

Come capire che gli atomi esistono, contarli anche senza vederli e studiare il mondo microscopico con solo un po' di meccanica statistica e qualche dato sperimentale del mondo macroscopico: da Democrito a Boltzmann ed Einstein.

Angelo VULPIANI

Dipartimento di Fisica, Università "Sapienza", Roma
<angelo.vulpiani@roma1.infn.it>

corso di Struttura della Materia, canale Bachelet
aula 6, 24 febbraio 2020

Sin dalle scuole sappiamo che esistono le molecole e gli atomi e che sono molto molto piccoli. Il fatto che la materia sia costituita da questi minuscoli elementi è ormai cosa considerata scontata, come la sfericità della Terra.

Ma abbiamo un' idea (almeno approssimata) di quante molecole d'acqua ci sono in un bicchiere? Sappiamo che sono tante, ma non tutti sono in grado di dire se sono milioni, oppure miliardi o miliardi di miliardi o più.

Come si è arrivati a capire che gli atomi esistono?

La vera logica del mondo è il calcolo delle probabilità (James Clerk Maxwell)

La cosa più pratica è una teoria che funzioni (Ludwig Boltzmann)

Un argomento troppo vecchio?

Sicuramente meno attuale della materia oscura, i buchi neri, i viaggi nel tempo ed il bosone di Higgs

Il matematico e filosofo Whitehead diceva che *una scienza che esita a dimenticare le proprie origini non ha futuro.*

È proprio così?

Federico Guglielmo IV di Prussia era appassionato di scienza, una volta fece convocare l'astronomo reale F.W. Argelander e gli chiese *Herr Professor che novità sul cielo mi portate?*

Argelander rispose
Sua Maestà conosce tutto quello già noto?

Sommario

- * L'atomismo da Leucippo e Democrito al XX secolo
- * Maxwell e Boltzmann: la Meccanica Statistica

- * Il moto browniano
- * La teoria di Einstein (e Langevin)

- * Moto browniano e conteggio degli atomi: determinazione del numero di Avogadro
- * Gli esperimenti di Perrin

- * Dal moto browniano al mondo mesoscopico
- * Comprendere il mondo atomico con solo un po' di meccanica statistica e qualche dato sperimentale del mondo macroscopico

Naturalmente si può obiettare che gli atomi non si vedono, mentre noi sperimentiamo solo colori, forme, odori e così via.

Ecco come *Democrito* in uno dei pochi frammenti pervenutici, nel *dialogo tra la Ragione ed i Sensi*, riassume il dilemma.

Dice la Ragione:

Solo in apparenza una cosa è dolce o amara, solo in apparenza è calda o fredda, solo in apparenza ha un colore; in realtà esistono solo gli atomi e lo spazio vuoto.

Rispondono i Sensi:

Povero intelletto! Tu che stai prendendo la tua evidenza da noi, stai cercando di spodestarci? La tua vittoria sarà la tua rovina!

L'idea dell'esistenza degli atomi è visionaria, forse la più grande della fisica

Per noi che abbiamo sentito parlare di atomi sin dalle scuole elementari la loro esistenza è cosa ormai scontata e forse non tutti sono completamente coscienti dell'enorme importanza concettuale della realtà fisica degli atomi.

* Ma perché la loro esistenza è tanto importante?

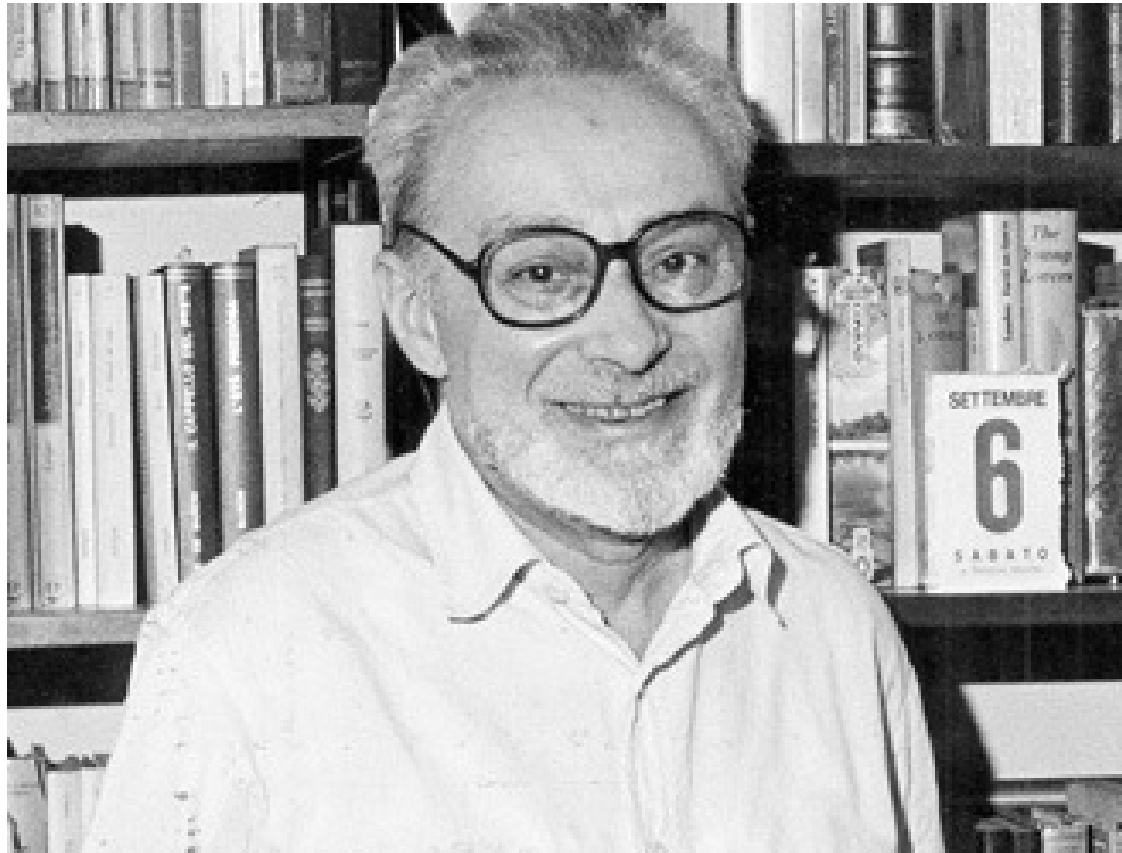
* Come è stato possibile convincersi della loro esistenza ben prima di averli osservati direttamente?

Ecco cosa diceva 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.

Atomi e Letteratura

Lucrezio discute l'atomismo nel *De Rerum Natura*



Primo Levi (che era un chimico) parla di atomi nel suo bellissimo libro *Il sistema periodico*.

Nel racconto dedicato al carbonio descrive i vari passaggi di un atomo da un fiore ad un falco, poi in una bottiglia di vino etc.

Il numero di atomi è tanto grande che se ne troverebbe sempre uno la cui storia coincida con una qualsiasi storia inventata a capriccio. Potrei raccontare storie a non finire, di atomi di carbonio che si fanno colore o profumo nei fiori; di altri che, da alghe minute a piccoli crostacei, a pesci via via più grossi, ritornano anidride carbonica del mare, in un perpetuo girotondo...

L'idea atomistica ha una lunga storia (a partire dai filosofi greci Leucippo e Democrito) ma è stata accettata definitivamente come verità scientifica solo all'inizio del 20-mo secolo.

Nel percorso verso l'affermazione dell'atomismo ha avuto un ruolo fondamentale la **teoria delle probabilità**, che è stata un ingrediente fondamentale per la costruzione del progetto della **meccanica statistica** di spiegare le proprietà dei corpi macroscopici a partire dai suoi costituenti elementari.

Oggi con le moderne tecnologia siamo praticamente in grado di "vedere" gli atomi ed osservare le loro proprietà. Tuttavia la certezza, fondata su chiare evidenze sperimentali, sulla reale esistenza degli atomi risale a tempi molto precedenti al microscopio a effetto tunnel.

La (prei)storia della Meccanica Statistica in due parole

La storia della meccanica statistica si intreccia con una grande visione del mondo, l'atomismo, che inizia nel V secolo avanti Cristo con Leucippo e Democrito.

L'idea di fondo è che il mondo sensibile sia descrivibile in termini di elementi (gli atomi) che racchiudono la vera essenza dei fenomeni.

Nell' antichità classica l'atomismo non ebbe grande successo e venne avversato dalle due grandi scuole filosofiche (la platonica e l'aristotelica), comunque ebbe seguaci come Epicuro e **Lucrezio** con il suo grande poema *De Rerum Natura*.

Nel medioevo l'atomismo divenne sinonimo di ateismo e fu duramente contrastato dalla chiesa cattolica (principalmente per problemi con il dogma della transustanziazione nell'eucarestia).

Il primo tentativo moderno di riprendere l'idea atomistica lo si deve a **Daniel Bernoulli** che, nel 1738 nel suo libro *Hydrodynamica*, propose la teoria che descrive la materia come un insieme di tante particelle microscopiche (gli atomi) in movimento. Bernoulli riuscì a calcolare la pressione atmosferica assumendo l'aria costituita da un insieme di particelle e la pressione determinata dagli urti di queste particelle con le pareti. Era nata la meccanica statistica come programma per determinare le proprietà macroscopiche a partire dalla dinamica microscopica.



Inizialmente la proposta non trovò molti seguaci. Nella prima metà dell'ottocento due ricercatori (**J. Herapath** e **J.J. Waterston**) proposero senza successo uno sviluppo delle idee di D. Bernoulli. Anni dopo Lord Rayleigh ritrovò negli archivi della Royal Society l'articolo di Waterston che era stato considerato una sciocchezza.

Il primo risultato "ufficiale" fu quello di **R. Clausius** che riuscì ad imbastire una prima spiegazione del comportamento termodinamico dei gas in termini di particelle che si muovono a grande velocità urtando tra loro e con le pareti del recipiente che le contiene.

Nel frattempo la termodinamica era andata avanti, si era sviluppata come scienza fenomenologica stabilendo le sue leggi fondamentali:

Primo Principio L'energia si conserva;
Secondo Principio L' entropia aumenta.

Nel rapporto tra atomismo e termodinamica ci sono difficoltà sia tecniche che concettuali.

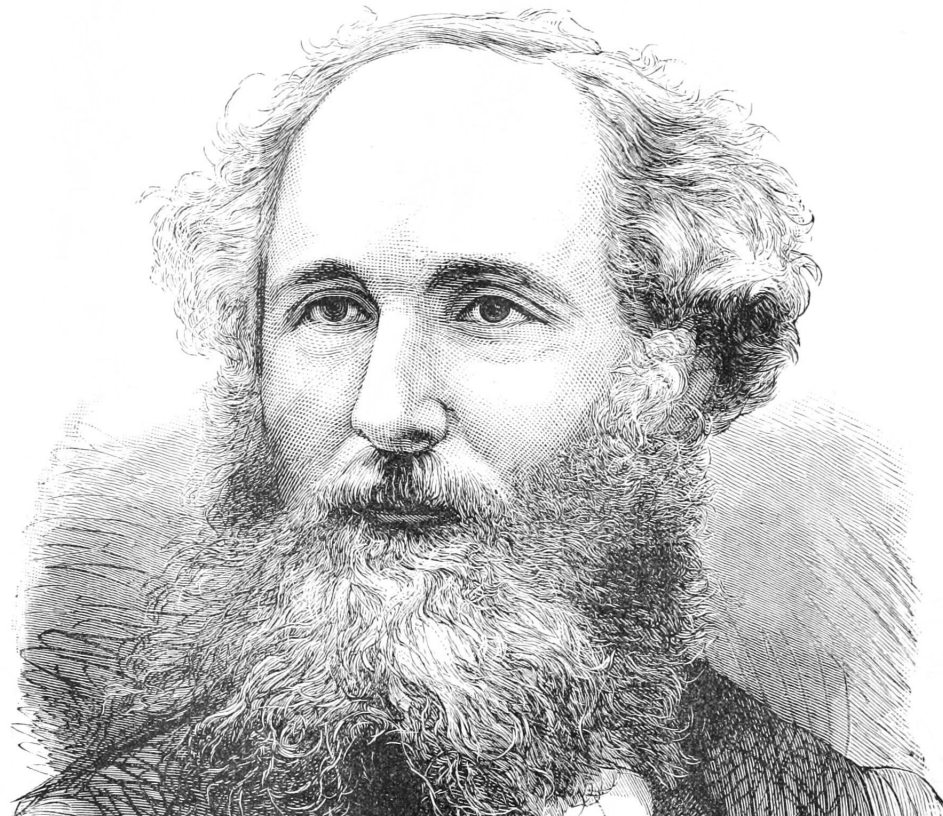
- * gli atomi nessuno li ha mai visti, se esistono sono troppo piccoli
- * la termodinamica sembra in qualche modo in contrasto con la meccanica (che regola il movimento degli atomi).

Come conciliare i comportamenti irreversibili del mondo termodinamico con quelli reversibili della dinamica degli atomi?

Per fare tutto ciò fu necessaria l'introduzione di concetti probabilistici, cosa per l'epoca molto innovativa.

Maxwell, genio universale

James Clerk Maxwell (1831- 1879) nacque ad Edimburgo, studiò nella sua città natale ed a Cambridge. Le due università avevano impostazioni molto diverse: formale e matematica Cambridge, pragmatica e sperimentale quella scozzese; Maxwell riuscì a prendere il meglio delle due tradizioni.



La sua attività accademica si svolse presso Aberdeen, Londra e Cambridge (fu il primo direttore del Cavendish Laboratory), ma trascorse anche anni nella tenuta di famiglia di Glenlair, nel sud della Scozia, ove scrisse alcuni dei suoi libri più importanti. Essendo un Laird (una sorta di barone scozzese) poteva permettersi di rimanere senza cattedra, come avvenne quando l'Università di Aberdeen unificò due college sopprimendo la sua posizione.

I contributi di Maxwell alla fisica (ed alla tecnologia) sono stati innumerevoli: meccanica celeste, meccanica statistica, tecnica fotografica, elettromagnetismo, scienza dei materiali; è considerato il più grande fisico classico dopo Newton. Fu anche attivo a livello sociale, teneva lezioni serali di scienza popolare per gli operai e scriveva poesie.

Maxwell fu praticamente il primo ad utilizzare il calcolo delle probabilità in ambito fisico ricavando la distribuzione di probabilità delle velocità.

Mostrò che il numero di particelle la cui componente x di velocità è compresa tra v_x e $v_x + \Delta v_x$ è (se Δv_x è un intervallo abbastanza piccolo):

$$\Delta N(v_x) = A e^{-v_x^2/\alpha} \Delta v_x ,$$

in termini moderni $\alpha = 2k_B T/m$ ove T , m e k_B sono rispettivamente la temperatura, la massa della particella e la costante di Boltzmann, espressioni analoghe si hanno per $\Delta N(v_y)$ e $\Delta N(v_z)$. Dall'equazione precedente Maxwell ottiene il numero di particelle $\Delta N(v)$ che hanno il modulo della velocità $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ compresa tra v e $v + \Delta v$:

$$\Delta N(v) = B v^2 e^{-v^2/\alpha} \Delta v .$$

Questa è la celebre legge della distribuzione maxwelliana delle velocità, è possibile calcolare la velocità quadratica media $v_m^2 = \langle v^2 \rangle = 3\alpha/4$; le costanti A e B sono determinate dalla condizione che integrando su tutti i valori possibili si ha il giusto numero di particelle.

Abbiamo quindi che la temperatura appare come un parametro della distribuzione di probabilità di v , è importante il fatto che la validità della distribuzione maxwelliana può essere verificata sperimentalmente (cosa avvenuta un po' di tempo dopo Maxwell) ed ha conseguenze non banali. Maxwell fu in grado di ricavare dalla sua teoria un risultato apparentemente paradossale: la viscosità di un gas, a temperatura fissata, è indipendente dalla sua densità. Questo risultato sembrava in contrasto sia con l'intuizione che con le poche misure sperimentali allora disponibili.

Senza perdersi d'animo Maxwell costruì la strumentazione necessaria ed effettuò gli esperimenti al variare la densità del gas (da una fitta nebbia a gas molto rarefatti); i risultati furono in perfetto accordo con la previsione teorica: la viscosità è indipendente dalla densità.

Un vero trionfo dell'approccio probabilistico della cui validità Maxwell era convinto sin dalla giovinezza, ecco come scriveva nel 1850 ad un suo amico *La vera logica di questo mondo è il calcolo delle probabilità... Questa branca della matematica che di solito viene ritenuta favorire il gioco d'azzardo, quello dei dadi e le scommesse, e quindi estremamente immorale, è la sola "matematica per uomini pratici"*

Maxwell capì che l'uso di metodi statistici pone seri problemi con il secondo principio della termodinamica (e l'irreversibilità):

... la seconda legge della termodinamica è senza dubbio vera finchè si può trattare i corpi solo nel loro insieme, senza aver modo di percepire e maneggiare le singole molecole di cui essi sono composti. Ma se noi concepiamo un essere le cui facoltà siano così acute da permettergli di seguire ogni molecola nel suo cammino, un tale essere, i cui attributi sono tuttavia essenzialmente finiti come i nostri, sarebbe capace di fare ciò che a noi è attualmente impossibile.....

Dovendo trattare di corpi materiali nel loro insieme, senza percepire le singole molecole, siamo costretti ad adottare quello che ho descritto come il metodo statistico, ed abbandonare il metodo puramente dinamico, nel quale seguiamo con il calcolo ogni movimento.

Maxwell aveva gettato le basi per la spiegazione della termodinamica a partire dal livello microscopico, ma aveva anche sollevato nuovi sottili problemi. Il principale erede nell'impresa di costruire una teoria statistica della termodinamica fu Boltzmann.

Ludwig Boltzmann, il grande visionario

Ludwig Boltzmann (1844-1906) nacque a Vienna il 20 febbraio del 1844 nella notte tra martedì grasso e mercoledì delle ceneri; un fatto che lui scherzando riteneva all'origine della sua alternanza tra stati di entusiasmo e periodi di depressione che lo portarono infine al suicidio a Duino.



Su Boltzmann circolano leggende infondate.

È vero che le sue idee vennero da alcuni (primo fra tutti **Ernst Mach**) aspramente contrastate.

Falso che non fossero riconosciute come importanti: Boltzmann ottenne lauree e dottorati ad honorem, inviti a conferenze, offerte di cattedre dalle più prestigiose università tedesche (all'epoca le più importanti del mondo).

Ludwig Boltzmann era un animo inquieto, uno scienziato generoso alla ricerca di una tranquillità che non riusciva a trovare. Cambiò più volte università: nel 1869 a Graz, nel 1873 a Vienna, nel 1876 ancora a Graz, nel 1887 accettò una cattedra a Berlino (ma poi cambiò idea), nel 1890 è professore a Monaco, nel 1894 torna a Vienna, nel 1900 è a Lipsia.

Nel 1902 è ancora a Vienna: fu un ritorno trionfale, addirittura titolare di due cattedre (una di fisica teorica l'altra di filosofia della scienza). Questa volta l'imperatore Francesco Giuseppe decisamente irritato pretese una lettera con un impegno formale a non emigrare nuovamente.

Si potrebbe pensare che Boltzmann fosse un opportunista a caccia di posizioni prestigiose e ben pagate, ma ci sono evidenze che fosse molto a disagio nel mondo accademico e poco dotato nelle arti diplomatiche: in una lettera alla madre scrisse che era *più bravo ad integrare* [le equazione] *che ad intrigare*.

Sicuramente non particolarmente desideroso di onori, ad esempio rifiutò il titolo nobiliare offertogli dall'imperatore dicendo che *il nostro nome borghese è andato bene per i miei antenati e andrà bene per i miei figli e nipoti*.

Contrariamente a certe leggende che vogliono Boltzmann solitario ed isolato, era in contatto epistolare con i principali fisici del suo tempo (come Helmholtz, Lorentz, Rayleigh, Planck e Ostwald), fece molti viaggi in Europa e visitò più volte gli Stati Uniti.

Viaggio di un professore tedesco nell' Eldorado (1905)

Nella prima pagina racconta l'ultimo pranzo a Vienna prima della partenza, scrive *mangiai maiale arrosto, crauti e patate, con qualche bicchiere di birra ... La mia memoria con i numeri in genere è buona, ma nel contare i bicchieri di birra ho qualche difficoltà.*

Ebbe qualche problema con la cucina californiana: in una cena ufficiale venne servita una pietanza che giudicò più adatta all'alimentazione delle oche, anzi *un'oca viennese non si sarebbe degnata di mangiarla.*

Boltzmann ammirava molto lo stile di vita americano, ben più libero e democratico di quello dell'impero asburgico, però non sopportava il puritanesimo *il vino viene nascosto, come fa uno studente col suo sigaro. Questo è quello che chiamano libertà.*

Notò con grande disappunto che a chi chiedeva indicazioni per un negozio di vino venivano riservate espressioni di grande disapprovazione, come se avesse chiesto informazioni su "quelle certe signorine". Nella traversata di ritorno, lontano dalla puritana America, si consolò evitando l'acqua e bevendo solo vino bianco del Reno.

La grande visione (ancora valida)

Il pensiero dominante dell'attività di Boltzmann fu la conciliazione tra la meccanica da una parte e la termodinamica dall'altra.

Era necessario trovare un **ponte, tecnico e concettuale**, tra questi due mondi.

Il percorso fu lungo e tortuoso, possiamo riassumere la grande visione di Boltzmann nei due punti seguenti:

I) *Introduzione di idee probabilistiche e loro interpretazione in termini fisici.*

II) *Una relazione che fornisca un legame tra il mondo macroscopico (termodinamica) e quello microscopico (dinamica).*

Il punto I) è estremamente delicato ed ancora oggi oggetto di studio, l'idea è la seguente.

Abbiamo un sistema microscopico composto da N particelle, il cui stato fisico è il vettore \mathbf{X} le cui componenti sono le posizioni e le velocità di tutte le particelle, quando uno strumento effettua una misura (ad esempio della pressione) di fatto compie una media temporale di una funzione di \mathbf{X} . Lo strumento misura

$$\frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} A(\mathbf{X}(t)) dt ,$$

ove \mathcal{T} è il tempo di misura.

Ovviamente per poter effettuare esplicitamente la media bisognerebbe:

- a) conoscere la condizione iniziale $\mathbf{X}(0)$;
- b) essere in grado di trovare l'evoluzione $\mathbf{X}(t)$ con $0 < t < \mathcal{T}$ e
- c) calcolare l'integrale.

Tutte cose sono chiaramente fuori dalla portata umana.

L'idea di Boltzmann fu di sostituire la media temporale con una media da calcolare con un' opportuna densità di probabilità.

È possibile tutto ciò? Non è affatto ovvio, questa congettura è chiamata *ipotesi ergodica*. Nel caso l'ipotesi sia soddisfatta allora la probabilità di una regione \mathcal{A} dello spazio delle fasi non è altro che la frazione di tempo che il sistema durante la sua evoluzione (su un tempo molto lungo) passa in \mathcal{A} .

La relazione che fornisce il **ponte tra la termodinamica ed il mondo microscopico** è incisa sulla tomba di Boltzmann:

$$S = k \ln W ,$$

ove S è l'entropia (una quantità termodinamica) del corpo macroscopico e W è il numero di stati microscopici (quindi una quantità di tipo meccanico) che hanno lo stesso stato microscopico.

La legge precedente è una delle grandi conquiste della scienza di tutti i tempi (al livello di $F = m a$ e $E = m c^2$) e racchiude in nuce gran parte della meccanica statistica.

La relazione di Boltzmann $S = k \log W$ incisa nel marmo.



L'approccio di Boltzmann è di tipo probabilistico, questo comporta che non c'è la completa certezza del secondo principio della termodinamica, che perde (almeno a livello concettuale) il suo status di legge assoluta, per diventare un fatto probabilistico.

Dopo un lungo percorso costellato da controversie e discussioni, alcune costruttive (come quella con Loschmidt), altre ferocemente critiche (con Zermelo, Ostwald e Mach), Boltzmann riesce ad intuire (dando anche qualche argomento) che la reversibilità meccanica non è affatto in contrasto con l'irreversibilità termodinamica.

In particolare mostrò che per i corpi macroscopici il teorema di ricorrenza di Poincaré (in un qualunque sistema meccanico la cui evoluzione avviene in una regione limitata, dopo un certo tempo si ritorna arbitrariamente vicino alla condizione iniziale) praticamente non ha alcuna rilevanza.

Tanto per dare un'idea: per osservare un comportamento vietato dalla termodinamica, ad esempio una fluttuazione dell'ordine del 10% della densità in un centimetro cubo di aria, è necessario attendere qualcosa come $10^{10^{19}}$ anni, un intervallo temporale spaventosamente grande (l'età dell'universo è "solo" 1.4×10^{10} anni).

Boltzmann capì che nella conciliazione tra meccanica e termodinamica un ruolo importante è giocato dalle condizioni iniziali (cioè posizioni e velocità delle particelle del gas): quelle che portano ad un comportamento irreversibile sono molto più numerose di quelle dalle quali si ha un comportamento reversibile.

Il secondo principio è una sorta di risultato probabilistico, che per i corpi macroscopici (a causa dell'enorme numero di particelle che contengono) è praticamente certo.

Boltzmann ebbe anche ampi interessi filosofici, e benché pensatore non sistematico (il suo impegno principale era ovviamente per la fisica), negli ultimi anni della sua vita tenne anche il corso di filosofia della scienza che era stato di Mach. Alcuni aspetti del suo pensiero sono estremamente interessanti, ad esempio **anticipò le idee di Kuhn** sulle rivoluzioni scientifiche ed i paradigmi:

L'uomo della strada può immaginare che nuove nozioni e cause di fenomeni siano aggiunte gradualmente a quelle fondamentali già esistenti.... Questa opinione però è errata, e lo sviluppo della fisica teorica è stato sempre per salti.

Fraindimenti e calunnie

A volte è stato frainteso, ad esempio **Popper**, che pur apprezzava Boltzmann, lo accusa di aver costruito teorie non falsificabili tacciandolo di idealismo. La critica è relativa al calcolo di Boltzmann sul tempo di ritorno $T_R \sim C^N \tau_0$ ove $C > 1$ e τ_0 è un tempo caratteristico. In un corpo macroscopico in cui $N \sim 10^{20}$ si ottengono tempi molto più lunghi dell'età dell'universo, quindi secondo Popper, saremmo di fronte ad una previsione di fatto non falsificabile. L'accusa è ingiusta ed errata: considerando sistemi piccoli con N dell'ordine di qualche decina si può studiare il problema al computer (ed è stato effettivamente fatto) trovando un perfetto accordo con le previsioni.

Purtroppo su Boltzmann esistono ricostruzioni storiche imprecise, alcune assolutamente fuorvianti e perfino calunniose. **Prigogine e Stenger** hanno ripetutamente cercato di riscrivere la storia della meccanica statistica sostenendo che le idee di Boltzmann erano incoerenti se non errate.

Niente di più falso: le intuizioni di Boltzmann sono state puntualmente e sistematicamente confermate da una serie di dettagliati lavori di fisica matematica, tra i protagonisti della formalizzazione rigorosa dell'approccio di Boltzmann ricordiamo H. Grad, M. Kac, C. Cercignani e O. Lanford.

Bisogna dire che Boltzmann non si sforzava più di tanto per farsi capire, lo stesso Maxwell, che pur condivideva la sua impostazione di fondo, notava che *Studiando Boltzmann non sono riuscito a capirlo. Lui non mi capiva per la mia concisione, ma la sua prolissità era, ed è, un intoppo per me.* Boltzmann scriveva articoli di 80 – 100 pagine con torrenti di equazioni, relegando in poche righe la discussione degli aspetti concettuali più importanti, alle critiche rispondeva che *l'eleganza è di pertinenza dei sarti e dei calzolai.*

Comunque il suo stile spartano ebbe anche estimatori: uno studente del Politecnico di Zurigo all'inizio del novecento scriveva alla fidanzata dicendo che aveva letto Boltzmann e lo trovava magnifico; il giovane era Albert Einstein (secondo Schrödinger *Boltzmann redivivus*).

Boltzmann e gli atomi

L'ipotesi atomistica è fondamentale nella meccanica statistica. Ernst Mach, influente fisico e filosofo, era ferocemente contrario all'atomismo:

la teoria atomica gioca in fisica un ruolo simile a quello di certi concetti matematici; è un modello per facilitare la riproduzione mentale di fatti; ma non accettava l'esistenza fisica degli atomi.

L'argomento sostanziale era *chi li ha mai visti?*

Boltzmann fu sempre molto combattivo, sono rimasti epocali i suoi scontri con gli oppositori dell'ipotesi atomistica e gli energetisti.

Il memorabile scontro sull'esistenza degli atomi al congresso di Lubecca (settembre 1895)

Così Sommerfeld a distanza di anni descrive la disputa:

Il campione dell'energetismo era Helm; dietro di lui stava Ostwald e dietro entrambi la filosofia di Mach (che non era presente di persona). L'avversario era Boltzmann, assecondato da Felix Klein. La battaglia tra Boltzmann e Ostwald somigliava molto a un duello tra un toro ed uno smilzo torero. Tuttavia, in quella occasione il toro sconfisse il toreador ad onta dell'agilità di quest'ultimo. I ragionamenti di Boltzmann risultarono convincenti. Noi, giovani matematici, eravamo tutti dalla parte di Boltzmann.

Ostwald accusa il colpo: in una lettera alla moglie parla di *compatto antagonismo*, lamentandosi *di essersi trovato per la prima volta di fronte a un gruppo di persone così unanimemente avversari dichiarati.*

Nel 1909 Ostwald finalmente riconoscerà che aveva torto.
Mach non cambiò mai idea.

Il trionfo postumo di Boltzmann: gli atomi non si vedono ma si possono contare

All' inizio del novecento, l'interpretazione teorica (e la verifica sperimentale) di un fenomeno, il moto Browniano (MB), per lungo tempo considerato quasi una curiosità, chiuse definitivamente la polemica sulla reale esistenza degli atomi tra Boltzmann da una parte e la scuola energetista (capeggiata da Ostwald e Mach) dall' altra.

Arrhenius nel 1911 riassumendo il lavori di Einstein, Smoluchowski e Perrin sul moto Browniano, 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.

Se Democrito fosse vissuto fino all'inizio del novecento ed avesse conosciuto il moto Browniano, nel dialogo la Ragione avrebbe potuto (a buon diritto) concludere reclamando il suo trionfo:

Dal caldo e dal freddo dimostro che esistono gli atomi, li posso contare e misurarne le dimensioni

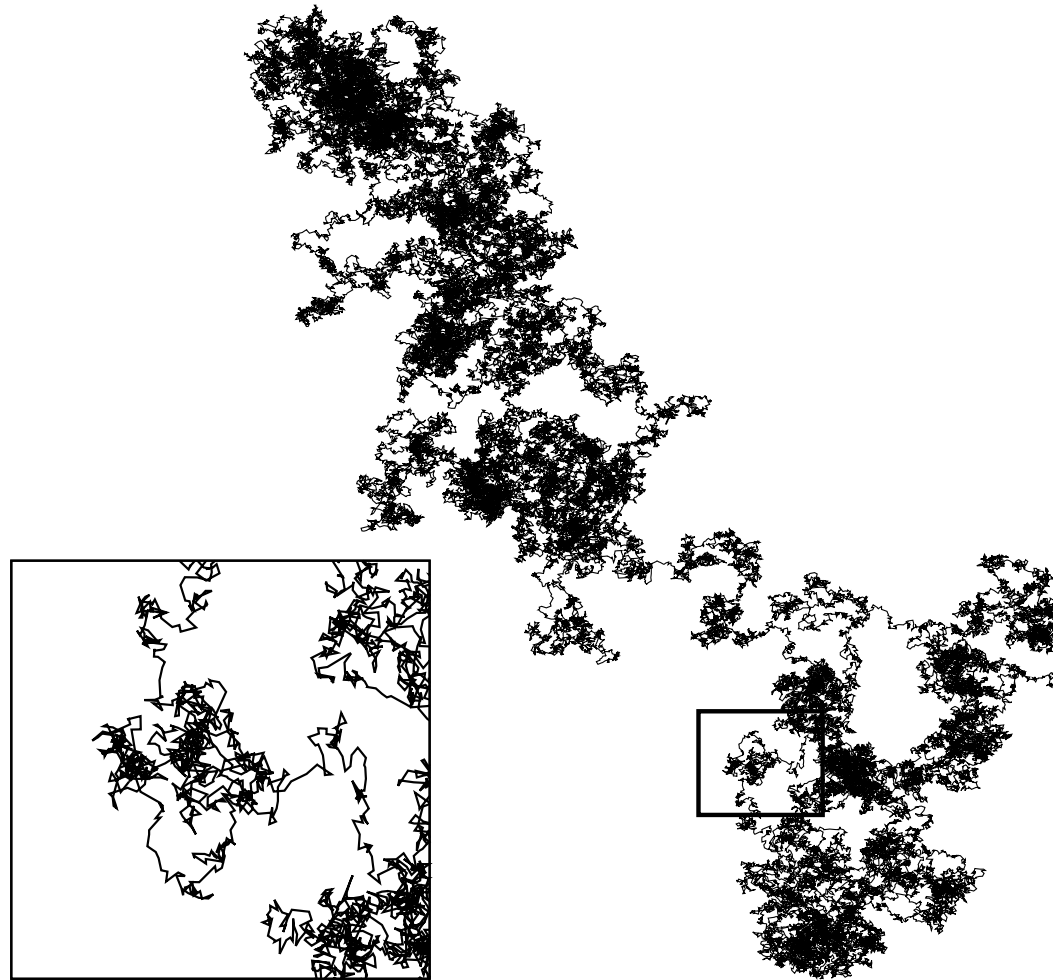
Uno strano moto a zig-zag: solo una curiosità?

Nell' estate del 1827 il botanico scozzese **Robert Brown**(1773-1858), mentre studiava un problema legato all'impollinazione, osservò al microscopio uno strano fenomeno: piccoli granuli (di diverse sostanze sia organiche che inorganiche) immersi nell'acqua effettuano un movimento erratico che non mostra nessuna tendenza a smorzarsi. Era stato scoperto il moto browniano.

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 la stampa frainese il risultato (non certo per colpa dello scrupolosissimo botanico scozzese) e Brown dovette insistere non poco per spiegare che non era stata trovata l' origine della vita.



Un esempio di moto browniano, la figura nel rettangolo è l'ingrandimento di una parte.

Breve Storia del Moto Browniano:

Il curioso fenomeno suscitò qualche interesse, ad esempio **Michael Faraday** (il fisico sperimentale più autorevole dell'epoca) ripeté l'esperimento confermando il risultato, ma non venne studiato in modo sistematico. Alcuni tuttavia intuirono l'importanza del fenomeno, ad esempio verso la metà dell'ottocento il fisico padovano **Giovanni Cantoni** scriveva: *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.

Anche **Henri Poincaré** intuì la rilevanza del moto browniano:
. . . è l'opposto del principio di Carnot: per vedere il mondo andare all'indietro non è necessaria la vista estremamente fine del diavoletto di Maxwell, ma è sufficiente un microscopio.

* *teoria meccanica del calore* corrisponde, nella terminologia attuale, alla *meccanica statistica*.

Solo all' inizio del 20-mo secolo il moto browniano venne riconsiderato, e si capì che ben lungi dall' essere una curiosità 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.

A dirla tutta Einstein non era affatto un grande esperto del moto browniano e non era poi 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.

Il giovane Albert Einstein



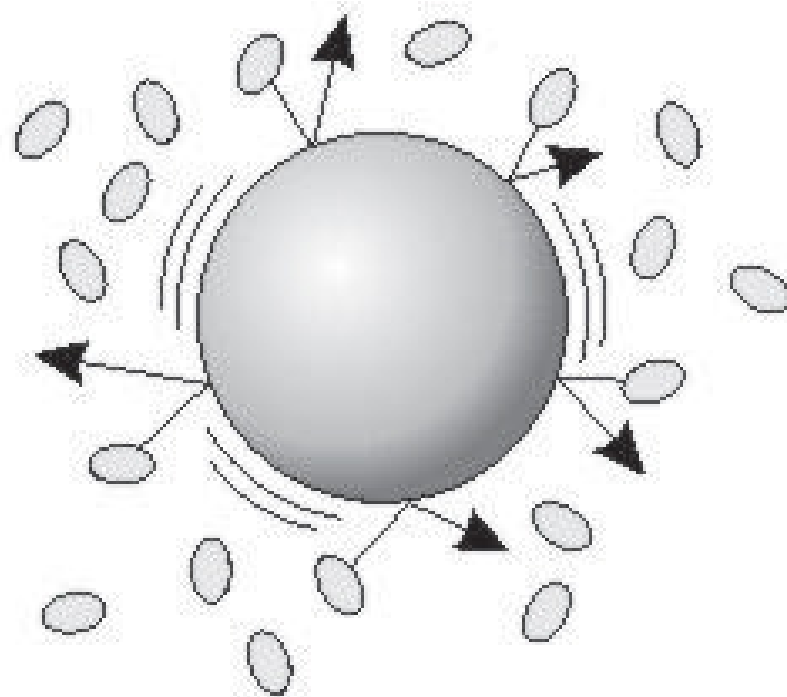
L'ardita teoria di Einstein:

* 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.

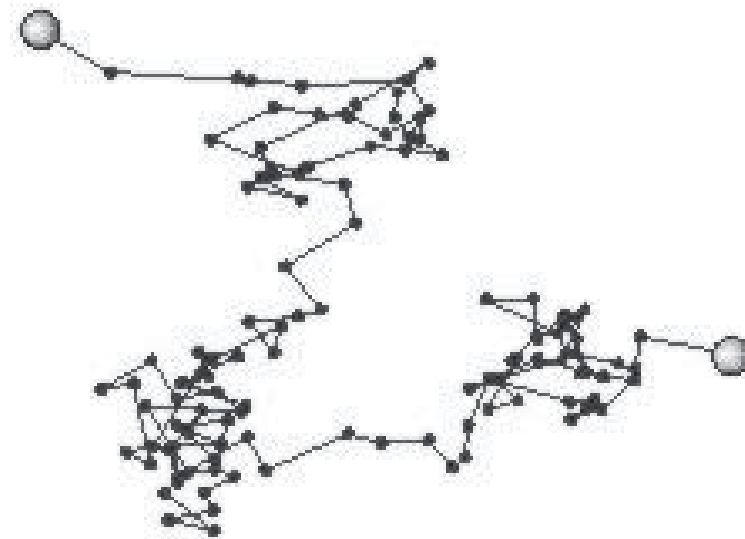
* A causa degli urti con le molecole dopo un certo tempo il granello avrà la stessa energia cinetica media di ogni molecola.

La seconda assunzione è veramente ardita, tanto per dare un'idea è come supporre che una mongolfiera su cui urtano moscerini alla fine avrà la stessa energia cinetica 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 proprietà della descrizione microscopica.



a)



b)

a) Il granello di polline (sfera grande) si muove sotto l'effetto degli urti delle molecole (più piccole). Raggio del granello $R \sim 1\mu m = 10^{-6}m$ raggio della molecola $r \sim 10^{-10}m$: $R/r \gg 1$: **la figura NON è in scala.**
b) Una traiettoria del granello.

Il Grande Risultato

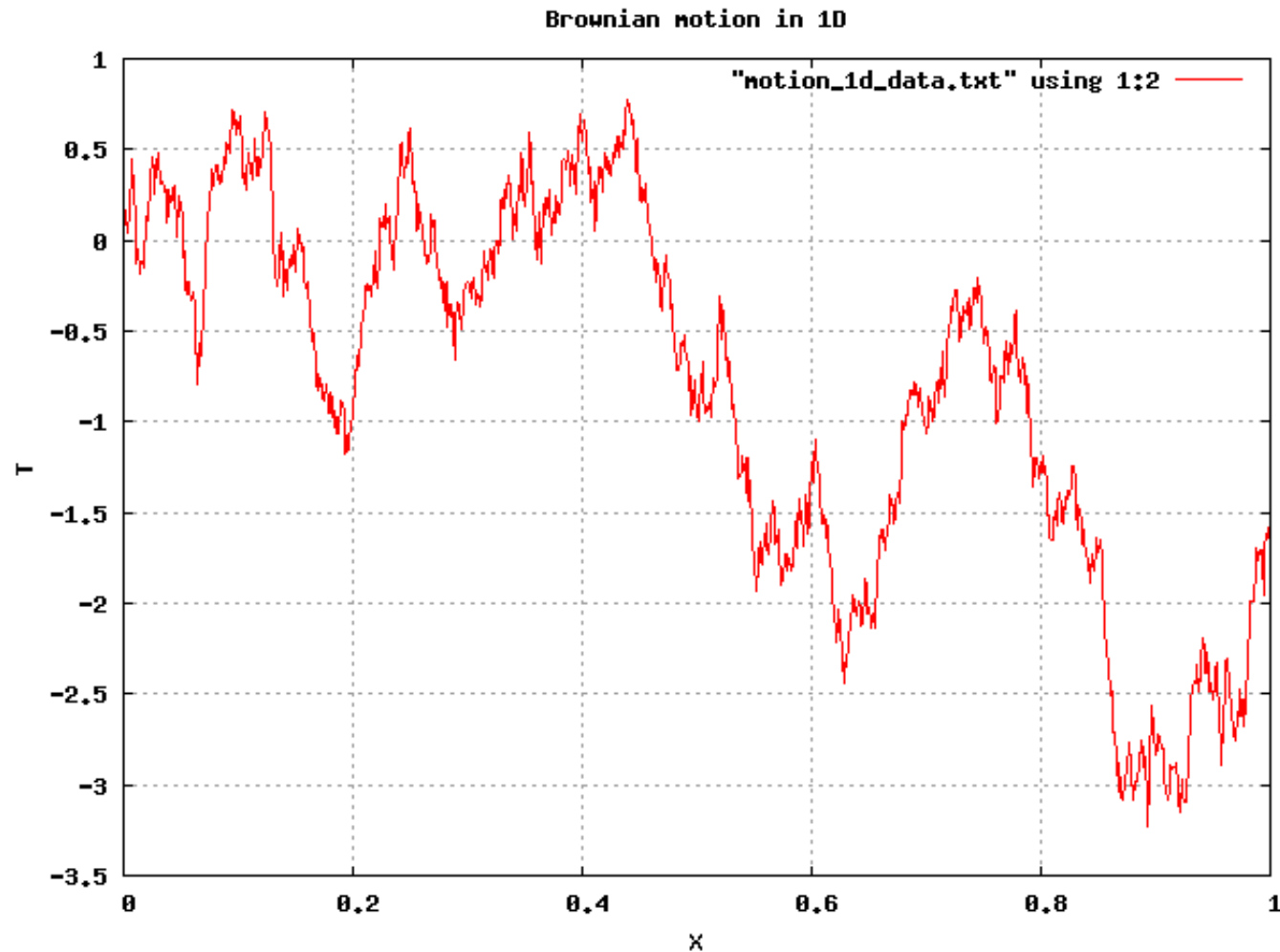
Seguendo il suo ragionamento Einstein mostrò che ogni componente spaziale (x , y e z) della posizione del granello è una variabile gaussiana, e cosa molto interessante, per tempi lunghi si ha

$$\langle x^2(t) \rangle \simeq 2Dt$$

ove $\langle \rangle$ indica la media, ad esempio su tanti grani, ed inoltre

$$D = \frac{T\mathcal{R}}{6\pi\eta a N_A}$$

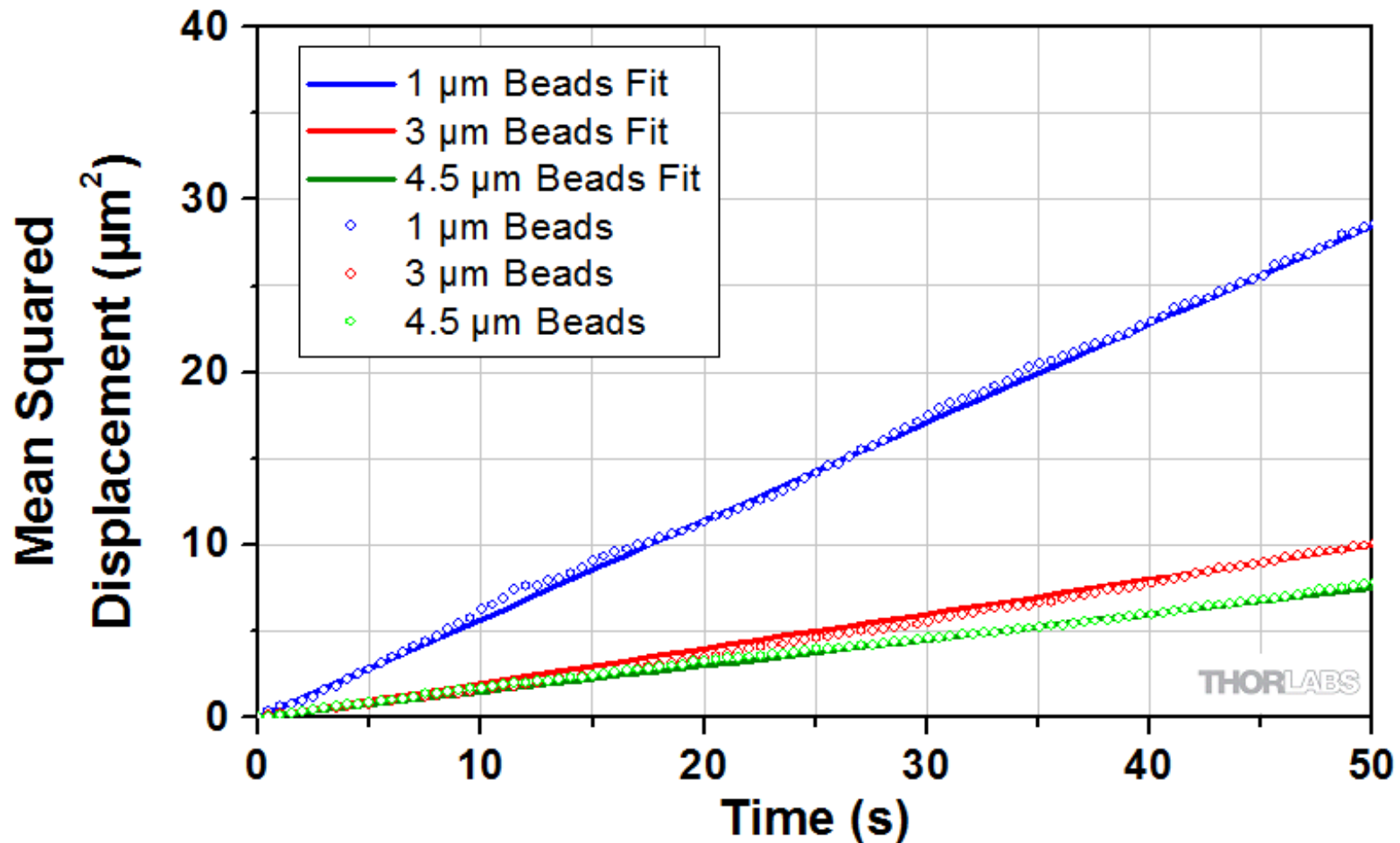
è il coefficiente di diffusione, \mathcal{R} , η , T , a ed N_A sono rispettivamente la costante dei gas, la viscosità del fluido, la sua temperatura, il raggio della particella colloidale (il grano di polline) ed il numero di Avogadro.



Il moto di un granello di polline: $x(t)$ vs t , notare l'andamento molto irregolare.

Però se guardo la media $\langle x(t)^2 \rangle$ vs t

Brownian Motion of Polystyrene Beads



$\langle x(t)^2 \rangle$ vs t , per particelle colloidali con diverse dimensioni.
Notare che $D \simeq \langle x(t)^2 \rangle / (2t)$ aumenta al diminuire del raggio delle particelle.

La spiegazione "moderna" à la Langevin

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.

Consideriamo il moto nella direzione x :

$$m \frac{dv}{dt} = F_a + F_f . \quad (1)$$

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 i 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:

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

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.

Ricordando che

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

moltiplicando ambo i membri dell'eq. (1) per x e mediando si ottiene

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle v^2 \rangle = -3\pi\eta R \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + \langle xF_f \rangle ,$$

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

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta Rz = k_B T .$$

L'equazione precedente si risolve facilmente ed otteniamo:

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

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

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

La bellezza e l'importanza della teoria di Einstein

La matematica, sia della trattazione di Einstein che di Langevin, è elementare; ma le assunzioni fisiche sono ardite e le conseguenze fisiche importantissime.

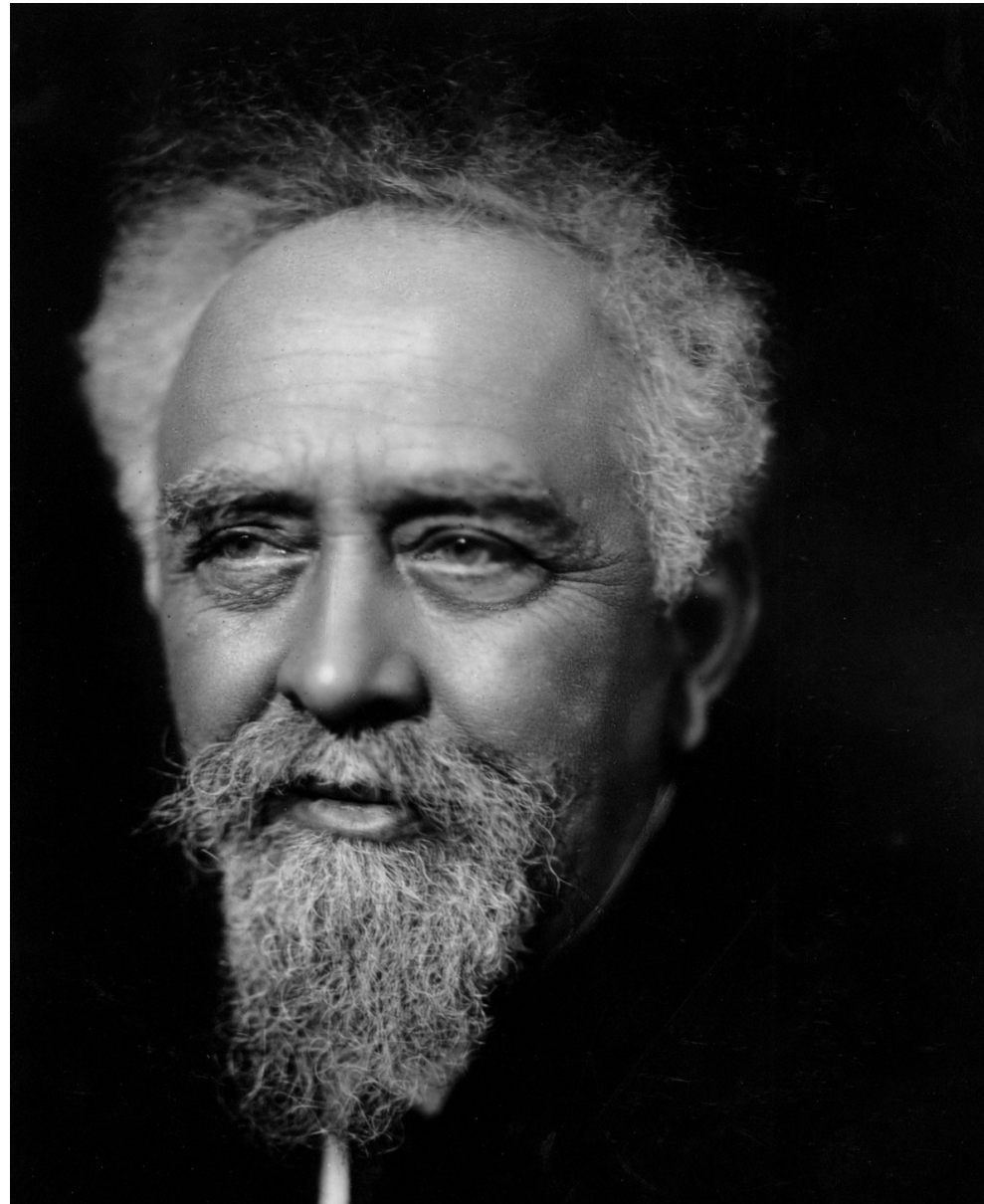
La formula

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} .$$

detta relazione di Einstein- Smoluchowski costituisce un ponte tra quantità macroscopiche (accessibili sperimentalmente) come D , T , \mathcal{R} , η ed a con una quantità microscopica come il numero di Avogadro N_A .

Gli atomi non si vedono ma si possono contare!

L'eroe della parte sperimentale: **Jean Perrin**(1870-1942)

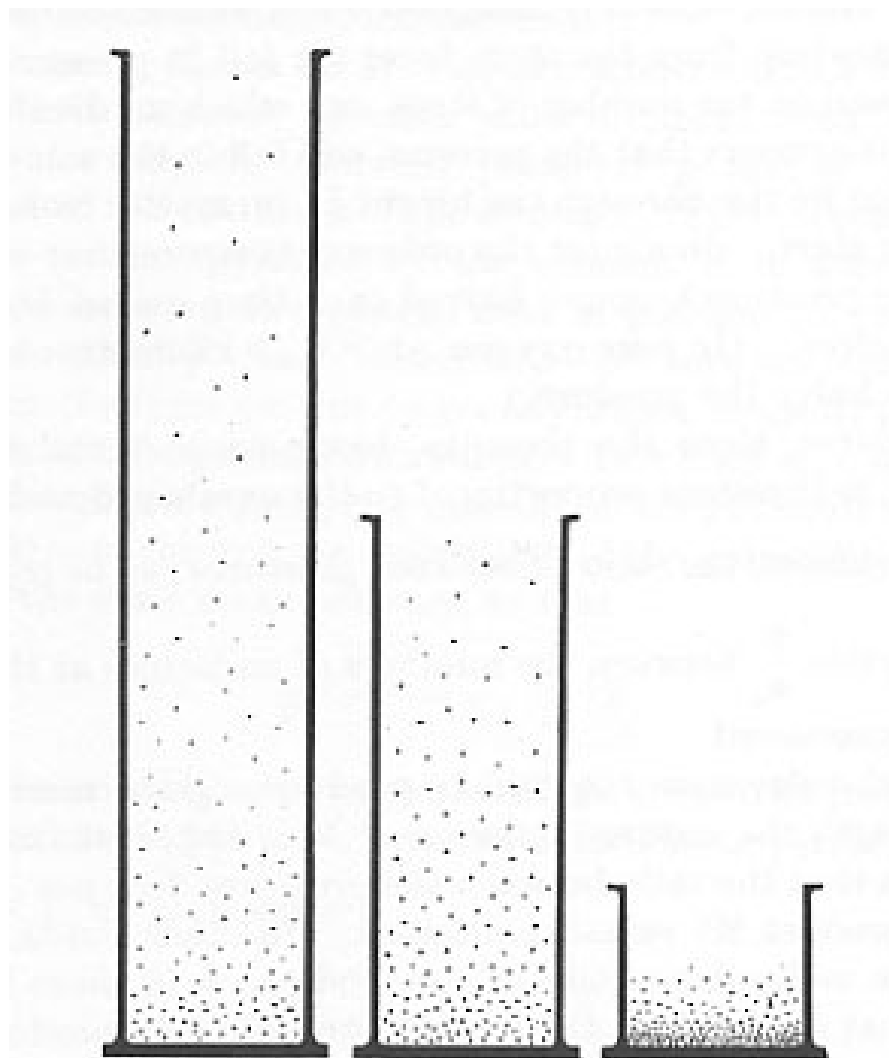


Le difficoltà pratiche che affrontate da Perrin (ed i suoi collaboratori) furono enormi, per noi quasi inimmaginabili: all'epoca in un laboratorio bisognava fare tutto da soli a partire dalla costruzione di sferette con massa e raggio desiderati.

Gli sforzi di Perrin vennero ricompensati: dopo una serie di esperimenti la relazione di Einstein- Smoluchowski fu confermata e nel 1926 gli venne conferito il premio Nobel.

Una volta accettata l'idea che granelli visibili seguano le stesse leggi statistiche delle molecole, ci si aspetta che emulsioni di granelli seguano le leggi dei gas. Perrin verificò 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 e osservando al microscopio la variazione della densità di granelli in funzione dell'altezza.

Tre realizzazioni (in laboratorio) di **atmosfere in miniatura di particelle colloidali** di massa m : da sinistra a destra aumenta m .
La figura è quella originale di Perrin.



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:

$$\rho(z) = \rho(0) \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]$$

ove $k_B = \mathcal{R}/N_A$ è la costante di Boltzmann.

Anche in questo caso i risultati di Perrin confermano l'idea di Einstein sulla validità della meccanica statistica anche per corpi macroscopici e costituiscono un'altra misura del numero di Avogadro.

Finalmente la lunga diatriba sulla reale esistenza degli atomi, che alla fine dell'ottocento aveva visto contrapposti Boltzmann e Mach, poteva considerarsi definitivamente conclusa.

Moto Browniano e filosofia della scienza

Spesso il moto Browniano è citato da alcuni filosofi della scienza (ed anche da fisici) come un esempio di *successo dell'approccio riduzionista*, cioè il visibile (moto Browniano) spiegato in termini dell'invisibile (atomi):
Atomi + meccanica statistica → spiegazione del moto Browniano.

Ma le cose non sono affatto come, a prima vista, potrebbero sembrare.

I fatti sono andati sostanzialmente al contrario:

a) Einstein non era interessato a spiegare il MB, bensì ad usare il MB (con *audaci ipotesi* sulla validità della meccanica statistica) per dare un'evidenza conclusiva dell'esistenza degli atomi;

b) al granello di polline è richiesto qualcosa di apparentemente contraddittorio: essere in accordo, allo stesso tempo, con la teoria cinetica e con l'idrodinamica.

Solo da questa ardua combinazione nasce la certezza definitiva sulla correttezza dell'ipotesi atomica.

Dal moto browniano al mondo mesoscopico alle opzioni

* Notare che le particelle colloidali (ad es. i grani di polline), in scala logaritmica, sono a **metà strada tra gli atomi e noi**:

nel mondo degli atomi le lunghezze tipiche sono $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$ m;

nella vita quotidiana $\sim 10^{-1} - 10$ m;

nei colloidi $\sim 10^{-6} - 10^{-4}$ m.

* Il moto browniano non è una mera curiosità storica, bensì il primo esempio di sistema del **mondo mesoscopico**, in cui esistono tante cose interessanti dalle **nanotecnologie** ai fenomeni biofisici (**motori molecolari**).

* lo studio del moto browniano, in particolare il lavoro di Langevin, è stato il punto di partenza della teoria dei processi stocastici la cui formalizzazione matematica risale negli anni trenta del 20-mo secolo, trovano molte applicazioni in fisica, chimica, biologia ed anche in economia e finanza. Ad esempio la teoria di Black e Scholes, per determinare il **prezzo delle opzioni**, si basa proprio sulle equazioni di Langevin.

Capire il mondo microscopico anche senza vederlo

È possibile capire i principali aspetti quantitativi del mondo microscopico usando la meccanica statistica e la termodinamica.

Con un po' di meccanica statistica e dati sperimentali termodinamici si riesce a dare una stima:

- a) il numero di Avogadro N_A (od equivalentemente la costante di Boltzmann $k_B = \mathcal{R}/N_A$);
- b) la massa m della molecola;
- c) il "raggio" R della molecola;
- d) l'energia tipica ϵ associata al potenziale di interazione.

Con un po' di teoria cinetica otteniamo che

in un gas diluito, assumendo un' interazione a sfere dure di raggio R , sorprendentemente (come mostrato da Maxwell) la viscosità non dipende dalla densità e vale

$$\eta = \frac{\sqrt{mk_B T}}{6\sqrt{\pi^3} R^2}.$$

In un gas diluito (N particelle in una scatola di volume V) con interazioni a coppie con un potenziale $U(r)$ si ha la seguente equazione di stato:

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

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:

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

Il problema del potenziale di interazione $U(r)$

Anche nei casi in cui sia possibile usare la meccanica statistica classica, $U(r)$ non è conosciuto: 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) 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

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

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

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

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

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.

Per concludere

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

Si può ottenere una stima di quantità microscopiche come

- * il numero di Avogadro N_A (od equivalentemente la costante di Boltzmann $k_B = \mathcal{R}/N_A$);
- * la massa m della molecola;
- * il "raggio" R della molecola;
- * l'energia tipica ϵ associata al potenziale di interazione.

Riassumiamo brevemente:

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

Qualche Referenza

- * A. Baldassarri *Temperatura, energia, entropia* (Ediesse, 2012)
- * G. Boffetta e A. Vulpiani *Probabilità in Fisica: un' Introduzione* (Springer Italia, 2012)
- * L. Boltzmann *Modelli matematici, fisica e filosofia* (Bollati Boringhieri, 1999)
- * C. Cercignani *Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms* (Oxford University Press, 1998)
- * C. Cercignani *Boltzmann, un genio nell'Austria felix* (Collana *I Grandi della Scienza*, n 33, maggio 2003, Le Scienze)
- * L. Cohen "The History of Noise", *IEEE Signal Processing Magazine*, Novembre 2005 pagina 20
- * M. Falcioni e A. Vulpiani *Meccanica Statistica Elementare: i Fondamenti* (Springer Italia, 2014)
- * M. Falcioni e A. Vulpiani "Ludwig Boltzmann: un tributo per i suoi 170 anni" *Lettera Matematica* **91**, 16 (2014)

Qualche Referenza

- * M. Haw *Nel mondo di mezzo* (Zanichelli, 2008)
- * M. Kac *Gli enigmi del caso* (Bollati Boringhieri, 1996)
- * P. Levi *Il sistema periodico* (Einaudi, 1975)
- * D. Lindley *Gli atomi di Boltzmann* (Bollati Boringhieri, 2002)
- * B. Mahon *The man who changed everything: the life of James Clerk Maxwell* (Wiley, 2003)
- * G. Mussardo e P. Scudo *Boltzmann il genio del disordine*
Video curato da E. Agapito (SISSA, 2007) disponibile su
<https://itunes.apple.com/gb/itunes-u/ludwig-boltzmann-genius-disorder/id460927282?mt=10>.
- * J. Perrin *Gli atomi* (Editori Riuniti, 2014)
- * A. Vulpiani *Caso, probabilità e complessità* (Ediesse, 2014)
- * N. Zanghì "I fondamenti concettuali dell' approccio statistico in fisica",
in *La Natura delle Cose* Ed. V. Allori, M. Dorato, F. Laudisa e N. Zanghì,
pag. 139 (Carocci, 2005).