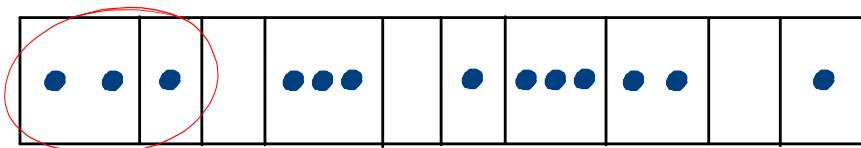


Figure 46: Livello energetico E_s , $n_s = 13$ particelle, $g_s = 10$ stati nel livello

e dividendo diversamente le particelle. Quindi ci sono $(n_s + g_s - 1)!$ possibili permutazioni di particelle e linee di divisione che posso compiere, però alcune permutazioni non producono nuovi modi, quindi il numero totale di modi distinguibili di distribuire n_s particelle nei g_s stati del livello E_s è

$$P_s = \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s!(g_s - 1)!} \quad (215)$$

per cui il numero di modi totali è

$$W(n_1, \dots, n_s) = \prod_{s=1}^{\infty} P_s = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s!(g_s - 1)!} \quad (216)$$

Quindi ora, come visto nella statistica precedente, cerco di massimizzare il numero W , ovvero massimizzo $\ln W$, utilizzando l'approssimazione di Stirling, in cui approssimo per $(x+1) \rightarrow x$ quando $x \rightarrow \infty$

$$\ln(x+1)! \rightarrow x \ln x - x \quad \text{per } x \rightarrow \infty \quad (217)$$

e trovo

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln(n_s + g_s - 1)! - \ln n_s! - \ln(g_s - 1)! \right] \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} \left[(n_s + g_s)(\ln(n_s + g_s) - 1) - n_s(\ln n_s - 1) - g_s(\ln g_s - 1) \right] \end{aligned} \quad (218)$$

che differenziata diventa

$$\delta(\ln W) = \sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln(n_s + g_s) - \ln n_s \right] \delta n_s \quad (219)$$

inserendo questo risultato nella 204 ottengo l'equazione da cui posso ottenere i valori di n_s in funzione di α e di β

$$\sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln(n_s + g_s) - \ln n_s - \alpha - \beta E_s \right] \delta n_s = 0 \quad (220)$$

verificata per

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln \left(1 + \frac{g_s}{n_s} \right) \right] \delta n_s &= \sum_{s=1}^{\infty} \left[\alpha + \beta E_s \right] \delta n_s \\ \ln \left(1 + \frac{g_s}{n_s} \right) &= \alpha + \beta E_s \\ 1 + \frac{g_s}{n_s} &= e^{\alpha + \beta E_s} \end{aligned} \quad (221)$$

arrivando infine alla *Legge di distribuzione di Bose Einstein*

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1} \quad (222)$$

13.3 Statistica quantistica di Fermi Dirac

La Statistica quantistica di Fermi Dirac si applica a particelle che obbediscono al Principio di esclusione di Pauli, quindi i fermioni. Considero un livello energetico E_s in cui ho n_s particelle e g_s stati disponibili e però devo tenere conto del principio di esclusione di Pauli, quindi devo contare i modi possibili per la partizione con la condizione che non ci sia più di una particella per ogni stato. Possiamo allora dividere tutti gli stati in due gruppi: n_s sono tutti gli stati occupati e $(g_s - n_s)$ sono tutti gli stati non occupati. Per cui il numero di modi è

$$P_s = \frac{g_s!}{n_s!(g_s - n_s)!} \quad (223)$$

che è analogo nella statistica classica per P_1 del primo livello... Il numero totale W è

$$W = \prod_{s=1}^{\infty} P_s = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s!}{n_s!(g_s - n_s)!} \quad (224)$$

quindi come nei casi precedenti

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln g_s! - \ln n_s! - \ln(g_s - n_s)! \right] \\ &= \sum_{s=1}^{\infty} \left[g_s \ln g_s - n_s \ln n_s - (g_s - n_s) \ln(g_s - n_s) \right] \end{aligned} \quad (225)$$

che differenziata diventa

$$\delta(\ln W) = \sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln(g_s - n_s) - \ln n_s \right] \delta n_s \quad (226)$$

da cui poi si applica la tecnica dei Moltiplicatori di Lagrange

$$\sum_{s=1}^{\infty} \left[\ln(g_s - n_s) - \ln n_s - \alpha - \beta E_s \right] \delta n_s = 0 \quad (227)$$

verificata per

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^{\infty} [\ln(g_s - n_s) - \ln n_s] \delta n_s &= \sum_{s=1}^{\infty} [\alpha + \beta E_s] \delta n_s \\ \ln\left(\frac{g_s}{n_s} - 1\right) &= \alpha + \beta E_s \\ \frac{g_s}{n_s} - 1 &= e^{\alpha + \beta E_s} \end{aligned} \quad (228)$$

arrivando infine alla *Legge di distribuzione di Fermi Dirac*

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (229)$$

13.4 Riassunto statistiche

Distribuzione di Maxwell Boltzmann (eq 211)

$$P_s = \frac{g_s^{n_s} (N - \sum_{i=1}^{s-1} n_i)!}{n_s! (N - \sum_{i=1}^s n_i)!} \quad W = N! \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \quad \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s}} \quad (230)$$

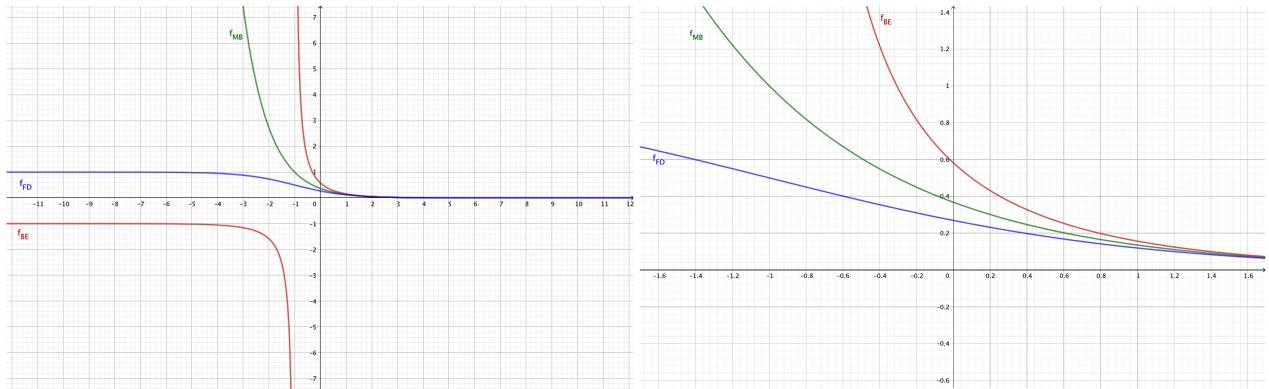
Distribuzione di Bose Einstein (eq 222)

$$P_s = \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s! (g_s - 1)!} \quad W = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s! (g_s - 1)!} \quad \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1} \quad (231)$$

Distribuzione di Fermi Dirac (eq 229)

$$P_s = \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!} \quad W = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!} \quad \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (232)$$

plot Nei seguenti grafici sono riportati i plot di $\frac{n_s}{g_s}$ in funzione di E_s , ponendo i parametri $\alpha = \beta = 1$



14 Approfondimento sulla statistica classica di Maxwell-Boltzmann

Riprendiamo la legge di distribuzione

$$n_s = \frac{N}{Z} g_s e^{-\beta E_s} \quad (233)$$

legata alla funzione di partizione

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (234)$$

Dove i moltiplicatori di Lagrange α e β sono legati al numero di particelle N e all'energia U . Il valore medio di una certa proprietà F_{avg} dipendente dall'energia E_s

$$\begin{aligned} F_{avg} &= \langle F \rangle = \frac{1}{N} \sum_s n_s F(E_s) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s g_s F(E_s) e^{-\beta E_s} \end{aligned} \quad (235)$$

14.1 Temperatura

Classicamente la temperatura è stata introdotta per descrivere un'esperienza sensoriale, non statistica... Facendo l'analisi dimensionale delle equazioni di n_s e Z si deriva che il fattore β deve essere espresso in $1/joule$ affinché siano soddisfatte.

Se nell'espressione dell'energia sostituisco i valori n_s della 233, trovo

$$\begin{aligned} U &= n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots = \frac{N}{Z} \left(g_1 E_1 e^{-\beta E_1} + g_2 E_2 e^{-\beta E_2} + \dots \right) \\ &= \frac{N}{Z} \left(\sum_s g_s E_s e^{-\beta E_s} \right) \end{aligned} \quad (236)$$

usando la definizione di funzione di partizione 234 si trova

$$\begin{aligned} U &= -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \left(\sum_s g_s E_s e^{-\beta E_s} \right) \\ &= -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \\ &= -N \frac{d}{d\beta} (\ln Z) \end{aligned} \quad (237)$$

L'energia media di ogni particella del sistema sarà

$$E_{avg} = \langle E \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{d}{d\beta} (\ln Z) \quad (238)$$

Da cui si vede che dato un certo sistema fisico descritto da valori E_s e g_s ben precisi, la funzione di partizione 234, l'energia totale 237 e l'energia media 238 risultano essere tutte funzioni di β ; significa che posso utilizzare β per caratterizzare tutte queste funzioni. Si trova però più conveniente introdurre un'altra variabile, funzione di β , ovvero la *temperatura*, definita come:

$$\begin{aligned} k_B T &= \frac{1}{\beta} \\ k_B &= 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.6178 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \quad \text{costante di Boltzmann} \end{aligned} \quad (239)$$

si noti che la grandezza $k_B T$ è un'energia termica, ad esempio ponendoci a temperatura ambiente con $T_{amb} = 300 \text{ K}$ l'energia termica equivale a $k_B T_{amb} = 0.0258 \text{ eV} \simeq 26 \text{ meV}$.

NB: Questa definizione di temperatura è valida solo per sistemi di particelle all'equilibrio statistico. Posso allora riscrivere le relazioni precedenti

$$Z = \sum_s g_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (240)$$

$$n_s = \frac{N}{Z} g_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (241)$$

il differenziale di β è

$$d\beta = -\frac{dT}{kT^2} \quad (242)$$

allora la relazione per l'energia totale è

$$U = kNT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) \quad (243)$$

e l'energia media per particella è

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = kT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) \quad (244)$$

Il valore medio di una certa grandezza F dipendente dall'energia è

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s g_s F(E_s) e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (245)$$

quindi la media di una funzione dipendente dall'energia è funzione della temperatura. L'equazione 241 permette di capire che ad una certa temperatura T fissata, l'occupazione di livelli di energia disponibili diminuisce all'aumentare della loro energia, si vanno ad occupare i livelli con energia sempre più elevata: quello che succede è che l'aumento di temperatura equivale all'aumento dell'energia totale delle particelle.

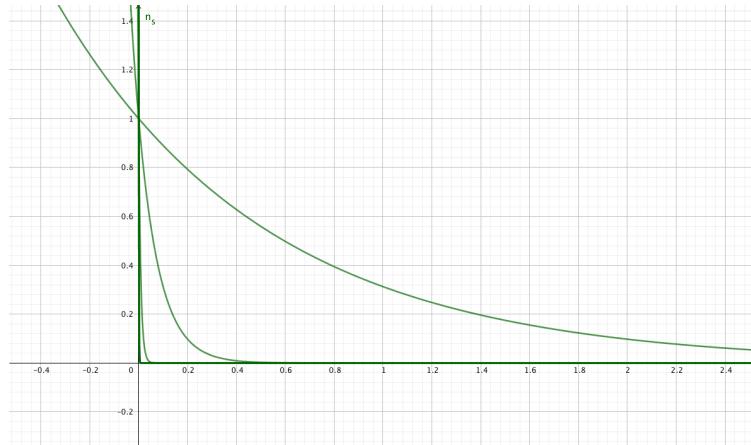


Figure 47: Grafico qualitativo della funzione di partizione 241 per diverse temperature

Il rapporto tra il numero di occupazione tra due stati generici $\frac{n_i}{n_j}$ è

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{n_j} &= \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{(E_i - E_j)}{k_B T}} \\ &= \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{-\Delta E}{k_B T}}\end{aligned}\quad (246)$$

permette di capire che due livelli sono confrontabili se $\Delta E \ll k_B T$ e l'esponenziale tende a 1.

14.2 La funzione densità degli stati

si può ricavare dalla fisica classica, ottenendo il seguente risultato

$$g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (247)$$

Innanzitutto definire uno *stato* in fisica classica significa esprimere, in un certo istante, le coordinate ed il momento di una particella (quindi p e q). Questi stati sono quindi punti nello spazio delle fasi e determinare la funzione densità degli stati in fisica classica significa determinare, o contare, i punti nello spazio delle fasi corrispondente ad un certo intervallo di energia. Posso postulare che il numero di stati sia proporzionale al *volume* dello spazio delle fasi, anche se in fisica classica sarebbe un numero infinito. Vediamo di seguito due esempi per ricavare la funzione densità degli stati: nel caso di particella libera e nel caso di oscillatore armonico.

Caso articella libera Assumiamo che il valore minimo dell'energia sia *zero* e scrivo l'energia della particella libera

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (248)$$

Allora il numero di stati possibili in funzione dell'energia nell'intervallo $[0, E]$ sarà proporzionale a

$$N(E) \propto 4\pi \int p^2 dp d^3 q = 4\pi V \int_{\frac{p^2}{2m} \leq E} p^2 dp \quad (249)$$

in cui V è il volume

$$V = \int d^3 q \quad (250)$$

$$\begin{aligned} &\text{pongo} & x &= \frac{p}{\sqrt{2mE}} \\ &\text{con condizione} & \frac{p^2}{2m} &\leq E \\ &\Rightarrow \text{ottengo} & x^2 &\leq 1 \end{aligned} \quad (251)$$

sostituendo nell'integrale

$$N(E) \propto 4\pi V \int_{x^2 \leq 1} x^2 dx (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (252)$$

la condizione $x^2 \leq 1$ significa integrare tra $[0, 1]$ quindi

$$N(E) \propto 4\pi V \left[\frac{x^3}{3} \right]_0^1 (2mE)^{\frac{3}{2}} = \frac{4\pi}{3} V (2m)^{\frac{3}{2}} (E)^{\frac{3}{2}} \quad (253)$$

quindi per calcolare il numero di stati tra E e $E + dE$ derivo rispetto all'energia E

$$\begin{aligned} g(E)dE &= \frac{dN(E)}{dE}dE \\ g(E)dE &\propto \frac{4\pi}{3}V(2mE)^{\frac{3}{2}}\frac{d(E^{\frac{3}{2}})}{dE}dE \\ \Rightarrow g(E)dE &\propto 4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}E^{\frac{1}{2}}dE \end{aligned} \quad (254)$$

La differenza rispetto alla formula 247, scritta sopra e ricavata precedentemente, sta solo nel fattore h^3 a denominatore. Ciò significa che ogni stato delle fasi non può essere rappresentato da un punto ma deve avere un volume definito, tale volume equivale a

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (255)$$

per ogni dimensione, quindi elevandolo alla terza si ottiene il fattore di conversione che permette di sostituire il *proporzionale* con un *uguale*.

Caso oscillatore unidimensionale L'energia in questo caso sarà

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 \\ K &\text{ costante elastica} \end{aligned} \quad (256)$$

come prima cerco il numero di stati possibili in funzione dell'energia nell'intervallo $[0, E]$ sarà proporzionale a

$$\begin{aligned} N(E) &\propto \int_{\frac{p^2}{2mE} + \frac{Kq^2}{2E} \leq 1} dpdq \quad (257) \\ \text{pongo} \quad x &= \frac{p}{\sqrt{2mE}} \quad y = \frac{q}{\sqrt{2E}}\sqrt{K} \\ \text{con condizione} \quad \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 &\leq E \quad \Rightarrow \quad \frac{p^2}{2mE} + \frac{Kq^2}{2E} \leq 1 \quad (258) \\ \Rightarrow \text{ ottengo} \quad x^2 + y^2 &\leq 1 \end{aligned}$$

riscrivendo l'integrale nelle nuove variabili x, y ottengo

$$N(E) \propto \int_{x^2+y^2 \leq 1} 2E \sqrt{\frac{m}{k}} dx dy \quad (259)$$

in cui si integra su una circonferenza. La relazione fondamentale per un oscillatore generico è

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} = 2\pi\nu \quad (260)$$

da cui risulta che

$$N(E) \propto \frac{E}{\nu} \quad (261)$$

e quindi

$$g(E)dE = \frac{dN(E)}{dE}dE \propto \frac{1}{\nu}dE \quad (262)$$

per un oscillatore armonico la distribuzione degli stati non dipende dall'energia.

Rispetto al corpo nero avevamo introdotto la statistica classica di Maxwell Boltzmann

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \quad (263)$$

definendo la probabilità $P(\varepsilon)$ di trovare una certa quantità di un sistema con energia nell'intervallo $d\varepsilon$. Tali entità erano le *onde stazionarie* all'interno della cavità di corpo nero, che sono effettivamente l'analogo di un oscillatore armonico. Tale statistica è vera quando il numero degli stati di energia non dipende da ε , fatto verificato poco sopra. L'energia media $\bar{\varepsilon}$ delle onde stazionarie era stata scritta nella forma 19

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon P(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty P(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon} \quad (264)$$

che possiamo ora riscrivere in altri termini

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty \varepsilon n(E) dE = \frac{N}{N} \frac{\int_0^\infty \varepsilon g(E) e^{-\beta\varepsilon} dE}{\int_0^\infty g(E) e^{-\beta\varepsilon} dE} \\ &= \frac{\int_0^\infty \varepsilon g(E) e^{-\beta\varepsilon} dE}{\int_0^\infty g(E) e^{-\beta\varepsilon} dE} \end{aligned} \quad (265)$$

in cui si è usato l'equazione 266 per $n(E)dE$. Ora notiamo che le equazioni 264 e 265 per l'energia media $\bar{\varepsilon}$ sono uguali solo se la funzione $g(E)$ non dipende da E ed è una costante, come abbiamo appena dimostrato sopra nella 262

14.3 Descrizione statistica del gas ideale

La maggior parte dei gas possono essere descritti dalla statistica di Maxwell Boltzmann in un ampio range di temperature. A seconda delle condizioni fisiche in cui ci troviamo, quindi a seconda della temperatura, della concentrazione del gas e quindi della massa totale delle particelle, un gas può comportarsi in modo classico o in modo quantistico, bosone o fermione. Allora a seconda della circostanza userò una delle tre statistiche viste sopra.

Applichiamo ora la statistica classica ad un gas ideale e monoatomico, costituito da particelle identiche e non interagenti, e quindi libere, all'interno di un volume V : in queste condizioni tutta l'energia delle particelle è energia cinetica. Se il volume è grande il sistema ha un continuo di livelli energetici e posso riscrivere le leggi classiche

$$\begin{aligned} n(E)dE &= \frac{Ng(E)e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty g(E)e^{-\beta E} dE} \\ &= \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}} g(E) dE \\ &= \frac{N}{Z} \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \end{aligned} \quad (266)$$

e, se descrivo particelle libere, la *funzione densità degli stati* è

$$g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (267)$$

dove la funzione Z è

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty g(E)e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \int_0^\infty E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE \end{aligned} \quad (268)$$

dove imponendo

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad E = x^2 \quad dE = 2x dx \quad (269)$$

calcolo l'integrale

$$\int_0^\infty e^{-\beta x^2} 2x^2 dx = 2 \left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \right] = \frac{1}{2} \sqrt{\pi(kT)^3} \quad (270)$$

da cui si trova

$$\begin{aligned} Z &= \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \frac{1}{2} \sqrt{\pi(kT)^3} \\ &= \frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \end{aligned} \quad (271)$$

funzione di partizione Z di un gas monoatomico ideale in funzione della temperatura T e del volume V del gas, in cui: m è la massa delle particelle, k_B è la costante di Boltzmann e h è la costante di Planck. Eseguendone il logaritmo si trova

$$\ln Z = c + \frac{3}{2} \ln(k_B T) \quad (272)$$

in cui c è una costante che raccoglie tutte le quantità che nell'espressione precedente di Z sono costanti. L'energia cinetica media è data dalla formula 244

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) \quad (273)$$

da cui ottengo

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (274)$$

l'energia cinetica media di una particella di un gas monoatomico ideale all'equilibrio statistico risulta essere proporzionale alla sua temperatura. Questa relazione era già nota in fisica classica da molto prima della teoria quantistica, in termodinamica ed è proprio da questa relazione che si dedusse il valore del parametro $\beta = \frac{1}{k_B T}$. L'energia totale equivale a

$$U = \frac{3}{2} k_B N T \quad (275)$$

introducendo il concetto di *mole* e ponendo $n = \frac{N}{N_A}$ dove N è il numero di particelle ed N_A il numero di Avogadro

$$U = \frac{3}{2} n k_B N_A T = \frac{3}{2} n R T \quad (276)$$

in cui compare la *Costante Universale dei Gas*

$$\begin{aligned} R &= k_B N_A = 8.3143 \frac{\text{j}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 1.9860 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 5.1894 \frac{10^{19} \text{eV}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned} \quad (277)$$

Utilizzando le espressioni 266 ed identificandola come

$$n(E)dE = dn \quad (278)$$

e la 271 ottengo la formula di Maxwell per la distribuzione in energia delle molecole di un gas ideale (1857)

$$\frac{dn}{dE} = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (279)$$

Principio di equipartizione dell'energia l'energia media per ciascuna molecola per grado di libertà è uguale a

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (280)$$

per cui l'energia media totale *traslazionale* per ogni atomo è

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (281)$$

formula utilizzata anche classicamente, ad esempio nel caso del corpo nero.

15 Degenerazione statistica

Riprendiamo le tre distribuzioni statistiche viste sopra

$$\begin{array}{ll} \text{Maxwell-Boltzmann} & \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s}} \\ \text{Bose-Einstein} & \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s} - 1} \\ \text{Fermi-Dirac} & \frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s} + 1} \end{array} \quad (282)$$

Si nota subito che se

$$e^{\alpha+\beta E_s} \gg 1 \quad (283)$$

allora si può trascurare l'1 a denominatore e applicare la statistica classica, questo implica

$$\frac{n_s}{g_s} \ll 1 \quad (284)$$

per cui la statistica di Maxwell Boltzmann si applica nel caso in cui il numero di particelle per stato sia molto minore di 1. Se si prende come *zero* il livello più basso dell'energia o *livello fondamentale* $E_s = 0$, allora si ha che l'espressione 283 è verificata per

$$e^\alpha \gg 1 \Leftrightarrow e^{-\alpha} \ll 1 \quad (285)$$

15.1 Parametro di degenerazione

Introduciamo il parametro di degenerazione ξ tale che

$$e^{-\alpha} = \xi \quad (286)$$

Se la condizione

$$\xi = e^{-\alpha} \ll 1 \quad (287)$$

è verificata allora si dice che il gas è un gas non degenere e posso utilizzare la statistica classica; se al contrario la condizione 287 non è soddisfatta allora il gas si definisce gas degenere e dovrà essere descritto dalle statistiche quantistiche.

Esplicitiamo la condizione di degenerazione Riprendendo la relazione nel caso della statistica di MB

$$e^\alpha = \frac{Z}{N} \quad (288)$$

e la funzione di partizione 271

$$Z = \frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (289)$$

che si può riscrivere

$$Z = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad (290)$$

in funzione del parametro λ_{th} detto *lambda termica di De Broglie*

$$\lambda_{th} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (291)$$

allora il parametro di degenerazione diventa

$$\begin{aligned} e^\alpha &= \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_{th}^3} = \frac{1}{n} \frac{1}{\lambda_{th}^3} \\ \Rightarrow \quad \xi &= e^{-\alpha} = n \lambda_{th}^3 \end{aligned} \quad (292)$$

equivalente a

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad (293)$$

La condizione 287 si ottiene per

- piccole densità $\Rightarrow n$ piccolo
- alte temperature $\Rightarrow T$ grande $\Rightarrow \lambda_{th}$ piccolo

15.2 Gas di bosoni

consideriamo un gas ideale di bosoni, quindi composto da particelle che seguono la statistica di Bose Einstein, situazione abbastanza comune poiché le molecole di un gas hanno in genere *spin* intero ($0, 1, \dots$). La legge di distribuzione di Bose Einstein, nel caso abbia un continuo di livelli di energia, la posso scrivere come

$$n(E)dE = g(E) \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE \quad (294)$$

in cui la *funzione densità degli stati* è

$$g(E)dE = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} dE \quad (295)$$

allora il numero totale delle particelle nel sistema

$$N = \int_0^\infty n(E)dE = \int_0^\infty \frac{g(E)dE}{e^{\alpha} e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} \quad (296)$$

risolviamo allora questo integrale, successivamente imponendo

$$x = \frac{E}{kT} \quad Z = \frac{V(2\pi mkB T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (297)$$

e trovo

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\alpha} e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} \\ &= \frac{2Z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+x} - 1} dx \end{aligned} \quad (298)$$

NB per la statistica di BE il parametro α dove essere positivo, per non avere il rapporto $\frac{n_s}{g_s}$ negativo. Il denominatore nell'integrale precedente 298 si può riscrivere come

$$(e^{\alpha+x} - 1)^{-1} = e^{-\alpha-x}(1 - e^{-\alpha-x})^{-1} \quad (299)$$

per cui l'integrale, in cui la parentesi risulta essere la serie geometrica che si può sviluppare in serie di Taylor

$$\frac{1}{1-y} = 1 + y + y^2 + \dots \Rightarrow \frac{1}{1-e^{-\alpha-x}} = 1 + e^{-(\alpha+x)} + e^{-2(\alpha+x)} + \dots$$

l'integrale 298 lo posso riscrivere e calcolare come segue

$$\begin{aligned} N &= \frac{2Z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+x}} (1 - e^{-\alpha-x})^{-1} dx \\ &= \frac{2Z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+x}} (1 + e^{-(\alpha+x)} + e^{-2(\alpha+x)} + \dots) dx \\ &= Ze^{-\alpha} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} e^{-2\alpha} + \dots \right) \end{aligned} \quad (300)$$

da cui allora ricavo

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} e^{-2\alpha} + \dots \right)^{-1} \quad (301)$$

fermandomi al primo termine \Rightarrow **risultato classico**

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} \Rightarrow e^\alpha = \frac{Z}{N} \quad (302)$$

fermarsi al primo termine significa assumere che $e^{-\alpha} \ll 1$, appunto.

Calcoliamo ora l'**energia totale del sistema**, calcolando un integrale analogo al precedente tranne che per la dipendenza dalla temperatura T a numeratore e la variabile integranda $x^{\frac{3}{2}}$

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty En(E)dE = \frac{2Zk_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+x}-1} dx \\ &= \frac{3}{2} k_B T Z e^{-\alpha} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{\frac{5}{2}}} e^{-2\alpha} + \dots \right) \end{aligned} \quad (303)$$

fermandomi al primo ordine

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} k_B T Z e^{-\alpha} \\ &= \frac{3}{2} k_B T Z \frac{N}{Z} = \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned} \quad (304)$$

ricordando che $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$, ritrovo allora l'energia totale di un gas classico.

Da cui ricavo inoltre l'energia media per particella nel risultato classico

$$\frac{U}{N} = \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (305)$$

Fermandomi invece al secondo ordine

$$\bar{U} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \left[1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{Nh^3}{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (306)$$

il secondo termine in parentesi esprime la *deviazione* di un **gas di bosoni** rispetto ad un gas classico, per cui

$$\xi = \frac{Nh^3}{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad (307)$$

è la condizione per la statistica classica, che è proprio la quantità $e^{-\alpha}$ ovvero ξ . Ciò significa che nel caso quantistico di *bosoni*, rispetto ad un caso classico, l'energia del sistema sarà un po' **inferiore**: la probabilità di trovare due particelle in uno stesso stato di energia è più grande per un gas di bosoni che per un gas classico, "*i bosoni preferiscono stare in uno stesso stato*". Da questo ragionamento discende inoltre che un gas di bosoni ha una *pressione inferiore* rispetto al gas classico, dovuto al fatto che hanno una energia media per particella inferiore.

15.3 Gas di fermioni

Rifacendo tutto lo stesso ragionamento utilizzando la statistica di Fermi Dirac, quindi per un **gas di fermioni**, trovo che l'energia media per ogni fermione è

$$\bar{U} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_B T \left[1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{Nh^3}{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (308)$$

il secondo termine in parentesi esprime la *deviazione* di un **gas di fermioni** rispetto ad un gas classico, per cui

$$\xi = \frac{Nh^3}{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad (309)$$

è la condizione per la statistica classica, che, anche qui, è proprio la quantità $e^{-\alpha}$ ovvero ξ . Ciò significa che nel caso quantistico di *fermioni*, rispetto ad un caso classico, l'energia del sistema sarà un po' **maggiori**: la probabilità di trovare due particelle in uno stesso stato di energia è nulla per un gas di fermioni che per un gas classico, infatti obbediscono al Principio di Esclusione di Pauli, "*fermioni preferiscono stare da soli in uno stesso stato*". Da questo ragionamento discende inoltre che un gas di bosoni ha una *pressione maggiore* rispetto al gas classico, dovuto al fatto che hanno una energia media per particella maggiore.

NB: *Ogni volta che la distanza tra le particelle diventa confrontabile o più piccola della lunghezza d'onda di De Broglie a loro assegnata, ci aspettiamo di osservare effetti quantistici, caso in cui le funzioni d'onda delle particelle si sovrappongono e non posso più trattarle classicamente.*

Supponiamo di avere un gas all'equilibrio ad una certa temperatura T , l'energia cinetica media per particella ed il momento medio sono

$$K_{media} = \frac{3}{2}k_B T \quad p_{medio} = \sqrt{2mK} = \sqrt{3mk_B T} \quad (310)$$

La lambda di De Broglie è *proporzionale* alla 291 lambda termica di De Broglie λ_{th} , per cui

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(3mk_B T)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} = \lambda_{th} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \quad (311)$$

Supponiamo allora di avere un sistema di N particelle in un volume V , per cui il *volume medio* per ogni particella e quindi la *distanza media* saranno rispettivamente

$$d^3 = \frac{V}{N} \quad d = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (312)$$

gli *effetti quantistici* sono importanti se

$$\lambda \geq d \quad (313)$$

da cui sostituendo si trova quanto segue, da (*) si trovano due risultati in parallelo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} &\geq \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \\ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} &\geq \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \\ \xi &\geq \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 0.33 \quad \frac{N}{V} \lambda_{th}^3 = n \lambda_{th}^3 \geq \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 0.33 \end{aligned} \tag{314}$$

in cui ξ è il parametro di degenerazione

$$\xi = \frac{Nh^3}{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \tag{315}$$

per cui si ottiene

$$\xi = \frac{N}{V} \lambda_{th}^3 = n \lambda_{th}^3 \tag{316}$$

Risultato in accordo con la 292.

Concludo che il parametro di degenerazione deve essere maggiore di $\approx \frac{1}{3}$ affinché siano consistenti gli effetti quantistici, per cui il gas è degenere. Intorno alla temperatura ambiente, per normali gas, si ha $\xi \ll 1$ e posso trattare il sistema con la statistica di Maxwell Boltzmann. Se la temperatura è sufficientemente alta che la lambda termica di De Broglie λ_{th} è molto più piccola della distanza fra particelle, allora un gas si comporta classicamente e posso applicare la statistica di Maxwell Boltzmann. Quando la massa m diventa piccola o la temperatura T diventa molto bassa o quando la densità $\frac{N}{V}$ diventa elevata dovrò considerare effetti quantistici.

16 Approfondimento sulla statistica di Fermi-Dirac

Analisi matematica della statistica di Fermi-Dirac

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s} + 1} \quad (317)$$

Applico le seguenti condizioni ai parametri di Lagrange: come per tutte le statistiche viste il parametro β , legato all'energia del sistema e dipendente da T , vale

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (318)$$

mentre il parametro α , legato al numero di particelle ed anch'esso dipendente da T , vale

$$\alpha = -\frac{E_F}{kT} \quad (319)$$

in cui compare l'*Energia di Fermi* $E_F(T)$, dipendente da T , energia alla quale $\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{2}$. Per cui la statistica di Fermi Dirac diventa

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\frac{E_s-E_F}{kT}} + 1} \quad (320)$$

ed al continuo

$$\frac{n(E)}{g(E)} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (321)$$

Energia di Fermi La funzione E_F introdotta descrive il comportamento della distribuzione di Fermi Dirac $\frac{n_s}{g_s}$ in cui, per temperature $T \neq 0$ K, varrà

$$\frac{n_s}{g_s}(E_F) = \frac{1}{2} \quad (322)$$

ed in cui, per temperature $T = 0$ K

$$\frac{n_s}{g_s}(E_F) = \text{funzione gradino} \quad (323)$$

Valutiamo ora lo studio di funzione di $\frac{n_s}{g_s}$ al variare di T . Analizziamo tre casi significativi dell'andamento del rapporto $\frac{n_s}{g_s}$ rispetto a diverse temperature In riferimento alla figura 48:

Caso a) La temperatura, sopra lo zero assoluto, è $T \ll T_F$ dove introduco la *Temperatura di Fermi*

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} \quad (324)$$

la funzione si discosta dalla funzione gradino del caso c). L'energia termica permette lo spostamento di fermioni da stati al di sotto del Livello di Fermi $E_F(0)$ a stati oltre tale livello. In queste condizioni il cambiamento di popolazione interessa una regione dell'ordine $k_B T$, vedi grafico, i fermioni in livelli di energia più basso non risentono di questo innalzamento minimo di temperatura.

Caso b) La temperatura è più alta che nei casi a) e c), tale che $T \gg T_F$. La distribuzione permette ai fermioni di disporsi ad energie più alte del Livello di Fermi. Anche negli stati di più bassa energia il numero medio di particelle per stato diventa minore di 1.

Caso c) La temperatura è $T = 0\text{ K}$ quindi analizzando la distribuzione

$$\begin{aligned} E < E_F(0) &\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \frac{n_s}{g_s} = 1 \\ E > E_F(0) &\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \frac{n_s}{g_s} = 0 \end{aligned} \quad (325)$$

per cui le particelle occuperanno tutti gli stati disponibili di energia più bassa, in accordo con il Principio di esclusione di Pauli, fino ad arrivare all'energia di Fermi per $T = 0\text{ K}$, anche detto *Livello di Fermi* = $E_F(0)$.

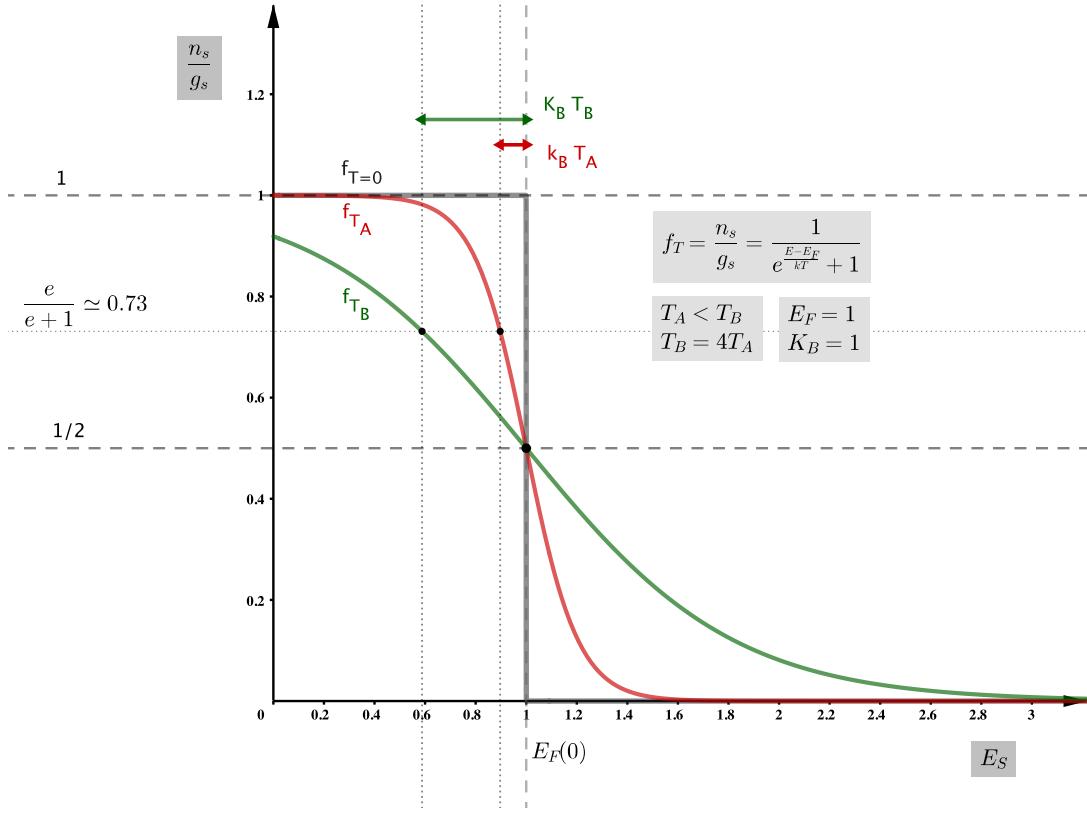


Figure 48: Nel grafico vengono riportate tre distribuzioni calcolate su tre temperature, nel testo:
Caso a) funzione f_{T_A} Caso b) funzione f_{T_B} Caso c) funzione $f_{T=0\text{ K}}$

16.1 Gas di elettroni

Gli elettroni sono fermioni, la loro statistica è perciò descritta dal modello di Fermi-Dirac, poiché si tratta di particelle soggette al principio di esclusione di Pauli. Gli **elettroni di conduzione nei metalli** sono un sistema quantistico anche a temperature *normali* e non vicine allo zero assoluto, le densità tipiche di questi elettroni sono dell'ordine di 10^{28} elettroni/ m^3 .

Quindi consideriamo un gas di elettroni, che seguono la statistica di Fermi Dirac, poiché fermioni, e si ha che la legge di distribuzione continua è la seguente, in cui compare $g(E)$ la

funzione densità degli stati (vedi 267)

$$n(E)dE = \frac{g(E)}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (326)$$

trattandosi di elettroni, che hanno $spin = 1/2$, gli stati disponibili raddoppiano e moltiplico x2, ottenendo

$$\begin{aligned} n(E)dE &= 2 \cdot \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \\ &= \frac{8\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \end{aligned} \quad (327)$$

16.1.1 Cerco l'espressione generale del Livello di Fermi

Calcolo il numero totale delle particelle nel sistema, integrando in $[0, \infty]$, vedi figura 49a

$$N = \int_0^\infty n(E)dE \quad (328)$$

Se suppongo di essere alla temperatura dello *zero assoluto* la temperatura è $T = 0\text{ K}$ per cui la distribuzione è rappresentata dalla funzione a gradino ed allora ha senso calcolare l'integrale nell'intervallo $[0, E_F(0)]$ dove la distribuzione vale 1, oltre il valore $E_F(0)$ la distribuzione (il secondo fattore nella 327) vale 0. Per una rappresentazione grafica vedi figura 49b. Per cui equivale a calcolare il seguente integrale

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F(0)} g(E)dE \\ &= \int_0^{E_F(0)} \frac{8\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{h^3} dE \\ &= \frac{8\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \int_0^{E_F(0)} E^{\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{16\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{3h^3} E_F(0)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (329)$$

Da cui posso ricavare un'espressione per il *Livello di Fermi*

$$\begin{aligned} E_F(0) &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (330)$$

in cui $n = \frac{N}{V}$ è una densità, infatti è definito come il numero di particelle sul volume, è importante notare che il Livello di Fermi dipende da $n^{\frac{2}{3}}$ e quindi cresce al crescere della densità.

16.1.2 Calcolo dell'energia totale del sistema

È dato dall'integrale della funzione energia E moltiplicata la distribuzione $n(E)$

$$U = \int_0^\infty E n(E) dE \quad (331)$$

in cui è possibile utilizzare lo stesso ragionamento usato sopra ed integrare nell'intervallo $[0, E_F(0)]$

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{E_F(0)} E g(E) dE = \frac{8\pi V (2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \int_0^{E_F(0)} E^{\frac{3}{2}} dE \\ &= \frac{2}{5} \frac{8\pi V (2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} E_F(0)^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N E_F(0) \\ &= \frac{3}{5} N \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (332)$$

dove l'ultimo passaggio è possibile considerando il risultato ottenuto nella 329 per N .

L'energia media per particella è data da

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} E_F(0) \quad (333)$$

Questo risultato è importante in quanto ci dice che anche alla temperatura dello zero assoluto, quindi a $T = 0\text{K}$ l'energia media è diversa da zero, cosa che non succede classicamente in cui l'energia media è $U = nKT$ per cui a $T = 0\text{K}$ sarebbe nulla.

Pressione di Pauli Per la termodinamica: la pressione che un gas esercita sulla parete è pari a

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (334)$$

che per un gas di elettroni diventa

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3V} \frac{3}{5} N E_F(0) = \frac{2}{5} n E_F(0) \quad (335)$$

detta *Pressione di Pauli*. Anche allo zero assoluto esiste una pressione *residua* del sistema.

16.1.3 Calcolo della temperatura di Fermi T_F

Nella teoria di Fermi Dirac, avendo fissato α , ricavo il valore di ξ

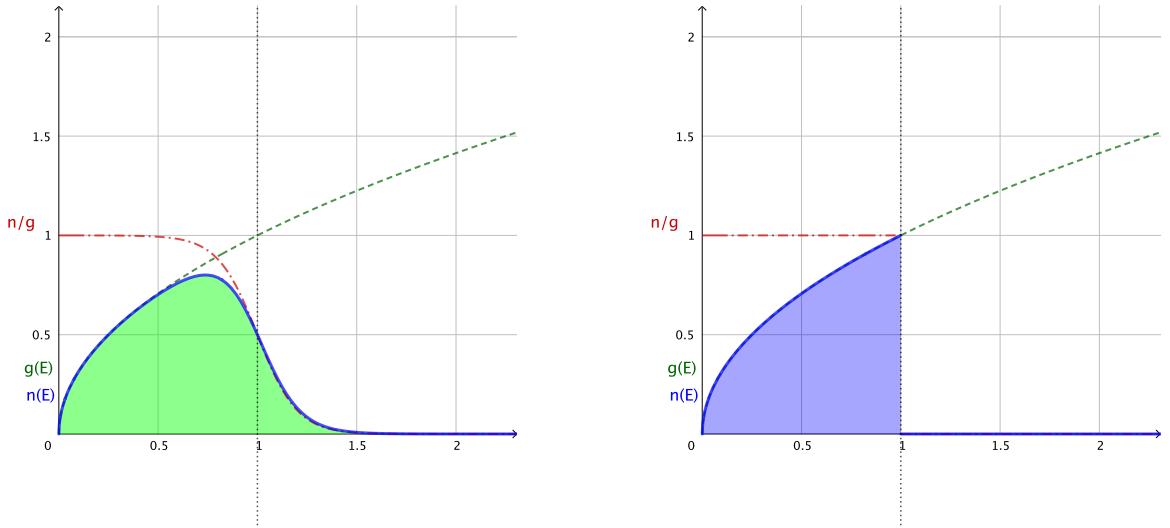
$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{E_F}{k_B T} \\ \xi &= e^{-\alpha} = e^{\frac{E_F}{k_B T}} \end{aligned} \quad (336)$$

se la temperatura è allo zero assoluto il parametro di degenerazione tende ad infinito per cui **il gas è totalmente degenero**

$$T = 0\text{ K} \Rightarrow \xi \rightarrow +\infty \quad (337)$$

le particelle sono "ammassate" nei livelli di più bassa energia, fino al Livello di Fermi. Il gas rimane degenero fino a quando

$$k_B T \ll E_F(0) \Rightarrow T \ll T_F \quad (338)$$



(a) In verde: l'integrale ad una temperatura T generica

(b) In blu: l'integrale alla temperatura $T = 0$ K

Figure 49: Gli integrali di questo capitolo vengono eseguiti a temperatura fissata $T = 0$ K per semplificare i conti, ciò è lecito poiché le due aree, *verde* e *blu* delle figure sopra, sono equivalenti.

dove ribadiamo la Temperatura di Fermi [324](#)

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B}$$

ovvero, per tali condizioni, si ha che l'Energia di Fermi E_F coincide con il Livello di Fermi $E_F(0)$

$$\xi = e^{\frac{E_F}{k_B T}} \simeq e^{\frac{E_F(0)}{k_B T}} \gg 1 \quad (339)$$

Il gas non è degenere se

$$k_B T \gg E_F(0) \quad \Rightarrow \quad T \gg T_F \quad (340)$$

Stima di T_F Supponiamo un metallo in cui ogni atomo fornisce un elettrone alla banda di conduzione, quindi un metallo con *valenza* 1 (numero di elettroni fornito da ogni atomo). La distanza tra gli elettroni sia circa

$$d \simeq 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA} \quad (341)$$

la densità

$$n = \frac{1}{d^3} \quad (342)$$

stimiamo la Temperatura di Fermi

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = \frac{h^2}{8k_B m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \quad (343)$$

considero che

$$n^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{1}{d^3}\right)^{\frac{2}{3}} = d^{-2} \quad (344)$$

allora la Temperatura di Fermi risulta

$$\begin{aligned}
 T_F &= \frac{E_F(0)}{k_B} = \frac{\hbar^2}{8k_B m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} d^{-2} \\
 &= \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{6.6^2}{8 \cdot 1.38 \cdot 9.1 \cdot 1} \cdot \frac{10^{-68}}{10^{-23} 10^{-31} 10^{-20}} \frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{K} \text{Kg m}^2} \\
 &= 4.20 \times 10^5 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{345}$$

La temperatura di Fermi stabilisce il confine che separa il regime in cui vale la statistica classica ($T > T_F$) da quello in cui vale la statistica quantistica ($T < T_F$), quindi per un gas di elettroni a temperature *ordinarie* sono sempre in un regime degenere.

16.1.4 Calore specifico elettronico

Si definisce **calore specifico molare** il calore necessario per innalzare di un grado la temperatura di una mole di una sostanza

$$c_V = \frac{dU}{dT} \tag{346}$$

l'energia totale è

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \tag{347}$$

quindi classicamente otterrei

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k_B \tag{348}$$

Cerco il calore specifico di un gas di elettroni a volume costante, quindi non essendo banale calcolarlo, applico una approssimazione: ipotizzo di essere ad una temperatura diversa dallo zero assoluto ma di poco più alta per cui vale la relazione

$$k_B T \ll E_F(0)$$

allora la differenza tra questo caso ed il caso allo zero assoluto differisce di una frazione delle N particelle (elettroni) data da

$$N \left(\frac{k_B T}{E_F(0)} \right) \tag{349}$$

che aumenta la sua energia di un ordine di $k_B T$. Per cui c'è un aumento totale dell'energia del sistema di

$$\Delta U \simeq N \left(\frac{k_B T}{E_F(0)} \right) \cdot k_B T \tag{350}$$

dove compare il numero delle particelle moltiplicato l'energia.

Allora il calore specifico è dato da

$$c_V = \frac{dU}{dT} \simeq N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \tag{351}$$

Con un calcolo più preciso si trova la seguente relazione, che differisce solo di un fattore numerico

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \tag{352}$$

da cui si vede che solo al di sopra della temperatura di Fermi si trova il risultato classico.

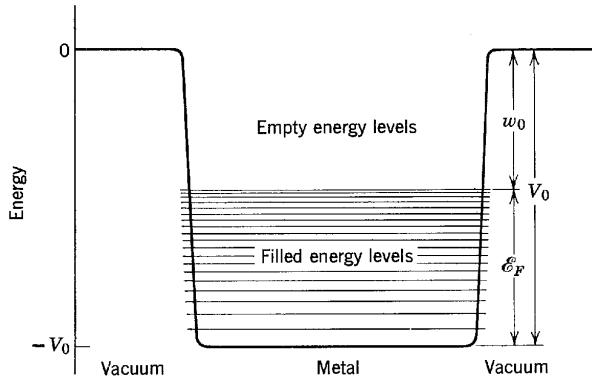


Figure 11-10 The average potential energy for a conduction electron in a metal. The potential is a well of depth V_0 that rises rapidly near the metal boundaries to zero. The energy levels increase in density in proportion to $\mathcal{E}^{1/2}$, and are filled up to the Fermi energy \mathcal{E}_F . The work function is w_0 , and $V_0 = w_0 + \mathcal{E}_F$.

Figure 50: Buca di potenziale di un metallo

Buca di potenziale La descrizione di pareti di potenziale infinite non è realistica, ciò che si ha è che gli elettroni possono uscire da una buca di potenziale, a patto che si possa fornirgli energia sufficiente.

Questo spiega l'**effetto termoionico**: è un fenomeno per cui un metallo riscaldato ad una temperatura sufficientemente alta inizia ad emettere elettroni presenti sulla sua superficie. A $T \neq 0$ K gli elettroni cominciano ad occupare gli strati più elevati e ad uscire dalla buca di potenziale. Per i metalli, la funzione lavoro ed il livello di Fermi sono dell'ordine degli eV.

Table 11-2 Work Function and Fermi Level Energy for Some Metals

Metal	w_0 (eV)	\mathcal{E}_F (eV)
Ag	4.7	5.5
Au	4.8	5.5
Ca	3.2	4.7
Cu	4.1	7.1
K	2.1	2.1
Li	2.3	4.7
Na	2.3	3.1

Figure 51: Funzione lavoro e livello di Fermi di alcuni metalli

17 Calore specifico di un solido cristallino

È stato un problema della fisica affrontato da molti studiosi, come Einstein e Debye, nel corso dei primi del '900, che ha aperto una nuova visione su vari ambiti. Il calore specifico molare a volume costante è definito come

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{dU}{dT} \quad (353)$$

dove N rappresenta il numero di moli. Questa grandezza misura l'energia necessaria per far variare di un grado la temperatura di una mole di sostanza. Un cristallo è una struttura geometrica in cui gli atomi occupano posizioni ben precise. Quindi studiamo il calore specifico di un reticolo tridimensionale di atomi. In Fisica classica il calore specifico di un solido è lo stesso per tutti i materiali, in una mole ci sono N_A atomi ed ognuno di questi atomi può eseguire oscillazioni armoniche semplici attorno alla posizione di equilibrio, da cui si scrive l'energia totale considerando le tre dimensioni come

$$U = 3N_A k_B T = 3RT \quad (354)$$

in cui ogni oscillatore armonico ha una energia media $k_B T$, come calcolato anche grazie alla statistica classica di Maxwell Boltzmann nei capitoli precedenti, ed in cui R è la costante universale dei gas. Eseguendo la derivata ottengo la **legge classica di Dulong Petit (1819)**

$$c_V = \frac{dU}{dT} = 3R = 6 \text{ cal/mol K} \quad (355)$$

Dai dati sperimentali si osserva che al diminuire della temperatura il calore specifico ha una dipendenza dalla temperatura e non è più costante, la legge di Dulong Petit è valida quindi solo sopra la *temperatura ambiente*. Vicino allo zero assoluto e a basse temperature si ha un andamento del tipo

$$c_V \propto T^3 \quad (356)$$

Per i metalli al di sotto di temperature di 10 K si torna ad avere un andamento lineare.

17.1 Modello di Einstein

Einstein propose un modello teorico che fosse più consistente con l'evidenza sperimentale. Egli ritenne che ad ogni mole di sostanza non si dovesse associare un'energia kT bensì un termine che tenesse conto della quantizzazione, esattamente come fece Planck per il Corpo Nero, Einstein considerò che ogni mole di sostanza avesse un'energia data dal termine

$$k_B T \Rightarrow \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (357)$$

per cui l'energia totale diventa

$$\begin{aligned} U &= 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \\ &= 3RT \frac{\frac{h\nu}{k_B T}}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (358)$$

implicando che il sistema sia un insieme di $3N_A$ oscillatori armonici semplici, aventi tutti la stessa frequenza di oscillazione. Usando $\beta = \frac{1}{k_B T}$ si trova

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} \quad (359)$$

Ad alte temperature per $\beta h\nu \rightarrow 0$ e quindi per $\frac{h\nu}{k_B T} \rightarrow 0$ si può sviluppare in serie l'esponenziale

$$e^{\beta h\nu} = 1 + \beta h\nu \dots \quad (360)$$

e trovare l'energia

$$U = \frac{3N_A h\nu}{\beta h\nu} = 3N_A kT = 3RT \quad (361)$$

ed il calore specifico

$$c_V = 3N_A k_B \quad (362)$$

ritrovando la formula di Dulong Petit per $k_B T \gg h\nu$.

A basse temperature il calore specifico c_V diminuisce, in particolare si ha una diminuzione importante per $k_B T \leq h\nu$ ed ancora più determinante quando $k_B T \ll h\nu$ per cui:

$$\begin{aligned} T \rightarrow 0 &\Rightarrow \beta \rightarrow \infty \\ c_V &= \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} \\ &= \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{2\beta h\nu}} = \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B T^2} e^{-\beta h\nu} \\ &= \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B} \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{T^2} \end{aligned} \quad (363)$$

che tende a zero come T^2 . Il modello di Einstein fu un notevole passo avanti, ma rimaneva ancora un problema: a basse energie, l'andamento non si adattava come T^3 del calore specifico.

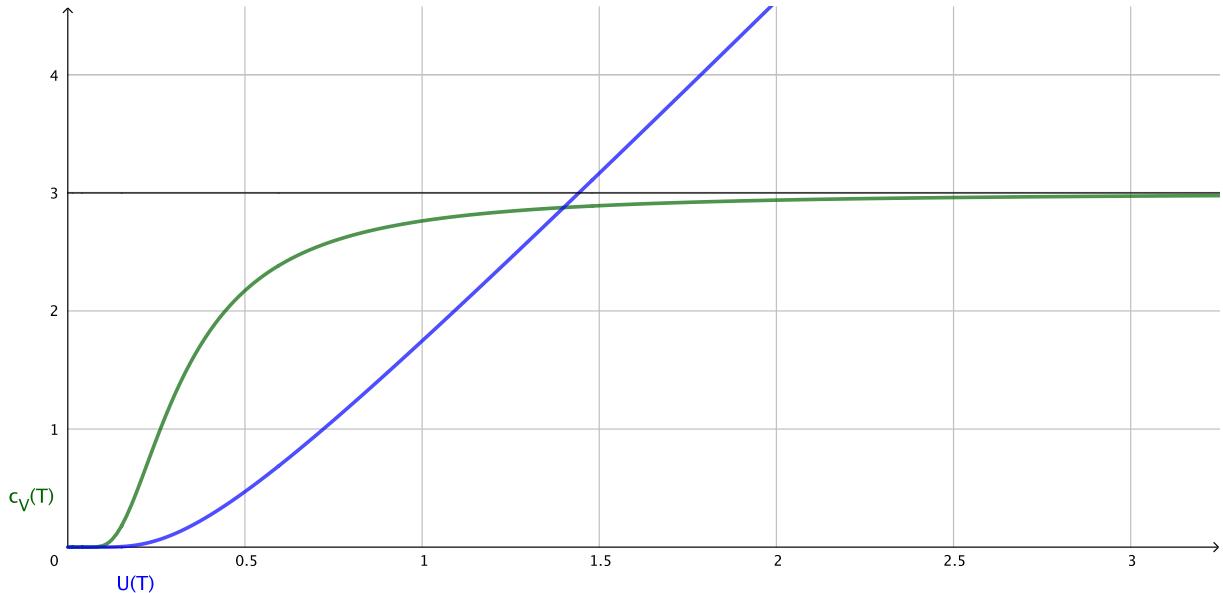


Figure 52: Andamento del calore specifico e dell'energia, teoria di Einstein. Tutte le costanti nel grafico sono poste unitarie.

17.2 Modello di Debye

Ciò è da ricondurre ad un errore nelle assunzioni di Einstein: non c'era alcun motivo per cui le frequenze degli oscillatori armonici dovessero essere le stesse, questo avrebbe implicato l'esistenza di una frequenza caratteristica diversa per ogni materiale, ipotesi priva di fondamento. A risolvere questi interrogativi fu Debye col suo modello nel 1912. L'intuizione di Debye fu assumere che gli atomi che compongono un sistema cristallino non vibrino in modo indipendente l'uno dall'altro e che al contrario la vibrazione di ciascun atomo dipenda dagli altri. Si parla quindi di catena unidimensionale di atomi accoppiati da *forze armoniche*. Per cui considero un sistema di N_A atomi e di $3N_A$ modi di vibrazione, ognuno avente una propria frequenza ν , problema risolvibile con la fisica classica.

Per trovare lo *spettro di frequenze* di vibrazione assume che il solido si comporti come un mezzo continuo tridimensionale, e non come un sistema discreto di atomi. Considera allora solo modi di vibrazione longitudinali con nodi al bordo. Il calcolo dello spettro di frequenze risulta essere identico a quello svolto per le onde elettromagnetiche dentro la cavità di corpo nero, a meno del fattore 2 dei due possibili stati di polarizzazione e della sostituzione della velocità della luce c con la velocità v di propagazione dell'onda nel mezzo

$$N(\nu)d\nu = 2 \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad \Rightarrow \quad N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu \quad (364)$$

Si deve impostare un vincolo: il numero di modi di vibrazione possibili è fissato al valore $3N_A$, per cui

$$\int_0^{\nu_m} N(\nu)d\nu = 3N_A \quad (365)$$

quindi esiste una frequenza massima ν_m , per considerare il fatto che il sistema sia discreto e non continuo, per il quale la frequenza massima sarebbe infinita. Svolgendo l'integrale si ottiene

$$\frac{4\pi V}{3v^3} \nu_m^3 = 3N_A \quad \Rightarrow \quad \nu_m = v \left(\frac{9N_A}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (366)$$

espressione della frequenza massima, frequenza di "taglio".

Se ogni modo di vibrazione è trattato come un oscillatore armonico unidimensionale di energia media data dalla relazione di Planck

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (367)$$

coincide a trattare il sistema con la statistica classica di Boltzmann: gli atomi sono distinguibili nel reticolo del cristallo, ottengo quindi

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\nu_m} \bar{\epsilon} \cdot N^o \text{modi} = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \cdot \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu \\ &= \frac{9N_A h}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (368)$$

in cui ho sostituito

$$\frac{4\pi V}{v^3} = \frac{9N_A}{\nu_m^3}$$

Dalla 368, imponendo le seguenti sostituzioni

$$\begin{aligned} x &= \frac{h\nu}{k_B T} & d\nu &= \frac{k_B T}{h} dx \\ x_m &= \frac{h}{k_B T} \nu_m & \nu_m &= \frac{k_B T}{h} x_m & k_B N_A &= R \end{aligned} \quad (369)$$

trovo un'altra forma dell'energia totale di Debye, più consona per svolgere i conti seguenti

$$U = 3RT \frac{3}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (370)$$

Temperatura di Debye Osservando che la quantità $h\nu_m/k_B$ ha le dimensioni di una temperatura, si definisce allora la **Temperatura di Debye** come

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k_B} = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9N_A}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} v \quad (371)$$

Nel particolare la temperatura di Debye rappresenta la temperatura alla quale sono "attivati" tutti i modi possibili di oscillazione degli oscillatori armonici che compongono il materiale, fino al livello massimo ν_m . La temperatura di Debye è una caratteristica di ogni sostanza, vediamone alcune nella tabella seguente

Elemento	$\Theta [K]$	$\nu_m [10^{12} s^{-1}]$
Diamante	1860	38.8
Ferro	465	9.7
Alluminio	395	8.3
Argento	210	4.4
Elio solido	30	0.6

Table 2: Temperatura di Debye e frequenza massima per alcuni elementi

Calcolo dell'energia totale Il limite superiore di integrazione risulta essere

$$x_m = \frac{\Theta}{T}$$

e l'energia media di Debye si può scrivere come

$$U = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (372)$$

Considerando ora che c_V è la derivata dell'energia totale U nella temperatura T , ponendo le sostituzioni 369 e inserendo la temperatura di Debye 371 otteniamo la **formula di Debye per il calore specifico**

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{dU}{dT} = \frac{9N_A h^2}{\nu_m^3 k_B T^2} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^4 e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)^2} d\nu \\ &= 9R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (373)$$

Per procedere nel calcolo dell'energia e del calore specifico si distinguono due condizioni:

- Nel caso di **basse temperature**, per $T \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\Theta}{T} \rightarrow \infty$, vediamo che il limite superiore di integrazione tende ad infinito, risultato valido per temperature molto inferiori alla temperatura di Debye, quindi per

$$T \ll \Theta \quad k_B T \ll h\nu_m$$

per cui

$$U = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{5} \pi^4 R \left(\frac{T^4}{\Theta^3} \right) \quad (374)$$

in cui l'integrale noto vale

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

Per il calore specifico

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (375)$$

trovo l'andamento T^3 compatibile con i risultati sperimentali.

- Nel caso di **alte temperature**, per $T \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{\Theta}{T} \rightarrow 0$, per cui la variabile di integrazione è compresa in un intervallo tra 0 ed un numero che tende a zero, questo risultato è valido per temperature molto maggiori alla temperatura di Debye, quindi per

$$T \gg \Theta \quad k_B T \gg h\nu_m$$

per cui posso sviluppare in serie di Taylor $e^x \sim 1 + x + \dots$

$$\begin{aligned} U &= 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} x^2 dx \\ &= 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \cdot \frac{\Theta^3}{3T^3} = 3RT \end{aligned} \quad (376)$$

ritrovando la legge di Dulong Petit e quindi che il calore specifico ad alte temperature è costante e vale

$$c_V = 3R \quad (377)$$

Conclusioni sulla legge di Debye si vede un grande accordo tra la teoria ed i dati sperimentali, riportiamo in figura 53 un grafico che evidenzia questo fatto

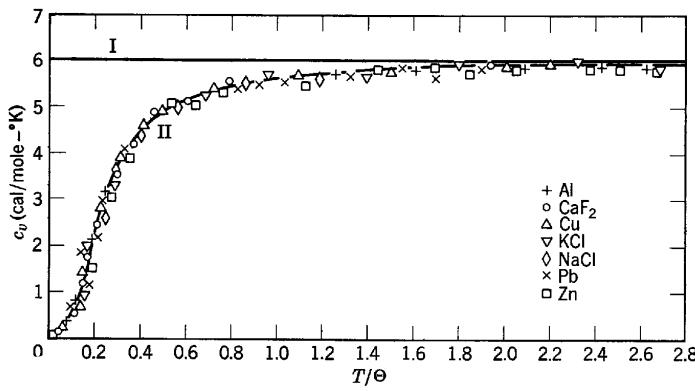


Figure 11-5 The measured specific heat at constant volume, as a function of temperature, for several materials. Horizontal line I represents the Dulong-Petit law, and curve II represents the predictions of the Debye theory.

Figure 53: Il modello di Debye rapportato ai dati sperimentali

17.3 Il calore specifico in un metallo vicino allo zero assoluto

Se considero un metallo ad una temperatura T molto bassa vicino allo zero assoluto, oltre al contributo reticolare (visto sopra) ho anche un contributo dato dagli elettroni che lo compongono (visto nei capitoli precedenti), per cui

$$\begin{aligned} c_{V \text{reticolare}} &= \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \\ c_{V \text{elettronico}} &= \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \end{aligned} \quad (378)$$

nella prima vale ovviamente la relazione $k_B N_A = R$ costante dei gas e nella seconda N equivale al numero di elettroni del sistema e T_F è la temperatura di Fermi. Notiamo che per il contributo reticolare c'è una dipendenza T^3 mentre per il contributo elettronico c'è dipendenza lineare in T .

Possiamo stimare la temperatura alla quale il contributo reticolare domina sul contributo elettronico, facciamo quindi il rapporto tra il calore specifico elettronico ed il calore specifico reticolare

$$\begin{aligned} \frac{c_{V \text{elettronico}}}{c_{V \text{reticolare}}} &= \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \frac{5}{12} \frac{1}{\pi^4 R} \frac{\Theta^3}{T^3} \\ &= \frac{5}{24\pi^2} \frac{N k_B}{R} \frac{\Theta^3}{T_F T^2} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{N}{N_A} \frac{\Theta^3}{T_F T^2} \end{aligned} \quad (379)$$

Il rapporto $\frac{N}{N_A}$ corrisponde alla *valenza*, cioè quanti elettroni per ogni atomo vengono dati in banda di conduzione, quindi quanti elettroni per atomo formano il *gas di elettroni*.

Imponendo il rapporto 379 uguale a 1, trovo la temperatura critica oltre la quale il contributo reticolare supera quello elettronico

$$\frac{c_{V \text{elettronico}}}{c_{V \text{reticolare}}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_0 = \left(\frac{5}{24\pi^2} \frac{N}{N_A} \frac{\Theta^3}{T_F} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq \left(\frac{\Theta}{T_F} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta \quad (380)$$

la temperatura T_0 è una frazione della temperatura di Debye, quindi risulta essere dell'ordine di qualche grado Kelvin.

18 Catena unidimensionale di atomi (*dinamica fononica*)

Per questo studio considero una catena unidimensionale, che non è il problema più generale in tre dimensioni da poter risolvere ma generalizza meglio il problema visto nel capitolo precedente sullo studio approssimato di Debye.

Un mezzo solido continuo supporta sia vibrazioni longitudinali sia trasversali, ma Debye ha agito nel modo seguente:

$$\int_0^{\nu_m} N(\nu) d\nu = 3N_A \Rightarrow \frac{4\pi V}{v^3} \nu_m^3 = 3N_A \quad (381)$$

Ma nel caso più corretto possibile, il solido in questione, soffre di oscillazioni sia trasversali che longitudinali. Occorre dunque dividere la velocità dell'onda nelle sue componenti.

$$3N_A = \frac{3\pi V}{3} \nu_m^3 \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad \text{dove si è usato } \frac{1}{v^3} = \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (382)$$

Dove il 2 sta ad indicare che le onde trasversali hanno due possibili stati di polarizzazione, mentre ce n'è uno solo per le onde longitudinali, e dunque ciò che abbiamo visto finora vale solo nel caso in cui le onde sono tutte longitudinali, ma ciò non è sempre vero.

Consideriamo quindi una catena unidimensionale di atomi chiusa su se stessa, a *collana*, e detta condizione al contorno di Born–von Karman e cerco di calcolare il numero di modi di vibrazione. Introduciamo la seguente nomenclatura:

- x_n = posizione n -esima particella
- R_n = posizione di equilibrio n -esima particella
- $u_n = (x_n - R_n)$ = spostamento dalla posizione di equilibrio
- a = distanza reticolare, distanza fra due posizioni di equilibrio
- K = costante elastica delle molle

Poiché la catena è chiusa, si impongono condizioni al contorno periodiche. La forza di interazione

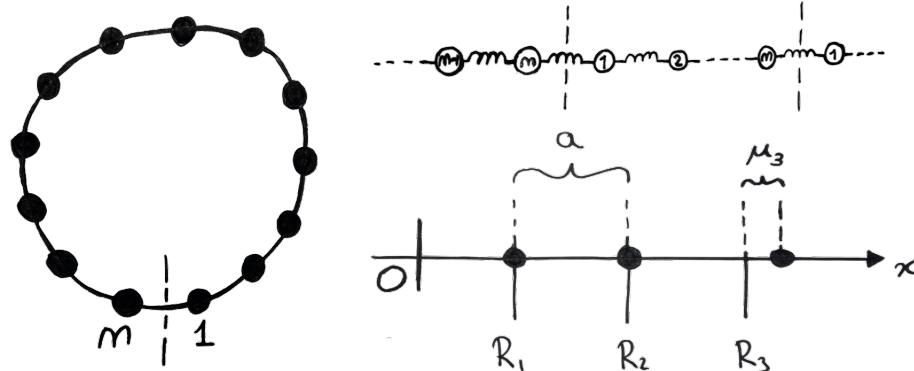


Figure 54: Catena unidimensionale di atomi

tra due particelle è nulla quando la molla è all'equilibrio e cioè quando $x_2 - x_1 = a$, quando si trovano ad una distanza a , quindi la forza F_{21} che agisce sulla particella 2 a causa della connessione

con 1

$$\begin{aligned} F_{21} &= -K(x_2 - x_1 - a) \\ &= -K(x_2 - R_2 - x_1 + R_1 + R_2 - R_1 - a) \\ &= -K(u_2 - u_1) \end{aligned} \quad (384)$$

L'equazione del moto è data da due termini: uno ricavato sopra 384 ed uno analogo tra la particella 2 e la particella 3

$$m\ddot{x}_2 = -K(u_2 - u_1) + K(u_3 - u_2) \quad (385)$$

la somma è dovuta al fatto che quando la quantità al secondo membro è positiva, l'interazione spinge la particella verso destra sull'asse x . Le derivate seconde $\ddot{x}_2 = \ddot{u}_2$ sono equivalenti, per cui è dunque possibile scrivere l'equazione del moto generica per l' n -esima particella, (sulla quale però si approssima valutando solo le interazioni fra le particelle adiacenti)

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= -K(u_n - u_{n-1}) + K(u_{n+1} - u_n) \\ &= K[u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n] \end{aligned} \quad (386)$$

La soluzione di questa equazione può essere espressa come onda longitudinale *viaggiante* del tipo

$$u_n = se^{ikR_n}e^{-i\omega t} = se^{i(kna - \omega t)} \quad (387)$$

dove

$$\begin{array}{lll} k = \frac{2\pi}{\lambda} & \text{numero d'onda} & s = \text{ampiezza} \\ \omega = 2\pi\nu & \text{frequenza} & R_n = na \end{array} \quad (388)$$

Sostituendo la soluzione 387 nell'equazione differenziale 386 dopo aver trovato la derivata

$$\frac{d^2}{dt^2}u_n = \ddot{u}_n = -\omega^2 se^{i(kna - \omega t)} \quad (389)$$

ottengo

$$\begin{aligned} -\omega^2 mse^{i(kna - \omega t)} &= K(se^{-i\omega t})[e^{ik(n-1)} + e^{ik(n+1)} - 2e^{ikn}] \\ -\omega^2 mse^{ikna} &= K[e^{-ika} + e^{ika} - 2]e^{ikna} \\ \omega^2 m &= K(2 - 2\cos(ka)) \end{aligned} \quad (390)$$

utilizzo l'identità trigonometrica: $\sin^2 \frac{X}{2} = \frac{1}{2}(1 - \cos(X))$

$$\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} \Rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (\text{da ricordare}) \quad (391)$$

questa formula collega insieme la frequenza ω ed il numero d'onda k .

Studio la funzione in base al valore di k Per piccoli numeri d'onda k , cioè per grandi lunghezze d'onda λ , posso approssimare la 391 con

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \frac{ka}{2} \right| \Rightarrow \omega \propto k \quad (392)$$

per cui la *velocità di fase*

$$v_{fase} = \frac{\omega}{k} \quad (393)$$

è uguale alla *velocità di gruppo*

$$v_{gruppo} = \frac{d\omega}{dk} \quad (394)$$

da cui trovo che è indipendente dalla frequenza e vale

$$\frac{\omega}{k} = c = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{K}{m} a^2} \quad (395)$$

allora si dice che *non c'è dispersione*.

Per valori qualsiasi di k , uso la 391 e trovo la funzione sin, periodica su un periodo $2\pi/a$. La funzione 391 nell'intervallo $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$, detta "1st Brillouin Zone", plottata permette di capire meglio il concetto di dispersione, vedi figura 55

Il distacco tra la funzione lineare e la funzione seno è dovuto al fatto che non ho a che fare con un

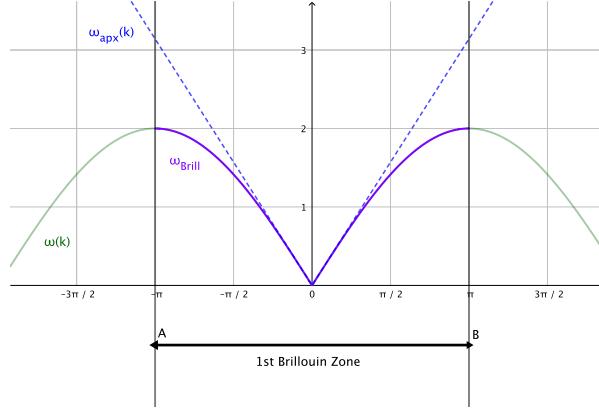


Figure 55: Curva di dispersione, zona di Brillouin

sistema continuo ma discreto. Per piccoli k per cui le due curve combaciano, non ho dispersione, mentre per k più grandi le due curve si allontanano e ho dispersione. Cioè aumentando k non è più vero che la velocità non dipende dalla frequenza e quindi avrò onde a diverse velocità, quindi dispersione.

Condizioni su k avendo considerato una catena di atomi circolare, si dovrà imporre l'uguaglianza tra la funzione relativa al primo atomo e quella relativa all'atomo $N + 1$ ovvero

$$\begin{aligned} u_1 &= u_{N+1} \\ s\left(e^{ika} e^{-i\omega t}\right) &= s\left(e^{ik(N+1)a} e^{-i\omega t}\right) = s\left(e^{ika} e^{ikNa} e^{-i\omega t}\right) \end{aligned} \quad (396)$$

vera se soddisfa la condizione

$$e^{ikNa} = 1 \quad (397)$$

ovvero

$$k = \frac{2\pi}{Na} l \quad \text{quindi} \quad -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (398)$$

quindi se k varia di una quantità $\frac{2\pi}{a}$ allora u_n non cambia; ci sono allora solo N valori di k consistenti con la condizione scritta sopra.

18.1 Fononi

In alternativa alla trattazione del capitolo precedente, posso ragionare in termini di particelle per cui ho un modo di frequenza $\omega(k)$ con energia

$$\varepsilon = nh\nu = n\hbar\omega \quad (399)$$

e considerare lo stato che contiene n particelle con energia $\hbar\omega$ e numero d'onda k

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (400)$$

tali particelle sono dette *fononi*, descrivibili come i quanti di energia elastica (meccanica), collegata ai moti di vibrazione reticolare. Sono definite come particelle a *massa nulla* e *spin zero*, sono quindi descrivibili come *bosoni*. Si può vedere come l'analogo di un fotone: quanto di energia elettromagnetica, ma relativo alle onde elastiche.

Utilizzando i *fononi* è possibile trattare alcuni fenomeni di fisica classica e dello stato solido come ad esempio:

- il calore specifico
- la resistenza elettrica
- la trasmissione del calore attraverso un metallo
- la misura di diffrazione neutronica

19 Applicazione della statistica di Bose-Einstein al Corpo Nero

Oltre alla possibilità di utilizzare la statistica di Maxwell-Boltzmann per risolvere il problema del Corpo Nero, come già affrontato, un altro modo di affrontare il problema è considerare che la luce, nella cavità di Corpo Nero, sia un gas di fotoni, che sono bosoni. Per queste particelle occorre usare la statistica di Bose-Einstein,

$$\frac{n_s}{g_s} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s} - 1} \quad (401)$$

poiché si tratta di bosoni, i fotoni non sono soggetti al Principio di Esclusione di Pauli, e quindi tendono ad accumularsi nel livello energetico più basso, quello fondamentale $E = 0$, avente energia minore. Nel caso di fotoni, $\alpha = 0$ poiché il numero di particelle nel sistema non si cQUALCOSA necessariamente. Infatti all'interno della cavità di Corpo Nero c'è uno scambio continuo fra il campo di radiazione e le pareti della cavità: $e^{alpha} = 1 \Rightarrow \xi = 1$. Dunque un gas di fotoni è sempre degenero. Ogni modo di vibrazione può essere considerato come uno stato energetico occupato da n fotoni, ciascuno con energia $h\nu$. Calcoliamo dunque la radianza:

$$\begin{aligned} E_s &= h\nu & \beta &= (kT)^{-1} \\ n_s &= \frac{g_s}{e^{\beta E_s} - 1} \Rightarrow \bar{\varepsilon} &= \frac{E_s}{e^{\beta E_s} - 1} \\ g(\nu)d\nu &= N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^3d\nu \end{aligned} \quad (402)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_T(\nu)d\nu &= \frac{1}{V}(h\nu)\frac{8\pi V}{c^3}d\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\nu^2 \\ &= \frac{(h\nu)8\pi}{c^3}\nu^2 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \end{aligned} \quad (403)$$

Siamo dunque pervenuti allo stesso risultato di Planck, pur utilizzando la statistica di Bose-Einstein anziché quella classica.

Si può eseguire il conto esprimendo $g = g(E)$, da cui:

$$\begin{aligned} n(E)dE &= \frac{g(E)dE}{e^{\beta E} - 1} \\ g(\nu)d\nu &= \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2d\nu \Rightarrow g(E) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{E^2dE}{h^3} \\ \left\{ \begin{array}{l} E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} \\ d\nu = \frac{dE}{h} \end{array} \right. \\ \epsilon_T(E)dE &= \frac{E}{V}n(E)dE = \frac{8\pi E^3dE}{c^3 h^3 (e^{\beta E} - 1)} \end{aligned} \quad (404)$$

Debye assunse che ogni modo di vibrazione altro non fosse che un oscillatore semplice avente energia

$$E = n\hbar\omega \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Difatti ogni modo di vibrazione è uno stato che contiene un numero N di fononi, entità analoghe ai fotoni. Un fonone è il quanto di energia vibrazionale del sistema, esattamente come il fotone è il quanto di energia elettromagnetica. I fotoni, quasi-particelle prive di massa, possono quindi essere trattati come bosoni (hanno spin = 0 e $\alpha = 0$), e si può applicare la statistica di Bose-Einstein.

20 Condensazione di Bose-Einstein

Consideriamo bosoni con spin = 0 e massa $m \neq 0$ non interagenti. Tutte le particelle tendono ad andare nel livello $E_s = 0$.

$$\begin{aligned} \frac{n_s}{g_s} &= \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_s} - 1} \\ \Rightarrow \frac{n_0}{g_0} &= \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_0} - 1} = \frac{n_0}{g_0} = \frac{1}{e^\alpha - 1} \\ \Rightarrow N &= \frac{1}{e^\alpha - 1} \end{aligned} \quad (405)$$

Notare che $g_0 = 1$ poiché $g(E) \sim E^{\frac{1}{2}}$ ma poiché $g(0) = 0$ non ha senso fisico si assume che il minimo valore di g sia 1.

Dato che N (numero di particelle) è grande, allora, essendo $e^\alpha = 1 + \frac{1}{N} \simeq 1 \Rightarrow \alpha \sim 0$ allora:

$$N \simeq \frac{1}{1 + \alpha - 1} \Rightarrow \alpha \simeq \frac{1}{N}$$

Il numero totale di particelle è dato da $N = \sum_s n_s = n_0 + n_e = n_0 + \int_0^\infty n(E)dE$ dove n_0 è il numero di particelle nello stato fondamentale e n_e il numero di particelle negli stati eccitati. Poiché però:

$$n(E)dE = \frac{g(E)dE}{e^{\alpha+\beta E_s} - 1} \quad \text{e} \quad g(E)dE = \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{h^3} dE \quad (406)$$

$$N = n_0 + C \int_0^\infty \frac{E^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+\beta E} - 1} dE = n_0 + C(kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{z^{\frac{1}{2}} dz}{e^{z+\alpha} - 1} \quad \text{dove} \quad \begin{cases} z = \beta E \\ dE = kT dz \end{cases} \quad (407)$$

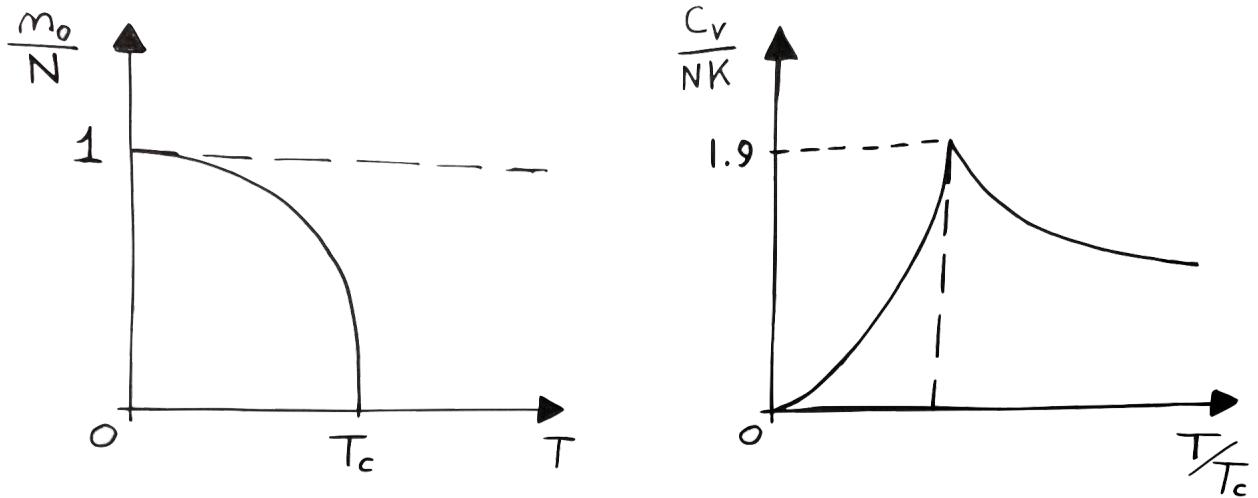
Questo integrale, che chiameremo $G(\alpha)$, è estremamente complicato, ma si ha che:

$$\begin{cases} \alpha \text{ grande} & G(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\alpha} \\ \alpha \text{ piccolo} & G(0) = 2.612 \sqrt{\frac{\pi}{4}} \end{cases} \quad (408)$$

Nel nostro caso α è piccolo essendo N grande, e dunque si può approssimare scrivendo che

$$\begin{aligned} n_0 &= N - C(kT)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{4}} 2.612 = N \left[1 - \frac{T}{T_c} \right] \\ \text{dove } T_c &= (CN)^{\frac{3}{2}} = C \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{3}{2}} \sim e^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (409)$$

per cui T_c è una temperatura critica che va come la densità alla $\frac{2}{3}$.



Il numero di particelle nello stato fondamentale rimane grande fino a che $T < T_c$. Al di sotto della temperatura critica le particelle sono condensate nel livello energetico minore di energia, cioè si ha il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein.

$$C_V = NK \left(\frac{T}{T_c} \right) C \quad \text{dove} \quad C \rightarrow 1.9 \quad (410)$$

Un fenomeno affascinante, affine alla condensazione di Bose-Einstein, è la supercondutività dell'elio liquido, per cui si consiglia di leggere il seguente paragrafo:

"Bose Condensation and liquid helium", pag 399-404, da Eisberg-Resnick, *Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*.