

Uno sguardo sul mondo atomico con l' aiuto di un po' di meccanica statistica

Massimo FALCIONI e Angelo VULPIANI

[Queste note sono tratte dal libro di M. Falcioni e A.Vulpiani *Meccanica Statistica Elementare: un' introduzione* (Springer- Verlag Italia 2014)]

Ormai l'esistenza degli atomi è un fatto indiscusso, ne abbiamo sentito parlare sin dalle scuole elementari e la cosa è così scontata che non tutti sono completamente consapevoli dell'enorme importanza concettuale della realtà fisica degli atomi. Ecco come si esprimeva Feynman:

Se in un cataclisma andasse distrutta tutta la conoscenza scientifica, e soltanto una frase potesse essere trasmessa alle generazioni successive, quale affermazione conterrebbe la massima quantità di informazioni nel numero minimo di parole? Io credo che sarebbe l' ipotesi atomistica (o dato di fatto atomico, o comunque vogliamo chiamarlo) secondo cui tutte le cose sono fatte di atomi, piccole particelle che si agitano con un moto perpetuo, attraendosi quando sono un po' distanti una dall' altra, ma respingendosi quando sono schiacciate una contro l' altra. In questa singola frase c' è un' enorme quantità di informazione sul mondo che ci circonda, se soltanto ci si riflette sopra con un po' di immaginazione.

Oggi con le moderne tecnologia siamo praticamente in grado di "vedere" gli atomi ed osservare le loro proprietà, ad esempio la loro grandezza e come interagiscono. È interessante il fatto che la convinzione, fondata su fortissime evidenze sperimentali, sulla reale esistenza degli atomi risale a tempi molto precedenti al microscopio a effetto tunnel. Vedremo come utilizzando i risultati della meccanica statistica, anche se gli atomi non si possono vedere (almeno fino a poco tempo fa) è possibile "contarli", cioè misurare il numero di Avogadro. Mostriamo inoltre come, usando un po' di meccanica statistica e concetti elementari di teoria cinetica, sia possibile determinare le dimensioni tipiche degli atomi e l'energia tipica del potenziale di interazione.

1 Meccanica statistica ed esperimenti

La meccanica statistica è in grado di prevedere comportamenti non banali che possono essere controllati (e quindi in linea di principio anche falsificati) in un esperimenti di laboratorio. Forse l'esempio più spettacolare è quello dei fenomeni critici (che presenta aspetti tecnicamente non semplici e non sarà affrontato in questa sede).

Discuteremo brevemente alcune evidenze sperimentali dirette ed indirette della validità delle più rilevanti previsioni della meccanica statistica. Mostriamo inoltre come con un confronto tra dati sperimentali e previsione teoriche sia possibile determinare le proprietà più importanti dei potenziali di interazione

1.1 Esperimenti sulla distribuzione di Maxwell

La distribuzione di Maxwell per la densità di probabilità delle velocità, benché ottenuta da Maxwell (e poi da Boltzmann a partire dall'equazione di Boltzmann) già nella seconda metà del XIX-mo secolo, ha dovuto aspettare vari decenni per una conferma sperimentale.

1.1.1 Una verifica indiretta: allargamento delle linee spettrali

Consideriamo un gas in un cubo di lato ℓ contenente un gas di atomi di massa m a temperatura T . Ciascun atomo da fermo emette una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda λ_0 . La radiazione viene rivelata ad una distanza $L \gg \ell$; a causa dell'effetto Doppler e dell'agitazione termica si ha un allargamento della riga spettrale.

Indicando con v la velocità nella direzione della congiungente la scatola contenente il gas ed il rivelatore, se un atomo si muove con velocità v la lunghezza d'onda λ rivelata sarà (effetto Doppler):

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right).$$

Poiché la densità di probabilità di v è l'usuale gaussiana (distribuzione di Maxwell)

$$p_v(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

usando la relazione $v = c(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$ è immediato trovare $p_\lambda(\lambda)$ (la densità di probabilità di λ) e quindi l'intensità $I(\lambda)d\lambda$ della luce osservata nell'intervallo tra λ e $\lambda + d\lambda$:

$$I(\lambda)d\lambda \propto p_\lambda(\lambda)d\lambda \propto e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{\delta^2}} d\lambda \quad (1)$$

ove $\delta = \sqrt{\frac{2kT\lambda_0^2}{mc^2}}$ è detta semi larghezza Doppler della riga. La formula precedente per l'allargamento delle righe spettrali è uno dei punti fondamentali per lo studio della fisica stellare.

1.1.2 Una verifica diretta

La distribuzione di Maxwell può essere misurata anche direttamente con esperimenti che utilizzano fasci molecolari. A grandi linee l'esperimento è il seguente. Atomi di potassio sono riscaldati in un forno a temperatura di qualche centinaio di gradi Celsius, attraverso una piccola apertura viene creato un fascio molecolare. Per selezionare le particelle con velocità v si utilizzano due diaframmi posti a distanza ℓ che ruotano con la stessa velocità angolare ω , su i due diaframmi ci sono due fenditure sfasate di un angolo θ , vedi Fig.1. Affinchè una particella riesca a passare è necessario che il tempo di volo tra i due diaframmi ℓ/v sia uguale al tempo θ/ω che i diaframmi impiegano a ruotare di un angolo θ , quindi saranno selezionate le particelle con velocità $v = \ell\omega/\theta$. Ricordiamo che il numero di particelle di massa m con velocità tra v e $v + dv$ è

$$\text{cost.} \times v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv ,$$

poichè solo una frazione proporzionale a v riesce a passare attraverso le due fenditure abbiamo che il numero di particelle che arrivano sul rivelatore nell'unità di tempo è

$$\text{cost.} \times v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv .$$

Il confronto con le misure sperimentali sono in perfetto accordo con la distribuzione di Maxwell. Questo tipo di esperimento è piuttosto delicato, è necessario infatti usare una meccanica di precisione ed efficaci pompe per avere che all'esterno del forno ci sia praticamente il vuoto.

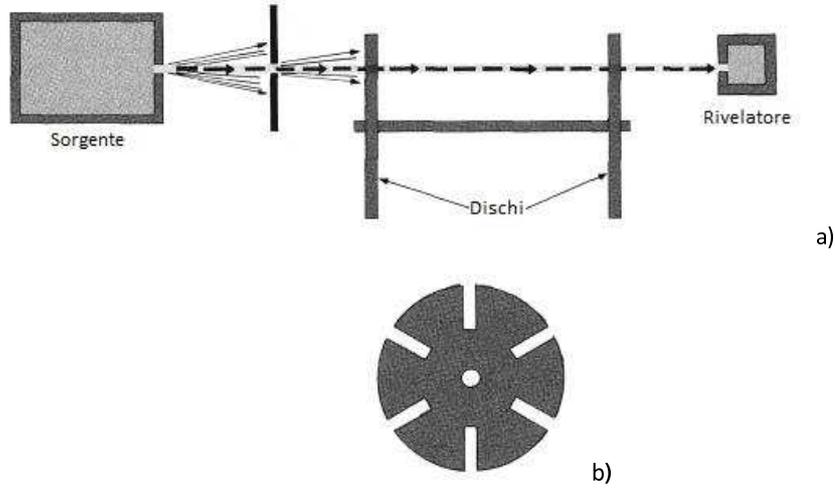


Figure 1: a) Schema dell' apparato per lo studio della distribuzione delle velocità molecolari. b) Vista frontale di un diaframma.

1.2 Il problema del potenziale di interazione

Il problema tipico della meccanica statistica viene presentato nel seguente modo: in un recipiente di volume V sono contenute N particelle di massa m che interagiscono con un potenziale a coppie dipendente dalla distanza $U(r)$, il sistema è descritto dall' Hamiltoniana

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) ,$$

sapendo che il sistema è in equilibrio termico a temperatura T determinare l'equazione di stato, l'energia interna etc. Conoscendo $U(r)$, almeno nel caso di gas abbastanza diluiti, possiamo trovare un' equazione di stato approssimata, vedi l' Appendice:

$$\frac{P}{kT} = \rho + b_2(T)\rho^2 + b_3(T)\rho^3 + .. \quad (2)$$

ove $\rho = N/V$ ed i coefficienti del viriale $b_2(T), b_3(T), ..$ sono calcolabili esplicitamente a partire da $U(r)$; ad esempio:

$$b_2(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-\beta U(r)}) dr . \quad (3)$$

Nella realtà non è quasi mai possibile affrontare il problema come presentato in precedenza (sostanzialmente la versione esercizio di esame). Infatti, anche nei casi a temperatura abbastanza alta in cui sia possibile usare la meccanica statistica classica, $U(r)$ non è conosciuto. Notiamo che il potenziale di interazione ha sempre un'origine quantistica e dovrebbe (in linea di principio) essere calcolato a partire dall'equazione di Schrödinger. Solo in casi particolari (liquidi semplici con molecole sferiche) è possibile determinare (con buona accuratezza) $U(r)$ dai principi primi.

Nella realtà in genere si procede nel seguente modo: si ipotizza una forma specifica per $U(r)$ che contiene dei parametri da determinare, ad esempio per i liquidi semplici è molto usato il potenziale di Lennard- Jones

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

la coda r^{-6} ha un'origine chiara (le interazioni dipolo-dipolo), la parte repulsiva r^{-12} è puramente fenomenologica.

Partendo dall'equazione di Schrödinger ed usando l'approssimazione di Born-Oppenheimer o metodi simili (come la tecnica di Car- Parrinello), in alcuni casi particolari, è possibile determinare il valore dei parametri σ e ϵ . In sistemi più complessi si utilizzano potenziali quasi completamente empirici, ad esempio per i sali fusi si usa la forma proposta da Tosi e Fumi

$$U(r) = Ae^{-r/\lambda} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^8} \quad (5)$$

ove i parametri A, B, C e λ (come anche ϵ e σ per caso del potenziale di Lennard-Jones) sono determinati dal confronto con i dati sperimentali, cioè le equazioni di stato P vs ρ a varie temperature.

La strategia tipicamente usata per determinare il potenziale di interazione è la seguente:

- a) si assume una forma opportuna per $U(r)$, ad esempio tipo Lennard- Jones e Tosi- Fumi
- b) a partire dal potenziale $U(r)$ vengono calcolati i coefficienti del viriale $b_2(T), \dots$, che dipendono funzionalmente dai parametri
- c) i parametri del potenziale (A, B, C e λ , oppure ϵ e σ) sono determinati dal confronto dei coefficienti del viriale calcolati con i dati sperimentali dalle equazioni di stato.

2 Contare gli atomi anche senza vederli: il moto browniano

2.1 Un po' di storia

Nell'estate del 1827 il botanico scozzese R. Brown osservò per la prima volta, con l'aiuto del microscopio, il fenomeno ora noto col nome di moto browniano (MB): grani di polline in sospensione in acqua si muovono continuamente in modo rapido ed irregolare.

Il lavoro, dal titolo chilometrico *A brief account of microscopical observations made in the month of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, inizialmente venne frainteso e Brown dovette insistere non poco per sottolineare l'origine non organica del fenomeno.

Per decenni l'importanza del MB venne sistematicamente sottovalutata, tra le poche eccezioni possiamo citare M. Faraday (il fisico sperimentale più autorevole dell'epoca) che ripeté l'esperimento confermando il risultato. Alcuni tuttavia intuirono l'importanza del fenomeno, ad esempio verso la metà dell'ottocento il fisico padovano Giovanni Cantoni notava che: *il moto browniano ci fornisce una delle più belle e dirette dimostrazioni sperimentali dei fondamentali principi della teoria meccanica del calore, manifestando quell'assiduo stato vibratorio che esser deve e nei liquidi e nei solidi ancor quando non si muta in essi la temperatura.*

Verso la fine del XIX-mo secolo L.G. Gouy effettuò esperimenti sistematici variando la temperatura, la viscosità del liquido e la grandezza del grano, suggerendo che lo studio del MB potesse essere un modo per esaminare la teoria cinetica. H. Poincaré, che conosceva i risultati di Gouy, nel suo influente libro *Il valore della scienza* attirò l'attenzione sull'importanza del MB.

All'inizio del 20-mo secolo il moto browniano venne finalmente riconsiderato, e si capì che ben lungi dall'essere un fenomeno marginale, costituisce il punto di svolta per la compressione di un problema antico e nobile: l'esistenza degli atomi.

Il 1905 fu l'*annus mirabilis* di Albert Einstein, in rapida successione scrisse una serie di articoli, che cambiarono radicalmente la fisica: relatività ristretta, effetto fotoelettrico e moto browniano. I primi due contributi sono ben noti, il terzo un po' meno, ma non per questo non fu importante e

rivoluzionario. A dirla tutta Einstein non era affatto un grande esperto del moto browniano e non era neanche tanto interessato al fenomeno in sé. Il suo scopo dichiarato era mostrare che *in accordo con la teoria molecolare del calore, corpi di dimensioni visibili al microscopio sospesi in un liquido sono dotati di movimenti di tale ampiezza da poter essere facilmente osservati. È possibile che il fenomeno che discuto sia simile al così detto moto browniano*. In altre parole voleva trovare un'evidenza sperimentale conclusiva dell'esistenza degli atomi.

2.2 La teoria di Einstein, nella versione di Langevin

Einstein ragionò nel seguente modo: il granello di polline è molto più grande delle molecole del fluido, in qualche modo deve comportarsi come un corpo macroscopico e quindi quando si muove sente una forza d' attrito; inoltre a causa degli urti con le molecole dopo un certo tempo il granello avrà la stessa energia media di ogni molecola. La seconda assunzione è veramente ardita, tanto per dare un'idea è come supporre che una mongolfiera su cui sbattono moscerini alla fine avrà la stessa energia media di un moscerino. È importante sottolineare il coraggio di Einstein: le due ipotesi sono apparentemente contraddittorie: nella prima si assume che il granello si comporti come un corpo macroscopico, nella seconda si richiede l'equipartizione dell'energia, una tipica proprietà della descrizione microscopica.

Ora seguiremo l'impostazione di Langevin. L' idea è la seguente: il moto del grano di polline è determinato da due contributi:

- a) la forza "media" d'attrito, dovuta alla presenza del fluido;
- b) gli urti con le molecole.

Per semplicità di notazione consideriamo solo il moto nella direzione x :

$$m \frac{dv}{dt} = F_a + F_f . \quad (6)$$

Il contributo dell' attrito è dato dalla legge di Stokes $F_a = -6\pi\eta Rv$ ove η è la viscosità del fluido, R il raggio del grano (assunto sferico) di massa m e v la sua velocità. Quindi se trascuriamo F_f (cioè il contributo degli urti con le molecole) un grano di massa m ha un tempo caratteristico di rilassamento $\tau = m/(6\pi\eta R)$. A temperatura ambiente, per un grano di raggio un micron sospeso in acqua, $\tau = O(10^{-7})$ secondi, un tempo piccolo ma molto più grande dei tempi molecolari che sono $O(10^{-11})$ secondi. Il grande rapporto fra questi due tempi caratteristici, e l'elevato numero di molecole che urtano

nell' unità di tempo con il grano, permette di idealizzare F_f come un rumore bianco indipendente dalla posizione, cioè un processo stocastico gaussiano a media nulla e “delta-correlato” nel tempo:

$$\langle F_f \rangle = 0 \quad \langle F_f(t) F_f(t') \rangle = c \delta(t - t') \quad (7)$$

la costante c è determinata richiedendo l'equipartizione dell' energia $\langle v^2 \rangle = k_B T / m$ ove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura del fluido.

A questo punto è facile ricavare la relazione di Einstein- Smoluchowski. Ricordando che

$$v = \frac{dx}{dt} \quad e \quad \frac{d^2 x^2}{dt^2} = 2v^2 + 2x \frac{dv}{dt} \quad (8)$$

moltiplicando ambo i membri dell'eq. (6) per x e mediando si ottiene

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle v^2 \rangle = -3\pi\eta R \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + \langle x F_f \rangle , \quad (9)$$

introducendo la variabile $z = d \langle x^2 \rangle / dt$ ed usando l'equipartizione dell' energia e $\langle x F_f \rangle = 0$ si ha

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta R z = k_B T . \quad (10)$$

Risolvendo l'equazione precedente otteniamo:

$$z(t) = \frac{k_B T}{3\pi\eta R} + A e^{-t/\tau} , \quad (11)$$

dove il valore della costante A , che dipende dalle condizioni iniziali, è irrilevante per il comportamento a tempi lunghi. Di conseguenza, possiamo scrivere:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} . \quad (12)$$

Einstein ha mostrato¹ che per su scale di tempo lunghe rispetto a τ la densità di probabilità $p(x, t)$ evolve secondo l'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) ,$$

per condizioni iniziali molto localizzate $p(x, 0) = \delta(x - x(0))$ è facile verificare che la soluzione è

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{(x-x(0))^2}{4Dt}} .$$

¹La sua derivazione è sostanzialmente quella che oggi viene seguita per ricavare l'equazione di Fokker-Planck.

2.3 L' equazione di Langevin a tempi discreti

A qualche lettore la derivazione della (12) può sembrare un po' disinvolta. In effetti i calcoli, che seguono fedelmente l'articolo di Langevin, sono semplici ma formali (nel senso negativo del termine) anche se il risultato finale è corretto. Una trattazione più rigorosa richiede l'uso dei processi stocastici a tempi continui. Comunque una versione a tempi discreti dell' eq. (6) è sufficiente per ricavare in modo chiaro il risultato fondamentale. Indichiamo con v_n la velocità della particella browniana al tempo $n\Delta t$ ove Δt è piccolo (poi sarà preso il limite $\Delta t \rightarrow 0$), l' eq. di Langevin si può scrivere nella forma ²

$$v_{n+1} = av_n + bw_n \quad (13)$$

ove w_n è una variabile aleatoria ed a e b sono costanti da scegliere in modo opportuno (ovviamente $a \simeq 1 - \Delta t/\tau$) per ora diciamo che $0 < a < 1$. Per semplicità di calcolo assumiamo che le $\{w_n\}$ siano variabili indipendenti e distribuite $N(0, 1)$, ovvero variabili gaussiane a media nulla, varianza 1 ed indipendenti, assumiamo inoltre che v_0 sia $N(\langle v_0 \rangle, \sigma_0^2)$ ed indipendente da $\{w_n\}$. Ricordando che la combinazione lineare di variabili gaussiane è ancora gaussiana è sufficiente determinare $\langle v_n \rangle$ e σ_n^2 . Con semplici calcoli si ottengono le relazioni di ricorrenza:

$$\langle v_{n+1} \rangle = a \langle v_n \rangle \quad \sigma_{n+1}^2 = a^2 \sigma_n^2 + b^2 \quad (14)$$

che possono essere facilmente risolte

$$\langle v_n \rangle = a^n \langle v_0 \rangle \quad \sigma_n^2 = \sigma_\infty^2 + a^{2n}(\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2), \quad (15)$$

ove $\sigma_\infty^2 = \langle v^2 \rangle = b^2/(1 - a^2)$.

Quindi la variabile v_n è distribuita $N(\langle v_n \rangle, \sigma_n^2)$, ove $\langle v_n \rangle$ e σ_n^2 tendono al loro valore asintotico con un "tempo caratteristico" (in unità Δt) $n_c = 1/|\ln a|$. Notare che se vogliamo che $\langle v^2 \rangle$ sia una quantità finita allora si deve richiedere $b \simeq \text{const.} \sqrt{\Delta t}$ e subito si capisce che la variabile $bw_n/\Delta t$, che nel limite $\Delta t \rightarrow 0$ diventa F_f/m , è un oggetto un piuttosto "selvaggio".

Consideriamo ora l'evoluzione della posizione: $x_{n+1} = x_n + \Delta t v_n$ e calcoliamo il coefficiente di diffusione D . Poiché siamo interessati al comportamento a tempi lunghi, ed il rilassamento della distribuzione di probabilità

²W. Pauli nel suo libro *Statistical Mechanics* (Dover Ed. 2000) discute un modello a tempo discreto per il moto browniano, attribuito a H.A. Lorentz, praticamente uguale a (13).

delle velocità è rapido, possiamo assumere che le velocità siano distribuite secondo $N(0, \langle v^2 \rangle)$. Scrivendo lo spostamento della particella browniana nella forma

$$x_n - x_0 = \Delta t \sum_{j=0}^{n-1} v_j \quad (16)$$

si ottiene

$$\langle [x_n - x_0]^2 \rangle = \Delta t^2 \{ n \langle v^2 \rangle + 2 \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-j-1} \langle v_j v_{j+k} \rangle \} \quad (17)$$

un semplice calcolo mostra che $\langle v_j v_{j+1} \rangle = a \langle v^2 \rangle$ e più in generale $\langle v_j v_{j+k} \rangle = a^k \langle v^2 \rangle$, quindi la sommatorie nella (17) sono riconducibili a somme di serie geometriche. A questo punto è facile calcolare il coefficiente di diffusione

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2n\Delta t} \langle [x_n - x_0]^2 \rangle \quad (18)$$

ove $t = n\Delta t$, ricordando che $a \simeq 1 - \Delta t/\tau$ ed usando la (17) si ottiene la (12):

$$D = \tau \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (19)$$

2.4 Gli esperimenti di Perrin

Jean Perrin, un raffinato fisico sperimentale, ha avuto il grande merito di verificare il laboratorio, in modo estremamente accurato, le previsioni teoriche di Einstein. Le difficoltà pratiche che dovette affrontare furono enormi, per noi quasi inimmaginabili: all'epoca in un laboratorio bisognava fare tutto da soli a partire dalla costruzione di sferette con massa e raggio desiderati. Per i suoi esperimenti Perrin utilizzò emulsioni di gommagutta trattata con alcool e centrifugata per ottenere granuli di diametro noto. Osservando grani di diametro molto diverso (da 0,2 a 5,5 micron) con un microscopio Perrin³ dopo una lunga serie di esperimenti riuscì a verificare la relazione (12) e nel 1926 gli venne conferito il premio Nobel.

³Perrin confrontando i suoi risultati sperimentali con la teoria trovò un' imprecisione numerica che venne prontamente corretta da Einstein.

2.4.1 La formula barotropica

Una volta accettata l'idea che granelli visibili seguano le stesse leggi statistiche delle molecole si ha che le leggi dei gas valgono anche per emulsioni costituite da granelli. Perrin ha verificato sperimentalmente la validità della formula barotropica immergendo dei granelli di gommagutta di dimensioni dell'ordine del micron e di massa M (dell'ordine di $10^{-12} - 10^{-11}$ grammi) in acqua a temperatura T ed osservando al microscopio la variazione della densità di granelli in funzione dell'altezza. Se la densità dei granelli è bassa e quindi le particelle browniane sono praticamente non interagenti, si possono confrontare i risultati con la formula barotropica dei gas perfetti in campo esterno:

$$\rho(z) = \rho(0)e^{-\frac{Mgz}{kT}} .$$

I risultati di Perrin costituiscono un'ulteriore conferma dell'idea di Einstein sulla validità della meccanica statistica anche per corpi macroscopici ed un'altra misura del numero di Avogadro.

2.5 L'importanza storica e concettuale del moto browniano

La rilevanza della legge di Einstein- Smoluchowski è nella possibilità di collegare la grandezza D , che è determinata da quantità macroscopiche osservabili sperimentalmente ($\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle$, η , R , T etc.), con il numero di Avogadro N_A (ricordiamo che $k_B = \mathcal{R}/N_A$ ove \mathcal{R} è la costante dei gas). Dalla (12) abbiamo una connessione non ambigua tra il mondo microscopico (le molecole) e quello macroscopico (il granello), ed inoltre un modo per *contare le molecole*, i.e. determinare N_A da una misura di D . Possiamo dire che l'osservazione del moto irregolare di una particella browniana abbastanza grande da essere visibile al microscopio (diciamo del diametro di un micron) fornisce una lente di ingrandimento del mondo atomico.

Gli esperimenti condotti da J. Perrin chiusero definitivamente la polemica sulla reale esistenza degli atomi tra Boltzmann da una parte, e la scuola energetista (capeggiata da Ostwald e Mach) dall'altra. Questo venne "ufficializzato" da Arrhenius che, nel 1911 in una conferenza a Parigi, riassumendo il lavoro di Einstein, Smoluchowski e Perrin sul MB dichiarò: *dopo questo, non sembra più possibile dubitare che la teoria molecolare, introdotta dai filosofi dell'antichità, Leucippo e Democrito, descrive la realtà almeno nei suoi aspetti essenziali.*

Dov' è il punto geniale? Nello studio del grano di polline è stata ipotizzato che per la forza ci siano due contributi: uno di tipo macroscopico, dato dalla legge di Stokes, e uno di origine microscopica originato dagli urti con le molecole. Al granello, che ha una massa molto maggiore di quella delle molecole del fluido, è chiesto qualcosa di apparentemente contraddittorio: comportarsi in modo tale da essere contemporaneamente in accordo con la teoria cinetica (l' equipartizione dell' energia) e con l' idrodinamica (legge di Stokes). Questa è l'idea ardita e geniale di Einstein.

È interessante il fatto che Einstein non fosse interessato a spiegare il MB del quale aveva (a differenza di Smoluchowski) una conoscenza superficiale; il suo vero scopo era la ricerca di una manifestazione chiara dell'esistenza degli atomi che potesse essere osservata sperimentalmente.

3 Le dimensioni delle molecole

Vogliamo ora mostrare come, anche senza grandi sforzi, una volta fatta l'assunzione che un gas sia costituito da atomi (molecole) sia possibile, dai dati termodinamici sperimentali, determinarne le loro "dimensioni" e le tipiche energie in gioco.

3.1 Qualche semplice calcolo

Assumiamo un gas molto diluito con densità ρ e temperatura T , per semplicità possiamo pensare che le interazioni siano solo quelle dovute all'impenetrabilità tra sfere dure dure di massa m e raggio R . Utilizzando la distribuzione di probabilità di Maxwell e l'equazione di Boltzmann è possibile calcolare in modo accurato il libero cammino medio e la viscosità. Per i nostri scopi saranno sufficienti semplicissime considerazioni fisiche.

Cominciamo con il libero cammino medio ℓ , cioè la distanza media percorsa da un atomo tra due urti. Immaginiamo che gli atomi siano fermi e distribuiti in modo uniforme ed uno solo si muove. È facile stimare il libero cammino medio ℓ notando che in un cilindro di raggio $2R$ ed altezza L ci sono, in media $N^* = 4\pi R^2 L \rho$ particelle, quindi un atomo ne incontra un altro dopo aver percorso una distanza media $\ell = L/N^*$:

$$\ell \sim \frac{1}{\rho R^2} .$$

Ricordando che la velocità tipica di una particella in un gas a temperatura T vale $v_t \sim \sqrt{kT/m}$, per il tempo medio di collisione τ^* abbiamo

$$\tau^* \sim \frac{\ell}{v_t} \sim \frac{1}{\rho R^2 \sqrt{kT/m}} .$$

A questo punto è facile una stima del coefficiente di diffusione D della singola molecola. Consideriamo la sua velocità $v(t)$ in una direzione, $v(t)$ cambia solo a causa delle collisioni e può essere vista come un processo stocastico con un tempo caratteristico dell'ordine del tempo medio di collisione τ^* , quindi $D \sim v_t^2 \tau^*$, vedi l' Appendice:

$$D \sim v_t^2 \tau^* \sim \frac{\sqrt{kT/m}}{\rho R^2} .$$

Notare che questa espressione è diversa dalla (12) trovata da Einstein per un granello in un liquido, infatti stiamo trattando la diffusione in un gas.

Ora siamo pronti per la stima della viscosità η che appare nell'equazione di evoluzione per il campo di velocità $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$:

$$\rho_m \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) + \dots = \eta \Delta \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \quad (20)$$

ove i puntini indicano termini non lineari dell' equazione di Navier-Stokes e $\rho_m = m\rho$ è la densità di materia

Abbiamo ricordato che Einstein ha mostrato che il coefficiente di diffusione D appare nell'equazione che regola l'evoluzione temporale della concentrazione di particelle:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(\mathbf{x}, t) = D \Delta C(\mathbf{x}, t) . \quad (21)$$

Nel limite di bassi numero di Reynolds⁴ i termini non lineari dell' equazione (20) sono trascurabili. A questo punto possiamo notare che le equazioni (20) e (21) hanno la stessa struttura matematica e nascono dallo stesso meccanismo fisico (le collisioni tra le molecole), è naturale concludere che

$$\frac{\eta}{m\rho} = \text{cost. } D ,$$

⁴In un fluido incompressibile con viscosità cinematica $\nu = \eta/\rho_m$, velocità e lunghezza caratteristiche U ed L , il numero di Reynolds $Re = UL/\nu$ indica il rapporto tra i termini non lineari e quelli lineari nell' equazione di Navier- Stokes, se Re è piccolo si ha un moto laminare regolare, mentre a grandi numeri di Reynolds si ha turbolenza.

e quindi

$$\eta \sim m\rho D \sim \frac{\sqrt{mkT}}{R^2} .$$

Abbiamo quindi, cosa non intuitiva, che la viscosità è indipendente dalla densità.

Un' analisi accurata a partire dall' equazione di Boltzmann mostra che le stime precedenti sono corrette, a parte fattori numerici $O(1)$:

$$\ell = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi\rho R^2} , \tau^* = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi\rho R^2\bar{v}} , \quad (22)$$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}^2\tau^* , \eta = m\rho D . \quad (23)$$

Se invece di un gas di sfere dure si considera il caso più realistico con un' interazione attraverso un potenziale a coppie $U(r)$, le (22) e (23) sono ancora valide una volta effettuata la sostituzione $4\pi R^2$ con la sezione d'urto totale σ_T (che dipende da $U(r)$).

3.2 Dalla termodinamica ai potenziali di interazione

Lo sviluppo del viriale (2), attraverso il confronto con i dati sperimentali relative alle equazioni di stato, permette la determinazione delle le caratteristiche essenziali del potenziale di interazione. Consideriamo un semplice potenziale modello $U(r)$ che contiene le caratteristiche fondamentali, cioè è repulsivo a piccola scala, attrattivo a scala intermedia e trascurabile a grandi distanze, $U(r) = \infty$ se $r < r_0$, $U(r) = -\epsilon$ se $r_0 < r < r_1$ e $U(r) = 0$ per $r > r_1$. Il calcolo del primo coefficiente del viriale è immediato:

$$b_2(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2(1 - e^{-\beta V(r)})dr = \frac{2}{3}\pi r_1^3 - \frac{2}{3}\pi(r_1^3 - r_0^3)e^{-\beta\epsilon} .$$

Dalle equazioni di stato (pressione in funzione della densità a varie temperature) ottenute in laboratorio possiamo determinare $b_2(T)$, un confronto con l'espressione precedente permette la stima di r_0 , r_1 e ϵ .

Per alte temperature $T \gg \epsilon/k$ è possibile un confronto con l'equazione fenomenologia di van der Waals:

$$\frac{P + A\rho^2}{kT} \left(\frac{1}{\rho} - B \right) = 1 . \quad (24)$$

Per il coefficiente del viriale si ha

$$b_2(T) \simeq b - a\beta, \quad b = \frac{2}{3}\pi r_0^3, \quad a = \frac{2}{3}\pi(r_1^3 - r_0^3)\epsilon \quad (25)$$

e l'equazione di stato è:

$$\frac{P}{kT} \simeq \rho + (b - a\beta)\rho^2. \quad (26)$$

È immediato verificare che ponendo $a = A$ e $b = B$ la (24) e (26) coincidono fino all'ordine ρ^2 . Abbiamo quindi che l'equazione di van der Waals, originariamente derivata con considerazioni fenomenologiche, può essere ottenuta attraverso lo sviluppo del viriale ed i suoi coefficienti A e B hanno un'interpretazione in termini delle dimensioni (r_0 ed r_1) e dell'energia (ϵ) caratteristiche del potenziale di interazione.

È interessante, e confortante, il fatto che i risultati ottenuti con il potenziale modello non cambiano molto se si usa il potenziale Lennard-Jones. Ad alta temperatura ($T \gg \epsilon/k$) per $r < \sigma$ $f(r) \simeq -1$, mentre per $r > \sigma$ $f(r) \simeq -\beta U(r)$ quindi $b_2(t) \simeq (b - \beta a)$ con

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3, \quad a = \frac{16}{9}\epsilon\sigma^3$$

risultati del tutto simili a quelli in (25).

3.3 Osservazioni conclusive

Nelle pagine precedente abbiamo visto come ci sono diversi risultati teorici che combinati con osservazioni sperimentali permettono la stima di quantità microscopiche come il numero di Avogadro N_A (od equivalentemente la costante di Boltzmann $k = \mathcal{R}/N_A$), la massa m ed il "raggio" R della molecola, l'energia tipica (ϵ) associata al potenziale di interazione.

Riassumiamo brevemente:

- A) Dal coefficiente di diffusione del moto browniano nei liquidi abbiamo N_A .
- B) Dalla viscosità nei gas otteniamo \sqrt{m}/R^2 .
- C) Dal secondo coefficiente del viriale abbiamo R^2 ed ϵ .

Anche senza scomodare la moderna tecnologia, con un uso intelligente della meccanica statistica e di dati di laboratorio, si riesce ad avere un quadro coerente del mondo atomico.

4 Appendici

4.1 Relazione di Taylor-Kubo per il coefficiente di diffusione

Nel modello a tempo discreto per l'equazione di Langevin abbiamo visto che se funzione di correlazione $\langle v(t)v(0) \rangle$ è proporzionale a $e^{-t/\tau}$ allora si ha una relazione tra il coefficiente di diffusione, la velocità quadratica media ed il tempo caratteristico:

$$D = \langle v^2 \rangle \tau . \quad (27)$$

È facile vedere che la precedente formula è esatta se si intende τ come "tempo caratteristico" definito in modo non ambiguo dalla funzione di correlazione $\langle v(t)v(0) \rangle$. Per semplicità di notazione consideriamo un caso $1d$ a tempo continuo

$$x(t) - x(0) = \int_0^t v(t') dt'$$

facendo il quadrando e mediando si ottiene

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2 .$$

Se la funzione di correlazione decade a zero più velocemente di t^{-1} allora è facile mostrare

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle \simeq 2t \int_0^\infty \langle v(t')v(0) \rangle dt' \quad (28)$$

in altre parole

$$D = \int_0^\infty \langle v(t')v(0) \rangle dt' . \quad (29)$$

Per ricavare la (28) basta effettuare il cambio di variabili $(t_1, t_2) \rightarrow (t' = t_1, t'' = t_2 - t_1)$, usando la proprietà $\langle v(t')v(t' + t'') \rangle = \langle v(t')v(t' - t'') \rangle$ (conseguenza della stazionarietà) abbiamo

$$\int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2 = 2 \int_0^t \left[\int_0^{t-t''} \langle v(t')v(t' + t'') \rangle dt'' \right] dt' ,$$

se $\langle v(t')v(t' + t'') \rangle$ decade più rapidamente di t''^{-1} allora per t grande si ha

$$\int_0^{t-t''} \langle v(t')v(t' + t'') \rangle dt'' \simeq \int_0^\infty \langle v(t')v(t' + t'') \rangle dt''$$

e quindi segue la (28).

Una definizione naturale di tempo caratteristico è

$$\tau = \frac{1}{\langle v^2 \rangle} \int_0^\infty \langle v(t')v(0) \rangle dt' ,$$

da cui segue (27).

Come esercizio il lettore può ripetere i calcoli per il caso a tempo discreto

$$x_{n+1} = x_n + v_n ,$$

mostrando che, se $\langle v_j v_0 \rangle$ decade più velocemente di j^{-1} allora per $n \gg 1$ si ha

$$\langle [x_n - x_0]^2 \rangle \simeq 2n \left(\frac{1}{2} \langle v^2 \rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \langle v_j v_0 \rangle \right) .$$

La formula (29), e la sua analoga a tempi discreti:

$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle (x_n - x_0)^2 \rangle}{2n} = \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \langle v_j v_0 \rangle ,$$

è chiamata relazione di Taylor-Kubo.

4.2 Lo sviluppo del viriale per gas debolmente interagenti

Consideriamo un gas di N particelle in un volume V , con Hamiltoniana

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} u_{ij}$$

ove

$$u_{ij} = U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) .$$

Per trovare l'equazione di stato

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

è necessario calcolare (almeno approssimativamente) l'energia libera $F = -kT \ln Z$ e quindi la funzione di partizione

$$Z = \int e^{-\beta H} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = (2\pi m kT)^{3N/2} Q(V, N, T)$$

con

$$Q = \int e^{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}} d\mathbf{p} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{p}_N = Q = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N ,$$

ove $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$.

Se il gas è molto diluito, cioè la distanza tipica tra particelle vicine $\delta = (V/N)^{1/3}$ è molto maggiore della distanza tipica del potenziale $U(r)$, allora il contributo dell'interazione sarà piccola rispetto al termine del gas perfetto:

$$Q = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = \int (1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \dots) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$$

ove i punti di sospensione indicano termini tipo $f_{ij} f_{i'j'}$, $f_{ij} f_{i'j'} f_{i''j''}$ e così via. Poiché il gas è diluito il contributo di questi termini è piccolo; notando che con N oggetti si possono fare $N(N-1)/2$ coppie, per $N \gg 1$ abbiamo

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{12}(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \dots$$

Usando la variabile $\mathbf{r} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$, sfruttando la simmetria radiale del potenziale si ha

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{12}(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \dots$$

Usando la variabile $\mathbf{r} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$, sfruttando la simmetria radiale del potenziale si ha

$$Q = V^N + 2\pi N^2 V^{N-1} \int_0^\infty r^2 f(r) dr + \dots = V^N - N^2 V^{N-1} b_2(T) + \dots$$

ove $f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1$ e

$$b_2(T) = -2\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr = 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-\beta U(r)}) dr . \quad (30)$$

Abbiamo quindi

$$\ln Q = \ln V^N \left[1 - \frac{N^2}{V} b_2(T) + \dots \right] \simeq N \ln V - \frac{N^2}{V} b_2(T) + \dots$$

calcolando la pressione otteniamo l'equazione di stato

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \simeq kT \left[\frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2} b_2(T) + \dots \right]$$

$$\frac{P}{kT} = \rho + b_2(T) \rho^2 + \dots \quad (31)$$

4.2.1 Il gas di Tonks

Discutiamo ora un modello molto semplificato per un gas interagente in cui è possibile scrivere in forma esatta l'equazione di stato; questa soluzione è interessante in quanto permette un confronto con lo sviluppo del viriale. Il gas di Tonks è un sistema unidimensionale di N bastoncini rigidi di lunghezza b che non possono sovrapporsi e si muovono nell'intervallo $(0, L)$. Indicando con q_i l'origine dell' i -mo bastoncino, si ha che $|q_i - q_{i+1}| > b$, ed inoltre

$$0 < q_1 < q_2 < \dots < q_{i-1} < q_i < q_{i+1} < \dots < q_N < L .$$

Per la Q si ha

$$Q = \int_{(N-1)b}^L dq_N \int_{(N-2)b}^{q_N-b} dq_{N-1} \dots \int_b^{q_3-b} dq_2 \int_0^{q_2-b} dq_1$$

cambiando variabili $y_n = q_n - (n-1)b$ otteniamo

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{L-(N-1)b} dy_N \int_0^{y_N} dy_{N-1} \dots \int_0^{y_3} dy_2 \int_0^{y_2} dy_1 \\ &= \frac{1}{N!} (L - (N-1)b)^N = \frac{1}{N!} L^N (1 - \rho b)^N , \end{aligned}$$

ove $\rho = N/L$ è la densità che deve ovviamente essere minore di $1/b$.

L'equazione di stato è

$$\frac{P}{kT} = \rho + \frac{b\rho^2}{(1-b\rho)} = \frac{\rho}{(1-b\rho)} ,$$

notare che questa relazione è esatta per ogni densità consentita. È interessante considerare il caso diluto ($\rho \ll 1/b$): si ha lo stesso risultato ottenuto con lo sviluppo del viriale (31) con b_2 non dipende dalla temperatura :

$$\frac{P}{kT} \simeq \rho + b\rho^2 ,$$

infatti in questo caso, poiché $U(r) = \infty$ se r è minore di b e zero altrimenti, ricordando che il sistema è unidimensionale abbiamo

$$b_2 = \int_0^\infty (1 - e^{-\beta U(r)}) dr = b .$$