

Sulla teoria elettronica dei metalli: modelli classici e prime applicazioni della teoria dei quanti

Angelo Bonura

Istituto Tecnico per il Turismo di Palermo. Associazione per l’Insegnamento della Fisica (AIF)

E-mail: abonura1@tin.it

Riassunto. Il lavoro delinea, anche a fini didattici, lo sviluppo della teoria elettronica dei metalli, focalizzando l’attenzione sui modelli proposti e le ipotesi avanzate, nella seconda decade del ‘900, al fine di superare i limiti e le contraddizioni del modello classico della conduzione elettrica e di cui in letteratura mancano resoconti esaustivi. In particolare, vengono analizzati nel dettaglio i modelli proposti nel 1913 da Wien e da Keesom, che costituiscono i più significativi tentativi di applicazione delle prime idee quantistiche alla teoria elettronica dei metalli. Le caratteristiche di tali modelli vengono, inoltre, poste in relazione sia allo sviluppo complessivo della teoria elettronica, sia al più vasto problema dello sviluppo della meccanica quantistica. Si evidenziano, infine, le significative opportunità didattiche offerte dalle teorie analizzate.

Abstract.

1. Introduzione

Il principale schema interpretativo applicato allo sviluppo della teoria elettronica dei metalli, nel periodo che va dalla formulazione della teoria degli elettroni liberi di Drude alla trattazione quanto – meccanica di Bloch, ricalca quello utilizzato per analizzare il più ampio problema dell’evoluzione della meccanica quantistica [1,2]. Si ritiene, ad esempio, che, come nello sviluppo di quest’ultima, i passi che conducono alla teoria quantistica dei metalli possano essere suddivisi in tre distinti stadi evolutivi [1]:

- il periodo classico, che va dal 1900 al 1926, dominato dal modello di Drude (1900) e Lorentz (1905), in cui si ipotizza che le proprietà di trasporto di un metallo siano dovute ad un gas ideale di elettroni di conduzione, che obbediscono alla statistica di Maxwell – Boltzmann, e che interagiscono con gli ioni metallici solo esclusivamente tramite urti;
- il periodo semiclassico, che va dal 1926 al 1928, caratterizzato dal modello di Sommerfeld, che modifica la teoria di Drude – Lorentz applicando agli elettroni di conduzione la statistica di Fermi – Dirac;
- il periodo moderno, dal 1928 in avanti, caratterizzato, a partire dalla teoria di Bloch (1928), da una piena applicazione alla teoria elettronica dell’apparato teorico-matematico della meccanica quantistica.

Per gli scopi del presente lavoro, si ritiene utile introdurre una ulteriore articolazione interna del periodo classico, distinguendo una prima fase, quella che va dalla formulazione del modello di Drude (1900) fino all’incirca al 1912 (anno di pubblicazione della teoria di Debye delle vibrazioni reticolari), ed una seconda fase che comprende la restante parte. Questa seconda fase viene generalmente considerata un periodo in cui la teoria elettronica dei metalli versa in uno stato di disordine e di confusione, durante il quale si assiste al proliferare infruttuoso di teorie ed ipotesi alternative miranti a superare le gravi difficoltà e contraddizioni insite nel modello di Drude – Lorentz [3].

Ma, se in relazione alla prima fase del periodo classico si trovano in letteratura numerose e puntuali analisi storiche, degli aspetti della seconda fase scarseggiano resoconti dettagliati.

Il presente lavoro si propone di colmare, almeno in parte e anche al fine di utilizzazioni didattiche, la carenza di studi storici relativi al periodo classico della teoria elettronica dei metalli, con particolare riguardo ai più significativi tentativi (effettuati dopo il 1912) di applicazione delle prime idee quantistiche alla teoria elettronica dei metalli e i cui risultati, sebbene basati su presupposti teorici necessariamente labili, costituiscono delle notevoli anticipazioni che adombrano aspetti (energia di punto zero del gas di elettroni, temperatura critica, influenza delle vibrazioni reticolari sullo scattering elettrone-reticolo) che trovano pieno riscontro nella moderna teoria elettronica.

Il lavoro è suddiviso in tre parti.

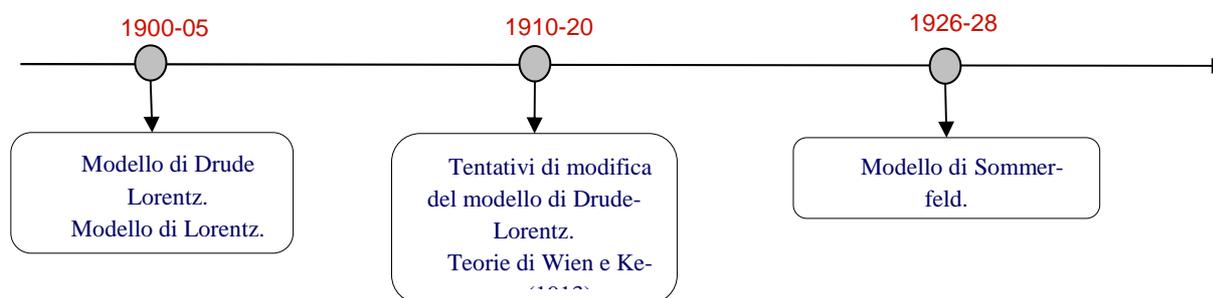
Nella prima parte vengono discussi i modelli classici di Drude e di Lorentz (dai cui aspetti problematici traggono la loro origine i primi modelli quantistici) ponendone in evidenza la genesi storica, i motivi del loro iniziale successo e le contraddizioni teorico-sperimentali che emersero successivamente.

Nella seconda parte, dopo aver introdotto una classificazione dei modelli alternativi proposti nella seconda decade del XX secolo, al fine di superare le difficoltà della teoria classica di Drude - Lorentz, si analizzano in maggiore dettaglio i modelli proposti nel 1913 da Wien e da Keesom, che costituiscono significativi tentativi di formulazione quantistica della teoria elettronica nell'ambito del periodo classico.

Nella terza parte vengono evidenziate le relazioni tra i modelli Keesom e Wien e la moderna teoria quantistica dei metalli.

Il lavoro si conclude con un'analisi delle caratteristiche della teoria elettronica nella seconda decade del XX, in relazione sia allo sviluppo complessivo di tale teoria sia al più vasto problema dello sviluppo della meccanica quantistica. In particolare, sulla base di opportuni criteri, viene operato un confronto tra i principali modelli quantistici della conduzione elettrica proposti intorno al 1913 e le altre teorie quantistiche di struttura della materia formulate negli stessi anni (in particolare, la teoria delle vibrazioni reticolari di Einstein - Debye e la teoria atomica di Bohr).

In figura 1 è rappresentato uno schema cronologico di massima relativo alla principali tappe oggetto della trattazione seguente.



2. La teoria classica della conduzione.

Per comprendere la genesi dei primi modelli elettronici dei metalli è opportuno riassumere il quadro teorico-sperimentale da cui essi traggono i loro presupposti.

2.1 Lo stato delle conoscenze sui metalli alla fine dell'800

In tabella 1 sono elencati i principali risultati sperimentali riguardanti la conduzione elettrica nei metalli ottenuti durante il XIX secolo [4].

Tabella 1

Fatti sperimentali
Leggi di Ohm (1827)
Andamento della resistività con la temperatura.
Effetti termoelettrici: ad esempio l'effetto Seebeck (1822)
Legge di Wiedemann e Franz (1853)
Effetto Hall (1879)
Interpretazione di Thomson dei raggi catodici come dovute ad un flusso di cariche elementari e misura del rapporto carica/massa dell'elettrone (1897-98)

Alcuni degli aspetti sperimentali riportati in tabella 1 meritano un approfondimento. Innanzitutto, osserviamo che la resistività di molti metalli esibisce un andamento lineare con la temperatura. Ciò veniva connesso con la legge di Wiedemann e Franz che stabilisce che il rapporto tra la conducibilità termica k ed elettrica σ di un metallo è direttamente proporzionale alla temperatura T del metallo, ovvero:

$$\frac{k}{\sigma T} = \text{costante}$$

Tale relazione, unitamente all'osservazione degli effetti termoelettrici, faceva presupporre che la conduzione del calore e dell'elettricità fossero fenomeni strettamente connessi dovuti ad un unico tipo di flusso microscopico.

L'interpretazione dell'effetto Hall come dovuto all'interazione tra il campo magnetico e i portatori di carica della corrente elettrica, permetteva di desumere il segno dei portatori di carica a partire dal verso della differenza di potenziale generata dalla migrazione delle cariche elettriche lungo una direzione perpendicolare sia al campo che alla corrente elettrica (ddp Hall). Il fatto che il verso del potenziale di Hall è positivo in alcuni metalli (effetto Hall anomalo) e negativo in altri conduceva all'ipotesi che i portatori di carica elettrica potessero avere carica elettrica di entrambi i segni; tale ipotesi era inoltre suffragata da analoghe osservazioni riguardanti la conduzione elettrolitica (in cui tuttavia, come oggi sappiamo, i portatori di carica sono ioni e non elettroni).

Infine, gli studi sperimentali di Thomson sui raggi catodici potevano essere interpretati in termini di un flusso di cariche elettriche elementari (gli elettroni teoricamente previsti da Lorentz nel 1892) di cui egli effettuò le prime misure della carica elettrica (che risultano in accordo con quelle del quanto di elettricità nelle soluzioni elettrolitiche) e della massa.

Da tali fatti sperimentali e relative interpretazioni emergevano alcune di ipotesi microscopiche riguardanti i metalli, che possono essere così riassunte:

la struttura microscopica dei metalli è caratterizzata dalla presenza di particelle (gli elettroni) dotate di carica elementare e libere di muoversi;
tali particelle sono di due tipi, con carica positiva e negativa;
sono queste le particelle responsabili della conduzione termica ed elettrica dei metalli.

2.2 La prima teoria matematica della conduzione nei metalli: il modello di Riecke

La prima teoria microscopica per la conduzione nei metalli fu formulata da Eduard Riecke nel 1898 [6], sulla scia delle idee elaborate dal suo maestro Wilhelm Weber tra il 1845 ed il 1875 e con il palese obiettivo di fornire una spiegazione al maggior numero possibile di fatti sperimentali descritti precedentemente.

Egli immagina che il metallo contenga diverse specie di particelle, con massa e carica differente, libere di muoversi come le particelle di un gas, ad eccezione delle frequenti collisioni con gli atomi del metallo. La decisione di includere particelle con carica positiva e negativa era stata influenzata sia dalla teoria dell'elettrone di Lorentz, sia dalla teoria di Arrhenius della conduzione elettrolitica, sia, con tutta probabilità, dall'effetto Hall [4].

Assimilando le particelle libere del metallo alle particelle di un gas ideale, Riecke applica la teoria cinetica di Clausius, supponendo che le particelle di una stessa specie si muovano con la stessa velocità, proporzionale alla radice quadrata della temperatura assoluta (senza tuttavia fornire un valore numerico per la costante di proporzionalità).

Egli suppone, inoltre, che la lunghezza del percorso tra due collisioni consecutive obbedisca ad una distribuzione esponenziale del tipo $e^{-x/\lambda}$, dove λ rappresenta il cammino libero medio.

Utilizzando tale modello, Riecke calcola la conducibilità elettrica e termica del metallo trovando che le due quantità sono correlate da una formula molto complessa che non si accordava con la legge di Wiedemann e Franz [6].

2.3 Il modello di Drude

Nel 1900 due articoli di Paul Drude determinano importante svolta nella teoria elettronica dei metalli [7].

Il modello di Drude semplifica e precisa alcuni aspetti del modello di Riecke, ottenendo un migliore accordo i risultati sperimentali.

Il punto di partenza della teoria era stato il tentativo di interpretare le proprietà ottiche dei metalli, che si riteneva fossero dovute alla presenza di elettroni.

Il modello di Drude prevede due soli tipi di portatori di carica elettrica pari a $\pm e$. Per “il quanto elementare di elettricità e ” egli assume “il numero trovato da J.J. Thomson che si accorda bene con i dati trovati per l'elettrolisi”.

Trasferendo per intero l'impianto concettuale della teoria cinetica dei gas alla teoria della conduzione elettrica, Drude ipotizza che l'energia cinetica degli elettroni di conduzione sia proporzionale alla temperatura assoluta, secondo l'espressione:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \alpha T \quad (1)$$

con la costante α numericamente uguale alla costante universale prevista nella teoria cinetica dei gas (in notazione moderna $\alpha = 3/2 k_B$).

Secondo il modello di Drude, durante il loro movimento, gli elettroni urtano continuamente contro gli atomi metallici e si può associare ad essi un cammino libero medio λ uguale per tutti gli elettroni¹.

Utilizzando un'equazione di diffusione analoga a quella introdotta da Boltzmann nella teoria dei gas, Drude deduce l'espressione per il flusso di calore trasportato dagli elettroni sottoposti ad un gradiente termico e l'espressione per la conducibilità termica, che può essere espressa nel modo seguente:

$$k = \frac{1}{2}k_B n \lambda v \quad (2)$$

Nella quale n rappresenta il numero di elettroni per unità di volume e v la velocità termica degli elettroni corrispondente all'energia cinetica $3/2 k_B T$. Osserviamo che per ottenere tale espressione Drude suppone che il

¹ Il fatto che Drude trascuri i dettagli statistici del cammino libero degli elettroni introduce un errore nel calcolo della conducibilità elettrica (che viene sottostimata di un fattore 2). Tale errore sta alla base del sorprendente accordo quantitativo della teoria di Drude con la legge sperimentale di Wiedemann-Franz, che costituisce uno dei principali motivi del grande favore con cui venne accolta la teoria.

calore specifico a volume costante degli elettroni sia uguale al valore $3/2 n k_B$ deducibile dalla teoria cinetica dei gas.

Nello stesso lavoro Drude calcola la conducibilità elettrica del metallo.

In particolare egli ipotizza che il moto degli elettroni, sottoposti all'azione di un campo elettrico E , venga controbilanciato da una forza resistente dovuta agli urti degli elettroni contro gli atomi del metallo, di modo che in condizioni di stazionarie la velocità di deriva u degli elettroni risulta costante.

Il ragionamento utilizzato da Drude per calcolare u può essere riassunto nel modo seguente. Sotto l'azione di un campo elettrico E , la velocità degli elettroni sarà pari alla somma della loro velocità termica v (proporzionale alla radice quadrata di T) e della velocità u (che si suppone piccola rispetto a v) lungo la direzione del campo. Se $\tau = \lambda/v$ è il tempo medio tra due urti consecutivi, alla fine di un percorso libero medio la forza elettrica imprimerà all'elettrone una velocità:

$$-\frac{eE \lambda}{m v} \quad (3)$$

dove m rappresenta la massa di un elettrone (e considerando soltanto cariche negative).

Trascurando i dettagli statistici del cammino libero degli elettroni (supponendo cioè erroneamente che la distribuzione dei cammini liberi sia uniforme), Drude assume che la velocità di deriva degli elettroni sia pari alla metà della velocità espressa dalla (3). In questo modo, applicando le leggi di Ohm (che sono, dunque, esplicitamente assunte nella teoria di Drude) egli perviene alle seguenti espressioni per la densità di corrente elettrica J e per la conducibilità elettrica σ :

$$J = \frac{ne^2 \lambda}{2mv} E \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda}{2mv} \quad (5)$$

o, in virtù della relazione (1),

$$\sigma = \frac{ne^2}{6kT} \lambda v \quad (6)$$

Disponendo delle espressioni per k e σ , Drude calcola infine il rapporto tra le due conducibilità, ottenendo:

$$\frac{k}{\sigma} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (7)$$

Tale espressione, ricavata teoricamente da Drude, riproduceva la legge empirica di Wiedemann e Franz, collegando tra l'altro la costante di proporzionalità misurata sperimentalmente con due costanti fondamentali: la costante di Boltzmann e la carica dell'elettrone.

Oltre a ciò, la sorprendente concordanza tra il valore calcolato del rapporto $k/\sigma T$ e quello misurato (nell'intervallo $18^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C}$) da Jaeger e Diesselhorst nel 1899 [8] fu considerata una chiara indicazione della validità dell'ipotesi del gas di elettroni liberi in un metallo.

Come si vede, la teoria di Drude permetteva di spiegare un'importante proprietà dei solidi sulla base di una costante termodinamica il cui significato aveva valore in tutt'altro contesto microscopico (fisica dei gas rarefatti). Viceversa, considerando la questione da un altro punto di vista, si aveva che la misura sperimentale della costante di proporzionalità nella legge di Wiedemann - Franz permetteva di ricavare il valore di una costante fondamentale della teoria dei gas. È significativo osservare a questo proposito che Max Plank, nel 1901, chiamò α “costante di Boltzmann-Drude”.

La teoria di Drude fu accolta con grande interesse e favore dalla comunità scientifica e il suo autore si guadagnò per questo l'ammissione quale membro ordinario All'Accademia Prussiana delle Scienze. Un aspetto di debolezza della teoria stava nel fatto che il suo più importante risultato, la derivazione della legge di Wiedemann-Franz non dipendeva dalla scelta del segno dei portatori di carica elettrica, mentre le evidenze sperimentali mostravano che vi era una differenza qualitativa tra elettricità positiva ed elettricità negativa. La misura del rapporto e/m per le particelle dei raggi catodici da parte di J. Thomson [9], uguale a quello ricavato per l'effetto Zeeman, aveva confermato l'esistenza di elettroni negativi, mentre l'analogo rapporto per i portatori di carica positiva nella scarica dei gas risultava più elevato di almeno tre ordini di grandezza, lasciando così irrisolto il problema dell'esistenza di un elettrone positivo. Di contro l'effetto Hall positivo deponeva a favore dell'esistenza di portatori di carica di entrambi i segni.

2.4 La teoria statistica di Lorentz

Il passo successivo nello sviluppo della teoria elettronica dei metalli fu compiuto nel 1905 da A.H. Lorentz [10].

Gli studi condotti da Richardson [11], nel 1901, sull'emissione termoionica gettarono una nuova luce sul problema del segno dei portatori di carica. Richardson, infatti, sotto l'influenza di Thomson, interpretò l'emissione di cariche elettriche da parte di una superficie metallica riscaldata come originata da un gas di elettroni (negativi) contenuti all'interno del metallo, ricavando la ben nota formula per la corrente termoionica che gli valse il premio Nobel. Egli inoltre misurò la distribuzione di velocità degli elettroni emessi dalle superfici metalliche, trovando che questa seguiva la legge di Maxwell-Boltzmann.

Sulla base dei risultati ottenuti da Richardson sull'emissione termoionica, Lorentz assunse che in un metallo fossero presenti soltanto elettroni negativi che obbedivano alla statistica di Maxwell - Boltzmann e sviluppò i calcoli utilizzando i metodi della meccanica statistica.

In particolare, assumendo che la presenza di un campo elettrico e/o di un gradiente termico inducessero una piccola perturbazione sulla distribuzione di velocità degli elettroni rispetto alla distribuzione di equilibrio, ottenne le formule per la corrente di elettroni e per la corrente di energia e , a partire da queste ultime, le seguenti espressioni per la conducibilità elettrica e termica del metallo:

$$\sigma = \frac{1}{3} \left(\frac{8m}{\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2}{m} n \lambda \quad (8)$$

$$k = \frac{2}{3} \left(\frac{8k_B^3 T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} n \lambda \quad (9)$$

che differiscono soltanto per fattori numerici dalle corrispondenti formule ottenute da Drude. Infine, Lorentz calcola il rapporto tra le due conducibilità, ottenendo:

$$\frac{k}{\sigma} = 2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (10)$$

che differisce dalla formula di Drude (7) per un fattore pari a $2/3$.

Sebbene Lorentz dichiarò esplicitamente all'inizio del suo articolo che il suo scopo è quello “di mostrare tutta la bellezza della teoria di Drude”, di fatto, i risultati che ottiene ne indeboliscono uno dei principali punti di forza, ossia l'accordo quantitativo della teoria con la legge empirica di Wiedemann e Franz.

2.5 Punti critici della teoria di Drude-Lorentz

I punti di forza della teoria di Drude - Lorentz erano sostanzialmente due: il primo il già citato accordo con la legge di Wiedemann e Franz, l'altro il fatto che, utilizzando i valori sperimentali della resistività dei metalli e supponendo che il numero di elettroni liberi fosse uguale a quello degli ioni, il cammino libero medio degli elettroni risultava dello stesso ordine di grandezza delle distanze atomiche.

Ma, a fronte di tali successi, la teoria si scontrava con diversi problemi, che emersero via via nei sei anni successivi il perfezionamento della teoria da parte di Lorentz.

Il primo problema era connesso con il principio di equipartizione dell'energia, esplicitamente contenuto nella teoria. Assumendo, infatti, che ciascun atomo del metallo rilasci un elettrone, il principio di equipartizione richiede che il calore specifico molare del metallo a volume costante è la somma di due termini, un contributo pari a $3R$ dovuto alle vibrazioni reticolari ed un contributo pari a $3/2 R$ dovuto agli elettroni liberi (in accordo con la formula di Dulong e Petit per i gas ideali); quest'ultimo contributo non è mai stato osservato. Sorgeva così una notevole contraddizione: la teoria prevedeva che il numero di elettroni di liberi fosse molto elevato ma, inspiegabilmente, essi non cambiavano apprezzabilmente energia al variare della temperatura.

Un modo per ricomporre il paradosso era quello di ridurre sensibilmente il numero di elettroni liberi, così da rendere trascurabile il loro contributo al calore specifico, ma ciò avrebbe implicato un cammino libero medio irragionevolmente elevato².

Il teorema dei Nerst, formulato nel 1911, rendeva ancora più marcate le contraddizioni termodinamiche insite nel modello. Esso prevedeva infatti che il calore specifico di una sostanza, e dunque anche quello di un metallo, doveva tendere a zero al tendere a zero della temperatura assoluta, è ciò non era in alcun modo giustificabile nel contesto della teoria di Drude – Lorentz (e, più in generale, nel contesto della fisica classica).

Il teorema di equipartizione falliva anche quando si tentava di applicare la teoria del gas elettronico al problema del corpo nero. Poiché, infatti, la radiazione di corpo nero si realizza all'interno di cavità metalliche, sembrava lecito aspettarsi che la teoria elettronica dei metalli potesse rendere conto della forma dello spettro della radiazione. Già nel 1903 Lorentz aveva calcolato l'emissione e l'assorbimento di radiazione da parte degli elettroni liberi di un metallo trovando un'espressione che, per grandi lunghezze d'onda, si accordava con quella ricavata da Plank nel 1900 in base all'ipotesi quantistica. Sembrava un successo della teoria del gas elettronico, ma la discrepanza a basse lunghezze d'onda non giustificava alcun ottimismo. Infatti, un calcolo basato sulla statistica del gas di elettroni (S. B. McLaren, 1911) portava alla legge di Rayleigh-Jeans su tutte le frequenze. Ciò costituiva un'ulteriore prova dell'incapacità della fisica classica di rendere conto dello spettro della radiazione di corpo nero.

Il terzo problema riguardava la dipendenza della resistività di un metallo dalla temperatura, che risultava pressoché lineare in un ampio range di temperature. Dalla formula (8) si deduce invece che la resistività (pari a $1/\sigma$) è proporzionale a $T^{1/2}$, tranne che non si ammetta che, per qualche imprecisata ragione, anche il cammino libero medio λ sia proporzionale a $T^{1/2}$. In relazione a tale problema, la discrepanza diventava ancor più drammatica alla luce degli studi di sperimentali Kammerling Onnes sulla resistività metalli a basse temperatura ed, in particolare, in seguito alla scoperta, avvenuta nel 1911, del fenomeno della superconduttività, che evidenziava l'annullarsi discontinuo della resistività del mercurio al disotto della temperatura di circa 4 K.

Il quarto problema riguardava l'effetto Hall positivo, che non poteva essere interpretato alla luce della limitazione imposta da Lorentz a portatori di carica di unico segno negativo.

3. Tentativi di superamento della teoria di Drude-Lorentz.

Gran parte delle teorie proposte³ (se ne contano 14), nel periodo che va all'incirca dal 1910 al 1920, in sostituzione di quella di Drude – Lorentz sono, al pari di quest'ultima, teorie del “percorso libero” [12], centrate cioè sull'ipotesi che gli elettroni si muovono liberamente all'interno del metallo ad eccezione degli istanti in cui la loro traiettoria si arresta bruscamente a causa di un urto; tali teorie presuppongono che l'effetto di un campo elettrico si manifesti tramite una velocità di trasporto supplementare che viene annichilata ogniqualvolta l'elettrone subisce un urto.

Tutte le teorie del percorso libero conducono alla stessa formula per la conducibilità elettrica:

² Secondo calcoli effettuati dallo stesso Lorentz, agli elettroni liberi del rame si sarebbe dovuto associare un cammino libero medio 130 più grande della distanza reticolare.

³ La classificazione delle teorie della conduzione nei metalli qui proposta è stata desunta dall'analisi degli atti della conferenza di Solvay del 1924 dedicata alla “conducibilità elettrica dei metalli e problemi connessi”.

$$\sigma = 2\sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{ne^2\lambda}{mv} \quad (11)$$

e tutte contengono implicitamente la legge di Ohm.

Le teorie proposte differiscono per le differenti espressioni di n , λ , e v .

Gli schemi principali utilizzati per modificare l'immagine fisica possono essere così riassunti:

- introduzione di qualche ipotesi relativa alla distribuzione di energia degli elettroni, improntata alla teoria dei quanti, al fine di modificare l'espressione per v e la sua dipendenza dalla temperatura [13,14];
- introduzione di ipotesi che tengano esplicitamente conto dell'arrangiamento degli atomi (e in alcuni casi anche degli elettroni) all'interno di un reticolo spaziale in modo da ottenere un'espressione per λ [15,16];
- introduzione della possibilità di variazione di n con la temperatura grazie ad un qualche meccanismo di dissociazione [17].

Alcune teorie, tuttavia, non possono essere incluse nella categoria del libero percorso, in quanto basate su una modificazione ben più profonda dell'immagine fisica. Citiamo, ad esempio, la teoria di Thomson, proposta per la prima volta nel 1888 e resuscitata nel 1915 [18], che costituisce il primo tentativo d'interpretazione del fenomeno della superconduttività. Tale teoria prevede che ciascun atomo possa essere considerato una sorgente e un pozzo d'elettroni, in grado di espellere ed assorbire continuamente elettroni. Se gli atomi sono disposti casualmente il flusso netto di elettroni, e con esso anche la corrente elettrica, sarà nullo, ma se si ipotizza che gli atomi sottoposti ad un campo elettrico si polarizzino elettricamente lungo la direzione del campo, il loro parziale allineamento darà origine a un flusso netto di elettroni, dunque ad una corrente elettrica. Mutuando l'interpretazione di Langevin del magnetismo, secondo tale teoria, al disotto di una certa temperatura, essendo trascurabile l'agitazione termica, tutti gli atomi saranno orientati lungo la stessa direzione e si avrà il fenomeno della superconduttività.

La teoria elettronica dei metalli costituì anche l'oggetto della tesi di dottorato di Niels Bohr [19], completata nel 1911. Il giovane fisico olandese utilizzò l'approccio statistico di Lorentz, generalizzando tuttavia la trattazione delle interazioni degli elettroni con gli atomi del metallo tramite l'introduzione di una forza d'interazione inversamente proporzionale a r^{-3} . Tale generalizzazione consentì a Bohr di migliorare l'accordo tra la formula teorica di Lorentz per la legge di Wiedemann-Franz e i risultati sperimentali ottenuti da Jaeger e Diesselhorst ma mise in luce un ulteriore problema, ovvero che un gas di elettroni liberi in equilibrio termico ed elettrico non presenta alcuna tipo di suscettività magnetica, pertanto la teoria degli elettroni liberi non poteva rendere conto del debole diamagnetismo proprio dei metalli. Sfortunatamente Bohr non riuscì a pubblicare una traduzione della sua tesi (scritta in danese), cosicché l'impatto del suo lavoro sugli sviluppi della teoria metalli fu trascurabile.

3.1 La soluzione quantistica del paradosso termodinamico

Un importante svolta verso la soluzione delle incongruenze della termodinamica classica, di cui le difficoltà della teoria del gas di elettroni costituivano soltanto uno degli aspetti, si ebbe intorno al 1913-14, sulla scorta degli sviluppi della teoria quantistica del calore specifico di Albert Einstein (1907) e di Peter Debye (1912), basata sull'idea che le oscillazioni del reticolo cristallino fossero quantizzate [5].

Nel 1907 Einstein aveva ipotizzato che gli atomi del reticolo cristallino potessero essere considerati oscillatori armonici indipendenti di uguale frequenza e che la loro energia fosse quantizzata. Applicando la formula di Plank per la radiazione di corpo nero per calcolare l'energia media degli oscillatori in funzione della temperatura, aveva ricavato che il calore specifico diminuiva al diminuire della temperatura, tendendo a zero esponenzialmente per T tendente allo zero assoluto (in accordo con il teorema di Nerst successivamente formulato). Sebbene la formula di Einstein non si accordasse perfettamente con i dati sperimentali alle più basse temperature, essa permetteva tuttavia di ricomporre il paradosso insito nella legge classica di Dulong e Petite secondo cui il calore specifico doveva essere indipendente dalla temperatura.

Nel 1912 Debye [20] sviluppa ulteriormente la teoria, ipotizzando che l'energia potesse distribuirsi fra i $3N$ modi normali di vibrazione del reticolo (dove N è il numero di atomi), ottenendo un'espressione del calore specifico che diminuiva come T^3 a basse temperature, in buon accordo con i risultati sperimentali.

La statistica quantistica implicitamente contenuta nella teoria di Einstein e Debye delle vibrazioni reticolari diviene ben presto un metodo standard [3], applicato sia allo studio teorico della “degenerazione” del gas ideale sia al gas di elettroni liberi, ed ispira i primi tentativi d'applicazione della teoria dei quanti finalizzati al superamento della teoria di Drude-Lorentz.

In particolare, le applicazioni della teoria quantistica delle vibrazioni reticolari alla teoria elettronica dei metalli si concretizzano attraverso due diverse, e per certi versi complementari, categorie di proposte teoriche: l'una centrata sull'influenza delle vibrazioni reticolari sul cammino libero medio e sulla statistica degli elettroni, l'altra su una applicazione diretta del modello statistico di Debye alle vibrazioni acustiche del gas di elettroni liberi.

Nei paragrafi seguenti, quali esempi significativi dei due diversi tipi di proposte finalizzate alla modifica della teoria elettronica dei metalli, descriveremo due diverse teorie della conduzione elettrica, sviluppate entrambe nel 1913: la teoria di Willy Wien [13], appartenente al primo tipo di teorie quantistiche, e quella di Willem Hendrik Keesom [14, 21] che si inserisce nell'ambito del secondo tipo⁴.

3.2 *Le ipotesi di Wien*

Gli obiettivi principali della teoria di Wien [13] sono il tentativo di spiegare il contributo trascurabile degli elettroni al calore specifico dei metalli e l'andamento della resistività di un metallo alla variare della temperatura.

A tal fine Wien rinuncia al postulato di una velocità d'equipartizione per gli elettroni, per sostituirlo con l'ipotesi che essi possiedano una velocità quasi del tutto indipendente dalla temperatura, determinata da una sorta di meccanismo di dissociazione, anch'esso indipendente dalla temperatura.

Egli suppone, in particolare, che il numero di elettroni liberi sia uguale a quello degli ioni e che le vibrazioni di punto zero del reticolo pongano gli elettroni in uno stato d'agitazione tale che un aumento di temperatura abbia un effetto trascurabile sulla loro energia; sulla base di tali ipotesi è evidente che il contributo degli elettroni al calore specifico risulta trascurabile.

La teoria di Wien è una teoria del percorso libero, nel senso che egli suppone che gli elettroni si muovano attraverso i “canali” (interstizi) tra gli atomi. La spiegazione della legge di Ohm e dell'effetto Joule è dunque la stessa che nella teoria classica.

Wien, pertanto, mantiene la formula (12) per la conducibilità, ma poiché nella sua teoria la velocità media v degli elettroni non è influenzata dalla temperatura, la dipendenza di σ dalla temperatura è tutta contenuta nel cammino libero medio λ .

Per rendere conto della dipendenza della conducibilità elettrica dalla temperatura, Wien introduce una seconda ipotesi decisamente “non classica”, vale a dire che la frequenza degli urti degli elettroni contro gli ioni (e quindi il loro cammino libero medio) non dipenda dalle dimensioni degli ioni quanto piuttosto dall'ampiezza delle vibrazioni atomiche.

Un esame più approfondito mostrava, in particolare, che il percorso libero medio doveva dipendere dal quadrato dell'ampiezza di vibrazione. Dunque, utilizzando la teoria di Debye delle vibrazioni reticolari, Wien esprime l'ampiezza d'oscillazione atomica come funzione della temperatura (e della frequenza d'oscillazione) e ricava un'espressione della conducibilità elettrica che varia come $1/T$ alle alte temperature (in accordo con i risultati sperimentali) e come $1/T^2$ alle basse temperature. Poiché, inoltre, nella teoria di Wien gli urti degli elettroni contro gli atomi dipendono soltanto dall'agitazione termica, allo zero assoluto gli elettroni possono spostarsi liberamente all'interno del metallo. In questo modo la teoria di Wien forniva anche una possibile interpretazione della superconduttività⁵.

⁴ E' da notare che le teorie di Wien e di Keesom furono presentate da Lorentz alla conferenza di Solvay del 1924 come significativi tentativi di modifica quantistica della teoria elettronica e come “indubbi progressi” nella teoria della conducibilità elettrica dei metalli.

⁵ Tale interpretazione era, peraltro, condivisa da Kamerlingh Onnes, che aveva scoperto il fenomeno della superconduttività.

Sebbene la teoria di Wien riusciva a risolvere molte delle difficoltà della teoria classica della conduzione elettrica, essa tuttavia era basata su presupposti difficilmente accettabili per le conoscenze del tempo. Decisamente “esotica” risultava, in particolare, l’ipotesi secondo cui gli elettroni dovessero possedere un’energia notevolmente superiore a quella di equipartizione (anche allo zero assoluto) e quasi del tutto indipendente dalla temperatura.

Una plausibile giustificazione teorica di tale ipotesi viene fornita dalla teoria del gas quantistico di elettroni liberi formulata da Keesom.

3.3 *Il gas quantistico di Keesom*

Nel maggio del 1913 W. H. Keesom, fisico olandese allievo di Kamerlingh Onnes, pubblica due lavori riguardanti, rispettivamente, l’applicazione della teoria dei quanti al gas ideale [14] e l’estensione al caso di un gas di elettroni [21].

L’idea di fondo, già utilizzata nello stesso anno da Tetrode [22], Lentz [24] e Sackur [25], consisteva nell’applicazione della teoria delle vibrazioni reticolari di Debye alle vibrazioni acustiche di un gas ideale. Se, infatti, la dipendenza del calore specifico dalla temperatura poteva essere interpretata sulla base della quantizzazione dei modi normali di vibrazione di un solido, era ragionevole attendersi che un analogo procedimento potesse rendere conto delle proprietà dei gas a bassa temperatura, ad esempio, della circostanza che, in accordo con il teorema di Nerst, anche il calore specifico dei gas doveva annullarsi allo zero assoluto.

In particolare, Keesom considera un gas ideale in equilibrio con la radiazione elettromagnetica e, adattando l’ipotesi di Plank relativa alla quantizzazione dell’energia scambiata tra radiazione e oscillatori elettrici, ipotizza che l’interazione tra i singoli modi di vibrazione acustica del gas e la radiazione possa avvenire soltanto attraverso lo scambio elementi discreti di energia con un’ampiezza $\frac{1}{2} h\nu$, introducendo l’ulteriore ipotesi che a ciascun modo normale di vibrazione del gas fosse associata un’energia di punto zero, pari ad $\frac{1}{4} h\nu$. L’introduzione di questa seconda ipotesi, che come vedremo Keesom si preoccupa di giustificare in vari modi, costituisce il principale elemento di novità della teoria di Keesom rispetto alle teorie proposte negli stessi anni da Tetrode, Lentz e Sackur.

Per giustificare l’applicazione della teoria di Plank al gas ideale monoatomico Keesom immagina che l’interazione tra la radiazione ed il moto traslatorio delle molecole del gas venga mediato da un insieme di oscillatori armonici con frequenze uguali a quelle dei modi normali di vibrazione acustica del gas.

Più concretamente, egli immagina che il recipiente che contiene il gas sia circondato da un altro recipiente e che nell’intercapedine tra i due, le cui pareti sono perfettamente riflettenti, si trovi la radiazione. Nella parete comune ai due contenitori è praticato un foro, attraverso il quale si muove un pistone (la cui superficie riflette la radiazione). Il pistone è collegato a una molla, costruita in modo tale che sotto l’azione della pressione di radiazione esercitata “da quei raggi” che hanno frequenza ν' è forzata ad oscillare.

In questo modo, invocando gli sviluppi “più recenti della teoria di Plank”, Keesom ipotizza che l’interazione tra un modo di radiazione di frequenza ν' e l’oscillatore possa aver luogo soltanto attraverso lo scambio di quanti di energia di ampiezza $h\nu'$, “a condizione”, tuttavia, “di aggiungere un’energia di punto zero al valore di equilibrio dell’energia dell’oscillatore ricavato da tale supposizione.” Qui Keesom si riferisce alla cosiddetta “seconda teoria” di Planck, pubblicata nella sua prima versione nel 1911 [26] e rivisitata l’anno successivo [27]. In questa seconda formulazione della teoria della radiazione di corpo nero Planck introduce un’asimmetria nel processo d’interazione radiazione materia. Egli assume, infatti, che l’assorbimento di radiazione da parte di un oscillatore armonico avvenga in modo continuo, secondo le leggi della fisica classica, e che soltanto il processo di emissione si verifichi in modo discontinuo: un oscillatore può irradiare energia soltanto dopo aver assorbito (in modo continuo) un’energia $h\nu$. Una notevole conseguenza di tale ipotesi è che allo zero assoluto un oscillatore armonico ha un’energia media $\frac{1}{2} h\nu$ (in quanto ha uguale probabilità di avere energia compresa tra 0 ed $h\nu$). La seconda teoria di Planck sancisce la nascita del concetto di “energia di punto zero” [28] che Keesom incorpora, come ipotesi centrale, nella sua teoria del gas ideale.

Ritornando alla teoria di Keesom, poiché la pressione di radiazione (che è proporzionale sia al campo elettrico che al campo magnetico) ha una frequenza ν doppia a quella della radiazione, il pistone sarà forzato ad oscillare con una frequenza $\nu = 2\nu'$.

Se si suppone che ν' sia stata scelta in modo tale ν corrisponda ad una frequenza principale del gas, il moto del pistone ecciterà le vibrazioni acustiche del gas di frequenza ν .

Di conseguenza un modo di vibrazione di frequenza ν del gas viene eccitato da un quanto di energia di ampiezza $h\nu' = 1/2 h\nu$. Evidentemente, grazie alla mediazione del pistone, si verifica anche il processo inverso, cioè il trasferimento di energia da un modo di vibrazione ν del gas ad un modo di vibrazione ν' della radiazione.

Supponendo che siano presenti un sufficiente numero di pistoni, le argomentazioni precedenti consentono a Keesom d'interpretare l'equilibrio con la radiazione per tutti i modi normali di vibrazione del gas.

Per ricavare l'energia media per modo di vibrazione del gas Keesom utilizza un metodo analogo a quello applicato da Plank ad una catena lineare di oscillatori elettrici [27]. In particolare egli considera l'espressione:

$$s_\nu = k \left\{ \left(\frac{2u_\nu}{h\nu} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{2u_\nu}{h\nu} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{2u_\nu}{h\nu} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{2u_\nu}{h\nu} - \frac{1}{2} \right) \right\} .$$

che pone in relazione l'entropia media s_ν e l'energia media u_ν per modo di vibrazione (considerando però elementi di energia ampiezza $1/2 h\nu$ e non $h\nu$ come nella teoria di Plank), imponendo che:

$$\left(\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \right) = \frac{1}{T}$$

così da ottenere la seguente espressione per u_ν

$$u_\nu = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{4} h\nu \tag{12}$$

Al fine di giustificare ulteriormente la presenza dell'energia di punto zero $1/4 h\nu$ nell'espressione precedente, Keesom osserva, che (come lo stesso Keesom e Onnes avevano mostrato precedentemente) “soltanto tale procedimento fornisce risultati che non sono in conflitto con le osservazioni riguardanti l'equazione di stato dell'elio”, inoltre, “la stessa energia di punto zero è stata recentemente assunta da Einstein e Stern [29] per le rotazioni molecolari”⁶.

Sulla base di tali ipotesi, procedendo in modo analogo a quanto fatto da Debye per i solidi, ottiene l'espressione per l'energia totale, l'equazione di stato ed il calore specifico del gas.

In particolare, in relazione alla successiva applicazione della teoria al gas di elettroni, i risultati più significativi ottenuti da Keesom sono le seguenti espressioni per l'energia totale U e per il calore specifico C_ν , riferite ad una mole di gas e valide alle basse temperature⁷:

⁶ Nel 1913 Einstein e Stern, al fine di rendere conto dell'andamento sperimentale del calore specifico del H_2 al variare della temperatura, mostrano che tale andamento poteva essere previsto teoricamente assumendo che ai gradi di libertà rotazionali delle molecole del gas fosse associata un'energia di punto zero $1/2 h\nu$.

E' da notare che nello stesso articolo citato da Keesom, Einstein e Stern si occupano della radiazione di corpo nero e, utilizzando argomentazioni che anticipano il principio di corrispondenza, forniscono una giustificazione teorica per l'esistenza dell'energia di punto zero degli oscillatori armonici. I due fisici osservano infatti che, se non si aggiunge il termine $1/2 h\nu$ alla formula di Plank per l'energia media di un oscillatore in equilibrio con la radiazione, nel limite classico $kT \gg h\nu$ l'energia dell'oscillatore non tende al corretto valore di equipartizione kT , ma al valore $kT - 1/2 h\nu$. Keesom tuttavia non richiama esplicitamente tale robusta considerazione teorica per giustificare l'introduzione dell'energia di punto zero nella sua teoria.

⁷ Ossia per $T \ll \theta$, essendo θ la temperatura caratteristica del gas, il cui significato fisico è del tutto equivalente a quello della temperatura di Debye di un solido cristallino.

$$U = \frac{9}{16} Nk\theta_0 \left(1 + \frac{16\pi^4}{15} \frac{T^4}{\theta_0^4} \right) \quad (13)$$

$$C_v = \frac{8\pi^4}{5} C_{veq} \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^3 \quad (14)$$

dove $C_{veq} = 3/2 Nk$ è il valore di equipartizione del calore specifico molare e $\theta_0 = 761 M^{-1} V^{2/3}$ (con M massa molecolare e V volume molare), un parametro correlato con la temperatura caratteristica θ .

Pertanto, secondo la teoria di Keesom, a temperature molto basse il gas risultava degenerare, con un calore specifico che tendeva a zero con la temperatura, coerentemente a quanto già previsto dalla teoria termodinamica sviluppata da Walter Nerst (1911).

Il passaggio al gas di elettroni era immediato. Come osserva lo stesso Keesom, poiché le frequenze in un gas di elettroni risultano molto più grandi di quelle di un gas ordinario, è ragionevole attendersi che le leggi limite dedotte per le basse temperature siano applicabili agli elettroni liberi fino a temperature molto più elevate. In effetti, sulla base di ragionevoli ipotesi riguardanti la densità del gas elettronico, Keesom mostra che le formule (14) e (15) sono applicabili a un gas di elettroni in un ampio range di temperature (da 0 fino a temperature dell'ordine delle migliaia di gradi Kelvin).

Come dichiarato esplicitamente da Keesom, in questo modo l'applicazione della teoria quantistica agli elettroni liberi di un metallo fornisce una giustificazione teorica dell'ipotesi di Wien riguardante le velocità degli elettroni. Infatti, poiché nel range di temperature considerate il valore di θ_0 è molto maggiore di quello della temperatura T , l'energia degli elettroni risulta indipendente dalla temperatura (e diversa da zero anche per $T=0$ K).

Inoltre, sulla base della formula (15), con analoghe considerazioni, la teoria di Keesom riusciva a rendere conto del contributo trascurabile del gas di elettroni al calore specifico dei metalli (C_v risulta, infatti, minore del due per cento del valore di equipartizione).

La teoria di Keesom costituisce, dunque, un complemento e una giustificazione della teoria di Wien. Un complemento in quanto estende la quantizzazione al gas di elettroni del metallo, una giustificazione teorica in quanto fornisce una possibile interpretazione per l'esistenza di un'energia di punto zero degli elettroni. Dalla sintesi delle due teorie emerge, così, un quadro teorico (cui d'ora in avanti ci riferiremo con il nome di teoria di Wien-Keesom), che può essere considerato, a buon diritto, il primo tentativo di formulazione quantistica della teoria della conduzione nei metalli.

Inoltre, come vedremo nel paragrafo seguente, la teoria di Wien-Keesom, sebbene basata su presupposti teorici non sufficientemente fondati, introduce alcuni elementi che costituiscono notevoli anticipazioni della teoria quantistica della conduzione nei solidi che vedrà compiutamente la luce soltanto 15 anni più tardi.

3.4 Gli sviluppi successivi della teoria elettronica⁸

Sebbene la teoria di Wien-Keesom costituisse un indubbio progresso nell'interpretazione delle proprietà dei metalli, essa non fu ulteriormente sviluppata. Più in generale, quello che segue è un lungo periodo di stasi, in cui non si realizza alcun avanzamento significativo nell'interpretazione delle proprietà dei metalli.

Fu soltanto nel 1924 che Schrödinger ed Einstein avanzarono nuovamente delle ipotesi sulla degenerazione del gas ideale e sulle possibili conseguenze sulla teoria elettronica dei metalli, quest'ultimo, in particolare, nel contesto della nuova statistica da lui sviluppata sulla base delle idee di Bose.

Ma il punto di svolta si ebbe nel 1926, con la formulazione della statistica quantistica di Fermi – Dirac, cui obbediscono le particelle che soddisfano il principio di esclusione di Pauli e successivamente denominate fermioni.

Con l'introduzione della nuova statistica si ebbe una forte accelerazione negli sviluppi della teoria elettronica, che portò, in breve tempo, alla formulazione della moderna teoria quantistica della conduzione nei solidi.

⁸ Per un'analisi dettagliata dello sviluppo della teoria elettronica nel periodo 1926-1928 si veda, ad esempio, [1], [3], [4], [30], [31]

In particolare, nel 1925 W. Pauli applica la nuova statistica al gas di elettroni, fornendo una interpretazione per il debole paramagnetismo dei metalli alcalini e una prova indiretta del fatto che, come gli elettroni atomici, anche gli elettroni di conduzione fossero fermioni.

Nel 1926 Sommerfeld estende il modello di Pauli al fine di rivisitare la teoria di Drude-Lorentz. I risultati ottenuti da Sommerfeld mostrano chiaramente come proprietà di degenerazione del gas di elettroni, qualitativamente simili a quelle anticipate dalla teoria di Keesom, emergono naturalmente come conseguenza dell'applicazione della statistica di Fermi - Dirac. Sulla base di tali proprietà Sommerfeld riesce a spiegare, tra l'altro, il contributo trascurabile degli elettroni al calore specifico dei metalli e la legge di Wiedemann - Franz.

Sebbene la teoria di Sommerfeld costituisse un passo avanti nell'interpretazione delle proprietà dei metalli, rimanevano ancora molti punti oscuri. In particolare, essa non forniva alcuna interpretazione dell'andamento della resistività dei metalli in funzione della temperatura. Inoltre, la teoria di Sommerfeld prevedeva che gli elettroni potessero muoversi all'interno del metallo (i cui ioni sono supposti in quiete) urtando con una frequenza bassissima con gli ioni del reticolo. Benché ciò giustificasse l'approssimazione di elettroni liberi, si poneva il problema di comprendere come facessero gli elettroni ad evitare gli ioni con tanta efficacia.

Il problema fu affrontato e risolto nel 1928 da Ernst Bloch, uno dei più brillanti allievi di Eisenberg, il quale, utilizzando l'intero apparato matematico e concettuale della meccanica quantistica, impostò l'equazione d'onda per un elettrone sottoposto al potenziale periodico generato dagli ioni del cristallo.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger implicava che l'elettrone in un cristallo perfetto, con ioni a riposo, potesse muoversi liberamente come in uno spazio vuoto, cosicché gli eventi di scattering che potevano rendere conto del valore finito della resistenza elettrica dovevano essere dovuti a deviazioni rispetto ad un potenziale perfettamente periodico. Come correttamente previsto da Wien 15 anni prima, tali deviazioni erano principalmente costituite dalle vibrazioni reticolari.

Sviluppando la sua teoria Bloch considera, dunque, le interazioni dell'elettrone con le onde elastiche, aggiungendo al potenziale un termine che rende conto delle oscillazioni atomiche. In questo modo dimostra che il termine aggiunto all'equazione causa lo scattering degli elettroni e ottiene un andamento della conducibilità elettrica analogo a quello già ottenuto da Wien (cioè proporzionale a $1/T$) per temperature superiori alla temperatura di Debye e tendente a zero come $1/T^5$ per T tendente a zero.

4. Considerazioni conclusive

Alcuni aspetti dello sviluppo della teoria elettronica dei metalli descritto nel presente lavoro possono essere inquadrati in una cornice storiografica più ampia.

Osserviamo che, limitatamente allo sviluppo della teoria elettronica dei metalli, il periodo che va all'incirca dal 1910 al 1920, generalmente incluso nel periodo classico di sviluppo della teoria, si configuri chiaramente come un periodo preparadigmatico, caratterizzato da un lato dal proliferare di teorie basate sul paradigma in crisi e finalizzate a ricomporre le numerose anomalie emergenti, dall'altro dal tentativo di superare tali anomalie ricorrendo a un significativo allentamento delle regole della paradigma classico e all'applicazione diretta (anche se per molti aspetti forzata) delle prime regole di quantizzazione alla teoria dei metalli.

Particolarmente significativa appare in tal senso la teoria di Wien - Keesom, sia perché essa rappresenta il primo tentativo di formulazione di una completa teoria quantistica della conduzione nei metalli sia perché essa contiene in se diversi elementi che costituiscono notevoli anticipazioni (energia di punto zero del gas di elettroni, temperatura critica, influenza delle vibrazioni reticolari sullo scattering elettrone-reticolo) della moderna teoria quantistica dei solidi.

Un altro aspetto degno di nota riguarda la possibilità di accostare la teoria di Wien-Keesom alle altre, e più note, teorie quantistiche di struttura della materia sviluppate negli stessi anni: la teoria delle vibrazioni reticolari di Einstein-Debye e la teoria atomica di Bohr.

In particolare, così come sintetizzato dalla Tabella 2, è interessante comparare queste tre teorie in relazione a due diverse caratteristiche:

- la natura e l'ampiezza delle motivazioni che ne hanno stimolato la formulazione;

- il tipo ed il livello di fondatezza delle ipotesi su cui esse si basano (o, in altri termini, il grado d'allentamento delle regole del paradigma classico che esse presuppongono) e le novità teoriche introdotte.

In relazione alle prima caratteristica, ciò che accomuna le tre teorie è il fatto che ciascuna di esse rappresenta il tentativo di risolvere, al contempo, sia significative anomalie sperimentali sia più profonde contraddizioni teoriche (che per la teoria di Wien- Keesom e quella di Debye sono sostanzialmente coincidenti).

In relazione alla seconda caratteristica un possibile criterio di confronto riguarda le modalità in cui nelle tre teorie vengono utilizzati i concetti quantistici introdotti da Plank e gli elementi di novità in esse contenuti.

Poiché la teoria di Keesom è un'estensione al gas ideale e al gas elettronico della teoria delle vibrazioni reticolari di Debye, le analogie tra queste due teorie sono molto strette, con la differenza che la prima risulta criticamente dipendente dall'ipotesi di “energia di punto zero” introdotta da Plank nel 1911⁹. Si ritiene che entrambe le teorie possano essere considerate delle dirette applicazioni delle idee di Plank che, tuttavia, non introducono significativi elementi di novità nella struttura concettuale della prima teoria quantistica.

Per ciò che riguarda la teoria di Bohr, l'uso delle idee introdotte da Plank è certamente più ampio, profondo e originale. Innanzitutto, assumendo come ipotesi di partenza la quantizzazione dell'energia degli elettroni atomici, Bohr estende il concetto di quantizzazione al momento angolare degli elettroni. Inoltre, la sua teoria dell'atomo di idrogeno è chiaramente influenzata dal fatto che nella seconda teoria di Plank della radiazione di corpo nero viene rimosso il collegamento, fondamentale nella fisica classica, tra il moto dell'elettrone e l'emissione di radiazione. Ciò permette a Bohr di introdurre l'idea che l'emissione di un quanto è associato ad un cambiamento di energia di un elettrone [32].

Più in generale, è lecito affermare che la teoria Bohr non si configura come una semplice applicazione dei concetti quantistici introdotti da Plank, sia perché tali concetti vengono notevolmente estesi (ad esempio, alla quantizzazione del momento angolare), sia perché vengono aggiunte nuove ipotesi (stati stazionari), sia perché essa costituisce il primo esempio significativo d'applicazione del principio di corrispondenza, che, come suggerito da alcuni autori [32], costituisce un importante strumento concettuale che rende la vecchia teoria quantistica una teoria completa, al pari della meccanica classica e della meccanica quantistica.

Tabella 2

	Teoria di Wien-Keesom	Teoria di Debye	Atomo di Bohr
Motivazioni	Anomalie sperimentali: calore specifico dei metalli; andamento della resistività con la temperatura. Contraddizioni teoriche: teorema di Nerst	Anomalie sperimentali: calore specifico dei solidi; spettro di corpo nero. Contraddizioni teoriche: teorema di Nerst	Anomalie sperimentali: Spettri atomici Contraddizioni teoriche: Stabilità dell'atomo, dimensioni atomiche
Ipotesi	Quantizzazione dell'energia degli elettroni liberi e delle vibrazioni reticolari, energia di punto zero	Quantizzazione dell'energia delle vibrazioni reticolari	Quantizzazione dell'energia degli elettroni atomici, introduzione dell'idea di stato stazionario

Nonostante il diverso valore scientifico e il diverso livello di correttezza delle tre teorie (valutabile alla luce degli sviluppi successivi della meccanica quantistica), la loro simultanea formulazione rappresenta l'emergere di un ampio quadro teorico che segna il maturare della crisi dei tre principali programmi di ricerca della fisica del XIX, la meccanica, la termodinamica e l'elettromagnetismo, e che spiana la strada al successivo pieno sviluppo della meccanica quantistica.

⁹ Se Keesom non avesse introdotto tale ipotesi alcuni risultati da lui ottenuti sarebbe apparsi contraddittori, ad esempio le espressioni dell'energia e del calore specifico del gas ideale non si sarebbero accordate con ai valori di equipartizione nel limite delle alte temperatura.

Le precedenti considerazioni stimolano un'ultima osservazione riguardante la possibilità e l'opportunità di utilizzazione didattica della teoria di Wien –Keesom. Si ritiene infatti che, in analogia al ruolo didattico svolto dalla teoria atomica di Bohr nel contesto della fisica atomica o al cristallo di Einstein in quello della teoria delle vibrazioni reticolari, nell'ambito di una introduzione alla fisica dello stato solido, la definizione di percorsi didattici che diano risalto alla teoria di Wien – Keesom, quale tappa di transizione tra la teoria classica della conduzione e quella moderna, possa rivelarsi didatticamente proficua; sia in relazione alla possibilità di rendere evidenti le motivazioni e la necessità del passaggio alla trattazione quantomeccanica, sia in relazione alla possibilità di anticipare “a basso costo matematico” alcuni concetti notoriamente ostici, quali i fenomeni legati alla degenerazione del gas elettronico e le interazioni elettrone – vibrazioni reticolari (o elettrone - fonone).

Un'ampia e articolata sperimentazione didattica che intreccia alcuni degli aspetti relativi all'evoluzione storica dei modelli della conduzione elettrica nei solidi discussi in questo lavoro con l'uso di strumenti informatici di modeling e simulazione [33, 34] è stata realizzata sia nell'ambito della formazione iniziale dei docenti sia nella scuola secondaria superiore [35]. I risultati di tale sperimentazione si sono rivelati estremamente positivi [36].

Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare il Prof. Arturo Russo del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Palermo per il materiale fornito [5] e per i preziosi suggerimenti.

Bibliografia

- [1] L. Hoddeson, G. Baym “The development of the quantum mechanical electron theory of metals, *Pro. R. Soc. Lond. A* 371, 8-23, 1980; L. Hoddeson, G. Baym, M. Eckert “The development of the quantum mechanical electron theory of metals”, in Hoddeson et al. [1992b], 88-181.
- [2] M. Eckert et al, “The root of solid-state physics before quantum mechanics”, in Hoddeson et al [1992b], 3-87.
- [3] W. Kaiser, “Electron gas theory: free electron in bulk matter”, in “Histories of the electron: the birth of microphysics”, The MIT Press 2001.
- [4] B. Pippard “Electron in solid”, *Twentieth Century Physics*, Vol III, American Institute of Physics Press, New York
- [5] A. Russo “L'origine della teoria elettronica dei metalli” note di lavoro per il Gruppo di ricerca sulla didattica della fisica, Palermo 2006
- [6] E. Rieke, “Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme”, *AP*, 66 (1898), 353-389, 545-581.
- [7] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle”, *AP*, 1 (1900), 566-613; *AP*, 3 (1900), 369-402.
- [8] W. Jaeger, H. Diesselhorst, “Wärmeleitung Electricitätsleitung, Wärmecapazität und Thermokraft einiger Metalle”, *SB* (1899), 719-726.
- [9] J. J. Thomson, “Die Korpuskulartheorie der Materie” (Braunschweig, 1908), 25-26.
- [10] H. A. Lorentz, “Le mouvement des électrons dans les métaux” *Archives Neerlandaise des Sciences exactes et naturelles*, [2] 10 (1905), 336-371; H. A. Lorentz “The theory of electrons” (reprint del 1923)
- [11] O.W Richardson “Thermionic phenomena and the laws which govern them” Nobel Lecture, December 12, 1929; vedere anche [3] e [4].
- [12] M. P. W. Bridgman, “Rapport sur les phenomenes de conductibilité dans les métaux et leur explication théorique”, atti della quarta conferenza di Solvay, Bruxelles 1924.
- [13] W. Wien, *Berl. Ber.*, 1913.
- [14] W. H. Keesom, “On the theory of free electrons in metals”, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW)*, 16 I, 1913, Amsterdam, 1913, pp. 236-245
- [15] F. A. Lindemann, *Phil. Mag.*, 29, 1915.
- [16] J. Stark, *Jahrb. D. Rad.*, 9, 1912.
- [17] A. T. Waterman, *Phys. Rev.*, 22, 1923.

- [18] J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 29, 1915.
- [19] N. Bohr, tesi di dottorato pubblicata nella traduzione inglese in Nielson 1972 “Niels Bohr collected Works”, Amsterdam
- [20] P. Debije. *Ann. Der Phys.*, 4, 39, 1912.
- [21] W. H. Keesom “On the equation of state of an ideal monatomic gas according to the quantum theory” *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW)*, 16 I, 1913, Amsterdam, 1913, 227-236.
- [22] H. Tetrode, *Physik. ZS.*, 14, 1913.
- [23] M. H. A. Lorentz, “Application de la théorie des électrons aux propriétés des métaux”, atti della quarta conferenza di Solvay, Bruxelles 1924.
- [24] A. Sommerfeld, . Programme for the Wolfskehl lecture, *Physik. ZS.* 14, 1913.
- [25] O. Sackur. *Jahresber. Der Schles. Gesellschaft Fur Vaterl. Cultur*, febr. 1913.
- [26] M. Plank *Verh. Dtsch. Phvs. Ges. Berlin* 13, 1911, 138-48
- [27] M. Plank *Ann. Phys.*, Lpz. 37, 1912, 642-56.
- [28] P. W. Milloni, M. L. Shih, “Zero-point energy in early quantum theory”, *Am. J. Phys.* 59 (8), August 1991.
- [29] A. Einstein, *O. Stern, Ann. Phys.*, Lpz., 1913, 40, 551- 60
- [30] “The beginnings of solid state physics”, *Proc. Roy. Soc.* A371, 1980, 3-177.
- [31] A. Russo “La nascita della teoria a bande” note di lavoro per il Gruppo di ricerca sulla didattica della fisica, Palermo 2006
- [32] M. A. B. Whitaker, “Planck's first and second theories and the correspondence principle”, *Eur. J. Phys.* 6 (1985) 266-270.
- [33] A. Bonura, “La teoria elettronica dei metalli tra storia e didattica”, Seminario di storia della discipline scientifiche”, settembre 2006: http://math.unipa.it/~grim/dott_HD_MphCh/bacheca_dott.htm
- [34] A. Bonura, M.C. Capizzo, C. Fazio and I. Guastella (2008). “Electric conduction in solids: a pedagogical approach supported by laboratory measurements and computer modelling environments”. In Sidhart [34] B.G., Honsell F., Mansutti O., Sreenivasan and De Angelis A. (eds.). *Frontiers of Fundamental and Computational Physics, Proceedings of AIP 9th International Symposium, Udine and Trieste (Italy), 7-9 January 2008*. pp. 227-230, ISBN 978-0-7354-0539-4. American Institute of Physics, Melville, New York, 2008.
- [35] A. Bonura, C. Fazio, I. Guastella and R.M. Sperandeo-Mineo, 2010. “Microscopic and macroscopic aspects of student knowledge in electric conduction in metals”. *Selected papers of GIREP-EPEC International Conference “Community and cooperation”, University of Leicester, August 2009* pag. 18-34.
- [36] A. Bonura (2009). “Modelli della conduzione elettrica e connessioni tra livelli di descrizione: aspetti metodologici e dinamiche di apprendimento”. Ph.D. thesis, University of Palermo. http://math.unipa.it/~grim/tesi_it.htm or http://aifpalermo.ilbello.com/?page_id=152