

## LA NASCITA DELLA TEORIA DEI "QUANTI"

Roberto Renzetti  
(Liceo Scientifico "E. Amaldi", Barcellona)

### 1 - LA TEORIA CLASSICA DELLA RADIAZIONE

Agli inizi del 1800, sulla scia dei lavori fatti da Newton di decomposizione della luce solare mediante un prisma, si apre un nuovo settore nella ricerca fisica che va sotto il nome di *spettroscopia*. Per tutto il secolo la spettroscopia ebbe uno sviluppo formidabile e, grazie ad una felice intersezione con i metodi ed i risultati della termodinamica, portò la ricerca fisica alla prima formulazione dell'ipotesi dei 'quanti' fatta da Planck nel 1900. È interessante seguire le tappe fondamentali di queste ricerche, soffermandosi con maggiori dettagli sui contributi più importanti al fine di comprendere come si arrivò all'ipotesi dei 'quanti'.

#### 1.1 - PRIME RICERCHE E SCOPERTE

Nel 1802 il britannico Wollaston (1766 - 1828), osservando lo spettro della luce solare prodotto da un prisma, scoprì, all'interno di quello spettro, l'esistenza di sette righe scure distribuite in modo irregolare. Con un prisma più perfezionato il fenomeno fu osservato con maggiore cura nel 1814 dal tedesco Fraunhofer (1787 - 1826). Egli contò 560 righe scure e scoprì che una di queste righe (chiamata D) coincideva con la posizione che occupava in uno spettro la doppia riga gialla del sodio<sup>(1)</sup>. Ulteriori ricerche portarono Fraunhofer a costruire la prima carta dello spettro solare, a scoprire nello spettro di Venere alcune righe presenti anche nello spettro solare, ad osservare che, per diversi spettri, la doppia riga gialla si trovava sempre esattamente nello stesso posto, risultando perciò utilissima come sistema di riferimento.

Gli anni successivi servirono per fornire strumenti tecnici sempre più raffinati per l'osservazione degli spettri. Intanto lo stesso Fraunhofer aveva sostituito i prismi con i reticolati di diffrazione, che hanno potere risolutivo molto più elevato, con i quali riuscì a dare le prime determinazioni delle lunghezze d'onda dei vari colori dello spettro. Quindi il francese Niepce (1765 - 1833) aveva inventato la fotografia ed il britannico Draper (1811 - 1882) aveva scoperto che corpi solidi, portati all'incandescenza, emettevano anch'essi uno spettro. Ma fu il tedesco Bunsen (1811 - 1899) che, a questo punto, fece la scoperta più interessante per il seguito che doveva avere. Draper, per portare all'incandescenza i corpi, usava una fiamma brillante e, per questo, sosteneva che gli spettri delle sostanze solide fossero continui (era la fiamma brillante che originava lo spettro continuo). Bunsen, nel 1857, pensò di sostituire la fiamma brillante con una fiamma sempre molto calda ma poco luminosa. Egli scoprì che il gas illuminante (installato nel 1855 nel suo laboratorio) rispondeva allo scopo: fornisce una fiamma non molto luminosa ma ad alta temperatura. Costruì quindi il 'becco Bunsen', con il quale si possono ottenere gli spettri dei soli corpi portati all'incandescenza, senza interferenze da parte della fiamma. Ecco quindi che gli spettri di diverse sostanze incandescenti risultarono discontinui.

## 1.2 - I LAVORI DI KIRCHHOFF

Nello stesso laboratorio di Bunsen iniziò a lavorare Kirchhoff (1824 - 1887). I due gettarono le basi della moderna spettroscopia, distinguendo con chiarezza la differenza esistente tra spettri di emissione e spettri di assorbimento<sup>(2)</sup>. Kirchhoff osservò che, se sul becco Bunsen si fa bruciare del sodio, lo spettro ottenuto presenta due righe gialle che coincidono esattamente con le più evidenti delle linee scure presentate dallo spettro solare (riga D). Se poi si osserva quest'ultimo spettro, interponendo tra la luce del Sole ed il prisma un Bunsen con del sodio che brucia, non appare più la riga D dello spettro solare ed al suo posto si presentano le righe gialle del sodio. Quest'ultimo fenomeno si verifica solo quando la luce solare è molto attenuata, in caso contrario si continua a vedere la linea D. Lo stesso fenomeno si può osservare mantenendo costante l'intensità della luce solare ed aumentando o diminuendo la temperatura della fiamma del Bunsen. L'insieme di questi fenomeni fece comprendere a Kirchhoff il significato dello spettro solare ed in particolare delle sue linee oscure: la superficie del Sole (otosfera) emette radiazioni di tutti i colori e l'atmosfera di gas incandescenti del Sole (cromosfera e corona), molto meno calda della fotosfera, assorbe una parte delle radiazioni emesse dalla stessa fotosfera ed in particolare quella che è emessa dagli elementi che costituiscono l'atmosfera solare. Lo stesso Kirchhoff dice : "Le fiamme colorate nei cui spettri si presentano linee brillanti e marcate [spettro di emissione], indeboliscono talmente i raggi del calore di queste linee, quando passano attraverso di esse, che, al posto delle linee brillanti, compaiono linee scure [spettro di assorbimento] quando si colloca dietro la fiamma una fonte di luce di sufficiente intensità e nel cui spettro mancano queste linee. Concludo quindi che le linee scure dello spettro solare non sono prodotte dall'atmosfera terrestre [ipotesi avanzata da qualcuno] ma nascono dalla presenza nella infuocata atmosfera del Sole di quelle sostanze che, nello spettro di una fiamma, presentano le linee brillanti nella stessa posizione".<sup>(3)</sup> Conseguenza immediata di queste osservazioni fu l'enunciato del cosiddetto 'principio di inversione' secondo il quale una sostanza assorbe le stesse radiazioni che è in grado di emettere.<sup>(4)</sup> Ma, al fine dei nostri scopi, il risultato più importante fu conseguito da Kirchhoff nel 1859.

Era già noto che l'irraggiamento calorifico e quello invisibile (radiazione infrarossa) sono la stessa cosa. Kirchhoff mostrò che il rapporto tra potere emissivo (**e**) e potere assorbente (**a**) di un corpo, rispetto ad una radiazione di data frequenza, non dipende dalla natura del corpo né dalla sua forma, ma solo dalla temperatura, risultando costante per tutti i corpi che si trovano alla stessa temperatura. In definitiva questo rapporto è una funzione, da determinarsi, delle sole frequenza (**v**) e temperatura (**T**), che chiameremo funzione di distribuzione (dell'intensità della radiazione):

$$(1) \quad \frac{e}{a} = f(v, T).$$

Egli definì poi come **corpo nero** un corpo che abbia potere assorbente uguale ad 1, un corpo cioè in grado di assorbire tutte le radiazioni che lo colpiscono (qualunque sia la loro frequenza) e, per la legge di inversione, di emetterle tutte. Trovò quindi che, essendo il potere assorbente di un corpo nero uguale ad 1, il suo potere emissivo è indipendente dalla natura e dalla forma della sostanza che lo costituisce, dipendendo

solo dalla temperatura  $T$  a cui si trova il corpo nero e dalla frequenza  $v$  della radiazione considerata. In formula, poiché  $a = 1$ , la (1) per un corpo nero diventa:

$$(1') \quad e = f(v, T)$$

a meno di una costante moltiplicativa [si veda nota (14)].

A partire da questo momento molti fisici di tutta Europa cercarono di determinare la funzione  $f(v, T)$ . Il fatto importante che Kirchhoff aveva determinato, l'indipendenza del potere emissivo di un corpo nero dalla natura del corpo medesimo, permetteva di lavorare su una ipotesi di materia che prescindesse dalla sua costituzione 'vera' (peraltro all'epoca non conosciuta) e, ad esempio, di considerare la materia reale come un insieme di oscillatori armonici (i quali si sapevano trattare e con i quali era possibile ricondurre il problema della ricerca della funzione  $f(v, T)$  ad un problema trattabile con i metodi e gli strumenti matematici della fisica teorica).

Prima di andare oltre, è necessario definire un concetto connesso con la funzione  $f(v, T)$ . Se  $e = f(v, T)$  è il potere emissivo del corpo nero (uguale alla funzione di distribuzione), la quantità:

$$(1'') \quad \int_0^{\infty} f(v, T) dv = W$$

rappresenta l'intensità totale della radiazione, poiché la quantità  $f(v, T) dv$  rappresenta l'intensità della radiazione compresa tra  $v$  e  $v + dv$ .<sup>(5)</sup>

### 1.3 - STEFAN E BOLTZMANN

Il primo che fornì una formula che tentava di stabilire la natura della  $f(v, T)$ <sup>(6)</sup> fu il fisico austriaco Stefan (1835 - 1893). Egli (1879), da alcuni dati sperimentali di cui disponeva, ricavò una formula empirica che metteva in relazione la densità (o energia per unità di volume)  $E$  della radiazione emessa da un corpo nero con la temperatura assoluta  $T$  cui si trovava il medesimo corpo nero. [Più tardi Boltzmann mostrerà che la  $E$  è legata alla  $W$  dalla relazione:

$$(1'') \quad E = \frac{4\pi W}{c},$$

dove  $c$  è la velocità della luce]. La  $E$  doveva risultare proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta, secondo la relazione:

$$(2) \quad E = k_1 \cdot T^4$$

dove  $k_1$  è una costante che può essere determinata sperimentalmente.

Qualche anno più tardi (1884) fu l'altro fisico austriaco Boltzmann (1844 - 1906), a fornire una giustificazione teorica, mediante il 2º principio della termodinamica ed alcuni risultati di Maxwell (relativi alla pressione di radiazione), della formula di Stefan.

Il passo di Boltzmann era estremamente ardito: la radiazione viene assimilata ad un gas! Ed allo stesso modo di un gas viene trattata. Già Maxwell aveva stabilito che

una radiazione doveva esercitare una data pressione  $p$  incidendo su una data superficie; il valore ricavato da Maxwell per questa pressione era:

$$(3) \quad p = \frac{1}{3} E$$

dove  $E$  è proprio la densità o energia per unità di volume della radiazione vista nella formula di Stefan. L'ipotesi di Maxwell risultava in accordo con un fondamentale teorema stabilito dallo stesso Boltzmann, il teorema di equipartizione dell'energia, relativo però ai gas. Boltzmann prese quindi per buona la relazione di Maxwell, assimilò la radiazione ad un gas, estese l'equipartizione dell'energia alla radiazione e, infine, applicò il secondo principio della termodinamica al 'gas di radiazione'. Seguiamo, per sommi capi, i conti di Boltzmann.

Supponiamo che una radiazione sia confinata in un cilindro 'nero' dotato di stantuffo mobile perfettamente riflettente. La pressione di radiazione sulla base dello stantuffo lo fa sollevare, compiendo un lavoro (il volume del cilindro passa da  $V$  a  $V+dV$ ). Affinché la temperatura resti costante sarà necessario fornire una quantità di calore  $dQ$  e, per il primo principio della termodinamica, risulta (si ricordi che  $U$  è l'energia interna e che vale la relazione  $U = E \cdot V$ ):

$$dQ = dU + p \cdot dV = d(E \cdot V) + 1/3 E \cdot dV = V \cdot dE + E \cdot dV + 1/3 E \cdot dV = V \cdot dE + 4/3 E \cdot dV.$$

Ma poiché il sistema si è espando di  $dV$ , anche la sua entropia  $S$  avrà subito una variazione  $dS = dQ/T$ , e cioè:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{V}{T} \cdot dE + \frac{4}{3} \frac{E}{T} \cdot dV = \frac{V}{T} \cdot \frac{dE}{dT} \cdot dT + \frac{4}{3} \frac{E}{T} \cdot dV,$$

E, dato che l'entropia è una funzione di stato ( $1/T$  è fattore integrante del calore), essa sarà rappresentata da un differenziale esatto e varrà quindi la seguente identità:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad \text{e cioè:} \quad \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{V}{T} \frac{dE}{dT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{4}{3} \frac{E}{T} \right)$$

da cui, risolvendo successivamente e tenendo conto (al primo membro) che  $E$ , per un dato volume, è funzione della sola temperatura e (al secondo membro) che sia  $E$  che  $T$  vanno derivate rispetto a  $T$ , si trova:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} &= \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} - \frac{4}{3} \frac{E}{T^2} \Rightarrow \frac{dE}{dT} = 4 \frac{E}{T} \Rightarrow \frac{dE}{E} = 4 \frac{dT}{T} \Rightarrow \log E = 4 \log T + 4 \log c \Rightarrow \\ &\Rightarrow \log E = \log (cT)^4 \Rightarrow E = c^4 \cdot T^4 \Rightarrow E = k_1 \cdot T^4. \end{aligned}$$

E quest'ultima, come si vede, è identica all'espressione data empiricamente da Stefan. Il fatto è estremamente importante perché verifica la bontà di una ipotesi (gas di radiazione) che diventerà abbondantemente utilizzata fornendo fecondissimi risultati.

#### 1.4 - LEGGE GENERALE DI WIEN

Fu il tedesco Wien (1864 - 1928) che, nel 1893, fece il passo successivo nella determinazione di  $f(v, T)^{(7)}$ .

Supponiamo di disporre di un cilindro vuoto a pareti perfettamente speculari il cui volume  $V$  possa essere variato mediante lo spostamento di un pistone di superficie  $S$ . In un tal recipiente non si può avere né emissione né assorbimento di radiazione e pertanto se in esso vi è della radiazione la sua densità  $E(v, T)$  resterà invariata nel tempo. Sistemiamo all'interno di un tal recipiente un granellino perfettamente nero, piccolo a piacere e di capacità termica piccolissima (quest'ultima ipotesi serve per

rendere trascurabile la perdita di energia totale della radiazione a seguito dell'introduzione del granello stesso) In queste condizioni vi sarà uno scambio di energia tra la radiazione totale  $V \cdot E(v, T)$  contenuta nel recipiente ed il granello nero finché nel recipiente non si raggiungerà una densità di radiazione  $E(v, T)$  di equilibrio

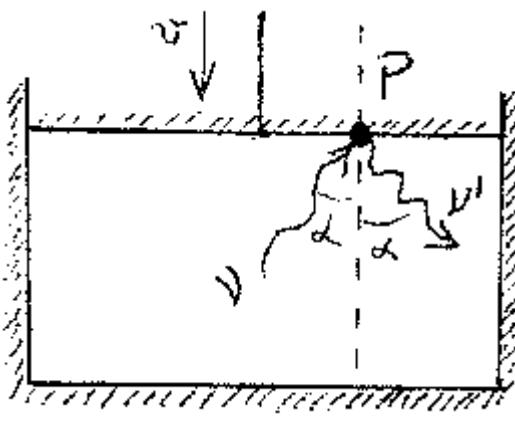


Fig. 1

che corrisponde alla nuova temperatura  $T$  (che dipenderà dalle energie iniziali della radiazione e del granello). Supponiamo ora di togliere il granello e di far variare il volume  $V$  del cilindro comprimendo adiabaticamente il pistone con velocità  $v$  costante<sup>(8)</sup> e piccola (Fig. 1). Un'onda di radiazione di frequenza  $v$  si rifletterà, in accordo con l'effetto Doppler, con una frequenza  $v'$  (più grande di  $v$ ) data da:

$$(4) \quad v' = v \left(1 + \frac{2v}{c} \cdot \cos \alpha\right)^{(8)} \quad \text{con } 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$$

[si può anche dire che la variazione di frequenza  $\Delta v$  per unità di frequenza  $v$  è proporzionale alla velocità di spostamento del pistone secondo la relazione:

$$(4') \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{2v}{c} \cdot \cos \alpha$$

con  $c$  velocità della luce. Insomma il punto  $P$  di figura si comporta come una sorgente in moto con velocità  $v$ . Passando da una data frequenza ad una maggiore, anche la  $E(v, T)$  varierà e con essa l'energia totale della radiazione  $W(v, T)$ , poiché, ricordiamolo, risulta  $W(v, T) = V \cdot E(v, T)$ . Il tutto si potrà pensare come una densità di radiazione che non è variata (è sempre una radiazione nera), a patto di considerarla alla nuova temperatura  $T$ . È a questo punto interessante osservare che abbiamo trovato un modo di mettere in relazione  $T$  e  $V$ . È questa relazione che ci interessa trovare perché, essendo il cilindro adiabatico, mentre è molto difficile misurare  $T$ , può risultare più semplice misurare  $V$ . Poiché la nostra trasformazione è adiabatica, per il 1° principio ( $dQ = 0$ ) si ha  $dU + dL = 0$  ed osservando che  $U$  è l'energia interna totale della radiazione che abbiamo visto valere  $V \cdot E(v, T)$ , si trova:

$$d[V \cdot E(v, T)] + p \cdot dV = 0.$$

Ricordando ora la (1) di Stefan e Boltzmann e l'espressione della pressione di radiazione di Maxwell, nella quale ad  $E$  sostituiamo la (1):

$$p = \frac{1}{3} E \quad \Rightarrow \quad p = \frac{1}{3} k_1 T^4;$$

ed inserendo tali relazioni nel 1° principio ora scritto, si trova:

$$d(V \cdot k_1 T^4) + \frac{1}{3} k_1 T^4 \cdot dV = 0 \quad \Rightarrow \quad d(V \cdot T^4) + \frac{1}{3} T^4 dV = 0$$

differenziando e successivamente risolvendo la semplice equazione differenziale, si ottiene:

$$(5) \quad V \cdot T^3 = \text{cost.}$$

E questa è la dipendenza di  $T$  da  $V$  che cercavamo. Si deve però tenere conto che il conto ora fatto era riferito alla radiazione totale contenuta nel cilindro. Il problema deve essere esteso alla determinazione della densità  $E(v, T)$  per una variazione  $dV$  di volume in corrispondenza della quale si ha una variazione della frequenza a seguito, come già detto, dell'effetto Doppler. In un tempo  $dt$  in cui il volume passa da  $V$  a  $V + dV$ , le frequenze comprese tra  $v$  e  $v + dv$  passano a nuovi valori compresi tra  $v'$  e  $v' + dv^{(9)}$ . Riprendiamo allora in considerazione il nostro cilindro con il granello nero  $G$  al suo interno. La superficie  $S$  del pistone in moto è, come già detto, speculare. La radiazione è emessa dal granello sotto un angolo solido  $d\Omega$  (con  $\Omega$  che rappresenta una semisfera - quella affacciata al pistone che si abbassa - e quindi con  $0 \leq \Omega \leq 2\pi$ ).<sup>(10)</sup> Abbiamo già

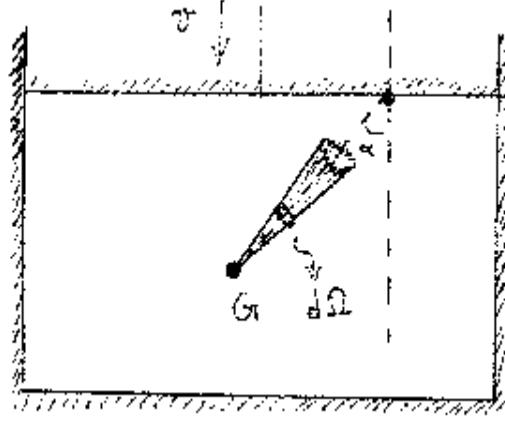


Fig. 2

detto che nell'incidenza della radiazione su  $S$  vi è una variazione dell'energia totale  $W(v, T)$ . Per calcolarci questa variazione  $\Delta W$  osserviamo dapprima che l'energia incidente  $W$  su  $S$  in un tempo  $dt$  sarà data da  $W = I \cdot S \cdot dt$ , mentre l'energia della radiazione riflessa sarà  $W' = I' \cdot S \cdot dt$ . Abbiamo quindi:

$$(6) \quad W - W' = (I - I') \cdot S \cdot dt = L$$

avendo posto uguale ad  $L$  tale variazione poiché essa rappresenta il lavoro fatto dalla pressione di radiazione:

$$(6') \quad L = F \cdot dS = P \cdot S \cdot v dt.$$

La pressione  $P$  della radiazione nel nostro caso è data da:

$$(7) \quad P = \frac{2}{c} \cdot \cos \alpha \cdot I^{(11)}$$

con il 2 che nasce dalla variazione della quantità di moto della radiazione in un urto su  $S$ , con  $\alpha$  angolo di incidenza della radiazione ed  $I$  intensità della radiazione di una data frequenza  $v$  che cade su  $S$  in un tempo  $dt$ :

$$I = \frac{W}{S dt}.$$

La (6), tenendo conto della (6'), diventa successivamente:

$$(8) \quad W - W' = \frac{2}{c} \cdot \cos \alpha \cdot I \cdot S \cdot v dt \Rightarrow (I - I') \cdot S \cdot dt = \frac{2}{c} \cos \alpha \cdot I \cdot S \cdot v dt \Rightarrow I' = I \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \alpha\right).$$

Passiamo ora alla variazione dell'energia della radiazione che si ha nell'urto su S (che si muove con velocità  $v$ ) in un ambito di frequenze che va da  $v$  a  $v + dv$  in un tempo  $dt$ , cioè:

$$W(v, T) dv = V \cdot E(v, T) dv^{(12)}.$$

C'è ora da osservare che, a seguito dell'effetto Doppler, la radiazione che abbiamo considerato, dopo aver inciso su S, sarà uscita da quell'intervallo di frequenze (ve ne sarà invece una parte che, sempre per effetto Doppler, partendo da un intervallo di frequenze comprese tra  $v'$  e  $v' + dv'$ , entrerà tra  $v$  e  $v + dv$  a causa della riflessione).

L'energia  $\Delta W$  incidente tra  $v$  e  $v + dv$  in un angolo solido  $d\Omega$ , sullo specchio di area S in un tempo  $dt$  sarà invece:

$$(9) \quad \Delta W = S \cdot \Delta I \cdot dt = S \cdot \Delta(K \cos \alpha d\Omega dv) \cdot dt^{(13)}$$

essendo K la densità specifica della radiazione, legata alla densità di energia dalla relazione:

$$(10) \quad K = \frac{c}{4\pi} \cdot E(v)^{(14)}$$

Si ha così:

$$(11) \quad \Delta W = \frac{c}{4} \cdot E(v) \cdot S \cdot \cos \alpha \cdot d\Omega \cdot dv \cdot dt$$

Ricordando il valore di  $d\Omega$  [si veda nota (10)] si ha, successivamente:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{c}{4} \cdot E(v) \cdot S \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\varphi \cdot dv \cdot dt \Rightarrow \\ W &= \frac{c}{4} \cdot E(v) \cdot S \cdot dv \cdot dt \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{c}{4} \cdot E(v) \cdot S \cdot dv \cdot dt \cdot 2\pi \cdot 1 \Rightarrow \\ (12) \quad W &= \frac{c}{2} \cdot E(v) \cdot S \cdot dv \cdot dt. \end{aligned}$$

Ritorniamo ora un poco indietro per ricordare che, nel passaggio dalla frequenza  $v$  (prima della riflessione) alla frequenza  $v'$  (dopo la riflessione), anche l'energia incidente avrà subito una variazione che l'avrà fatta passare da  $W$  a  $W'$ . Stessa sorte per la densità di energia che sarà passata da  $E(v)$  ad  $E(v')$ <sup>(15)</sup>.

Si ha così che la frazione  $\Delta W'$  di energia della radiazione che, nelle frequenze comprese tra  $v'$  e  $v' + dv'$ , acquista, nella riflessione, frequenze comprese tra  $v$  e  $v + dv$  è data da:

$$\Delta W' = S \cdot \Delta I \cdot dt$$

e, ricordando la (8):

$$\Delta W' = S \cdot \Delta I \cdot \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \alpha\right) \cdot dt = \frac{c}{4} \cdot E(v') \cdot S \cdot \cos \alpha \cdot d\Omega \cdot dv' \cdot \left(1 - \frac{2v}{c} \cos \alpha\right) \cdot dt$$

e, ricordando la (4), da cui, osservando che  $v, \alpha$ , e  $c$  sono costanti, si ricava facilmente:

$$dv' = dv \cdot \left(1 + \frac{2v}{c} \cos \alpha\right)$$

valore che, sostituito nella relazione precedente, fornisce:

$$\Delta W' = \frac{c}{4\pi} \cdot E(v') \cdot S \cdot \cos \alpha \cdot d\Omega \cdot dv \cdot dt \cdot \left(1 - \frac{4v^2}{c^2} \cdot \cos^2 \alpha\right).$$

Poiché  $v \ll c$ , i termini  $\frac{v^2}{c^2}$  sono del tutto trascurabili e la relazione diventa:

$$(13) \quad \Delta W' = \frac{c}{4\pi} \cdot E(v') \cdot S \cdot \cos\alpha \cdot d\Omega \cdot dv \cdot dt$$

Resta da vedere quanto vale  $E(v')$ . Come già detto si avrà un cambiamento di densità di energia al variare della frequenza che sarà dato da:

$$E(v') - E(v) = (v' - v) \cdot \frac{\partial E(v)}{\partial v}$$

e, questa relazione, sviluppata successivamente, tenendo conto della (4), e sostituita nella (13), fornisce:

$$(14) \quad \Delta W' = \frac{c}{4\pi} \left[ E(v) + v \cdot \frac{\partial E(v)}{\partial v} \cdot \frac{2v}{c} \cdot \cos\alpha \right] S \cdot \cos\alpha \cdot d\Omega \cdot dv \cdot dt.$$

Confrontando la (14) con la (6) scopriamo che il fascio di radiazione incidente sullo specchio S ha acquistato una energia pari alla differenza tra la (14) e la (6), cioè:

$$\Delta W - \Delta W' = v \cdot \frac{\partial E(v)}{\partial v} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \cos^2 \alpha \cdot d\Omega \cdot dv \cdot dV,$$

avendo osservato che  $v \cdot S \cdot dt = dV$  (variazione di volume del cilindro a seguito dello spostamento del pistone).

Per calcolare l'aumento totale di energia dovuto alla riflessione,  $d[E(v) \cdot V] \cdot dv$ , dovremo integrare sull'angolo solido elementare  $d\Omega$  che diventa una semisfera (ci interessa solo la radiazione diretta verso lo specchio) e cioè per  $0 \leq \Omega \leq 2\pi$ :

$$(15) \quad d[E(v) \cdot V] \cdot dv = v \cdot \frac{\partial E(v)}{\partial v} \cdot dv \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot dV \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 \alpha \cdot d\Omega.$$

Ricordando il valore di  $d\Omega$  [si veda nota (10)], l'ultimo integrale vale:

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \alpha d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\alpha \cos\alpha d\alpha = 2\pi \left[ -\frac{1}{3} \cos^3 \alpha \right]_0^{\pi/2} = \frac{2}{3}\pi$$

e la (15), rendendo anche esplicito il fatto che la  $E$  è anche funzione del volume  $V$  del cilindro [si veda la nota (15)], diventa:

$$(16) \quad d[E(v, V) \cdot V] = \frac{1}{3} v \cdot \frac{\partial E(v, V)}{\partial v} \cdot dV$$

Differenziando i due membri rispetto a  $V$ , si ottiene:

$$(17) \quad V \cdot \frac{\partial E(v, V)}{\partial v} - \frac{1}{3} v \frac{\partial E(v, V)}{\partial v} = -E(v, V).$$

Si tratta di risolvere questa equazione differenziale in  $E(v, V)$ <sup>(16)</sup>. Intanto è facile vedere che si può porre  $V = x$  [vedi nota (16)]. Per capire che valore dare ad  $y$  osserviamo che la frequenza ed il volume, come già detto, devono avere un qualche legame funzionale tra loro. Per capirlo basta considerare due soli degli integrali sussidiari di Lagrange :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dv}{-\frac{v}{3}} \quad \Rightarrow \quad V \cdot v^3 = \text{cost}$$

ed ecco trovato il legame tra  $v$  e  $V$ . È spontaneo allora porre:

$$x = V \quad ; \quad y = v^3 \cdot V$$

e le due derivate parziali della (17) diventano:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial x} + v^3 \frac{\partial E}{\partial y} \quad \text{e} \quad \frac{\partial E}{\partial v} = 3v^2 V \frac{\partial E}{\partial y}$$

e, sostituendo questi valori nella (17) si trova:

$$\frac{\partial[V \cdot E]}{\partial V} = 0$$

e ciò vuol dire che  $V \cdot E$  è una costante rispetto a  $V$  risultando funzione della sola  $v^3 \cdot V$ . Ritornando allora alla (16) si ha:

$$V \cdot E(v, V) = \psi(v^3 \cdot V)$$

con  $\psi$  funzione arbitraria; e quindi:

$$E(v, V) = \frac{v^3}{v^3 \cdot V} \psi(v^3 \cdot V) \quad \Rightarrow$$

$$(18) \quad E(v, V) = v^3 \cdot \varphi(v^3 \cdot V)$$

con  $\varphi$  funzione arbitraria. Ricordando ora la (5), la (18) si può scrivere:

$$(19) \quad E(v, T) = v^3 \cdot \varphi\left(\frac{v}{T}\right)^{(17)}$$

Passando dalla densità di energia  $E(v, T)$  alla distribuzione spettrale della radiazione (cioè al potere emissivo della radiazione con frequenza compresa tra  $v$  e  $v + dv$ )  $f(v, T)dv$  ed inglobando eventuali costanti nella  $\varphi$ , si ha:

$$(20) \quad f(v, T)dv = v^3 \cdot \varphi\left(\frac{v}{T}\right)dv.$$

Se si passa infine dalla frequenza  $v$  alla lunghezza d'onda  $\lambda$  [ricordando che  $v = c/\lambda \Rightarrow dv = -c \cdot (1/\lambda^2) \cdot d\lambda$ ] si ha:

$$(21) \quad f(\lambda, T)d\lambda = \frac{1}{\lambda^5} \cdot g(\lambda \cdot T)d\lambda$$

siamo così giunti alla **legge generale di Wien** che può essere data o nella forma (20) o nella (21)<sup>(18)</sup>.

Purtroppo la legge di Wien nella sua forma generale non permette un confronto diretto con i dati sperimentali<sup>(19)</sup> a causa della totale indeterminazione della  $\varphi(v/T)$  o  $g(\lambda \cdot T)$ . C'era però qualcosa che poteva aiutare a comprendere l'eventuale correttezza dell'elaborazione teorica: che rapporto esisteva tra la legge di Stefan-Boltzmann e quella di Wien? Riprendiamo la legge di Wien (20) ed integriamola su tutte le frequenze  $dv$ :

$$E = \int_0^\infty f(v, T)dv = \int_0^\infty v^3 \cdot \varphi\left(\frac{v}{T}\right)dv$$

operando per sostituzione ( $x = v/T$ ) si trova:

$$E = T^4 \int_0^\infty x^3 \cdot \varphi(x)dx = \text{cost} \cdot T^4$$

avendo considerato che l'integrale rispetto ad  $x$  è una costante rispetto a  $T$ . Si ritrova quindi, immediatamente, la legge di Stefan - Boltzmann.

## 1.5 - LA LEGGE DELLO SPOSTAMENTO DI WIEN

Il successo del confronto operato lasciava, comunque, in sospeso il problema del confronto con i dati sperimentali. Questi ultimi fornivano delle curve del tipo mostrato in Fig. 3. Ogni curva è relativa ad una determinata temperatura. La  $T_3$  è la

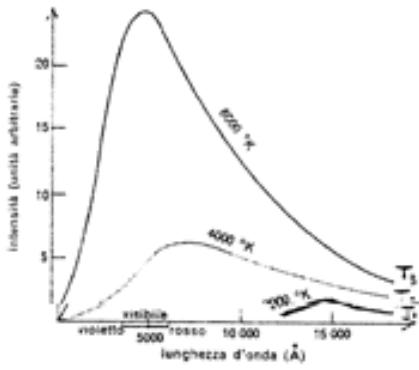


Fig. 3

più elevata e, decrescendo, vengono di seguito le  $T_2$  e  $T_1$ , ... Il fatto notevole è che, sia per piccole che per grandi lunghezze d'onda, l'intensità della radiazione emessa dal corpo nero (e la funzione  $f$  di distribuzione) tende a zero. Ciò è indizio dell'esistenza di un massimo nell'andamento della curva in corrispondenza di un dato valore di  $\lambda$  per un fissato valore della temperatura  $T$ . La (21) ci fornisce l'opportunità di cercare un tale massimo e di farne un confronto con i dati sperimentali. Fissata una data  $T$ , deve risultare:

$$\frac{\partial f(\lambda, T)}{\partial \lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\lambda} \left[ \frac{1}{\lambda^5} \cdot g(\lambda \cdot T) \right] = 0^{(20)} \quad \Rightarrow \\ (22) \quad g'(\lambda, T) = \frac{5}{\lambda T} \cdot g(\lambda \cdot T).$$

Questa equazione differenziale fornisce immediatamente:

$$(23) \quad \frac{g(\lambda T)}{(\lambda T)^5} = \text{cost.}^{(21)}$$

La (23) è soddisfatta per:

$$(24') \quad \lambda T = \text{cost.}^{(22)}$$

E, poiché si lavorava a  $T = \text{cost.}$ , il massimo lo si ha per il valore di  $\lambda$  che moltiplicato per quella  $T$  soddisfa la (24'). Indicando questo valore con  $\lambda_m$  si ha:

$$(24) \quad \lambda_m T = \text{cost.}$$

che è la ben nota **legge dello spostamento di Wien** (1893).

La (24) dice proprio ciò che ci veniva fornito dai dati sperimentali: poiché il prodotto  $\lambda_m T$  è costante, al crescere della temperatura  $T$ , il massimo della funzione  $f(\lambda, T)$  si trova in corrispondenza di una lunghezza d'onda  $\lambda_m$  che diminuisce (e viceversa). Riguardo infine alla costante che compare nella (24) è evidente che non c'è modo di determinarla finché non si determina la forma della funzione  $g(\lambda T)$ . A questo riguardo lo stesso Wien, nel discorso che tenne quando gli fu conferito il Nobel (1911), sostenne che la termodinamica aveva dato tutto ciò che poteva alla soluzione del problema e che "la maniera in cui ad una data temperatura l'intensità della radiazione è distribuita tra le diverse lunghezze d'onda, non può essere determinata dalla termodinamica".<sup>(23)</sup> In ogni caso Wien aveva continuato a studiare il problema e nel 1896 aveva pubblicato una nuova memoria.

## 1.6 - LA LEGGE DELL'IRRAGGIAMENTO DI WIEN

Già Wien si andava convincendo dell'impossibilità di andare oltre utilizzando la termodinamica, quando un lavoro di Paschen del 1895/96 gli suggerì una nuova possibilità di investigazione che faceva però ricorso a **metodi statistici**.

La nuova idea da cui prese le mosse Wien era la seguente: un gas fortemente riscaldato può essere considerato come una sorgente di radiazione nera. E poiché, già si sapeva, la temperatura di un gas dipende dalla velocità delle molecole che lo costituiscono, ecco entrare in gioco la formula che nel 1860 aveva ricavato Maxwell per la legge di distribuzione delle velocità molecolari. Questa legge, ricavata con metodi eminentemente statistici, rifacentisi appunto alla statistica di Maxwell - Boltzmann, afferma che in un dato gas ad una fissata temperatura il numero  $d_n$  di molecole che ha una velocità compresa tra  $v$  e  $v + dv$  è dato da:

$$(25) \quad dn = 4\pi n \cdot \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv$$

dove:  $n$  è il numero totale delle molecole del gas,  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  è la temperatura assoluta a cui si trova il gas,  $m$  è la massa di una molecola.<sup>(24)</sup> Al variare di  $T$  la (25) fornisce il grafico di Fig. 4, dove si vede che la curva tende ad 'appiattirsi' al crescere della temperatura. Queste curve devono aver suscitato in Wien l'esistenza di

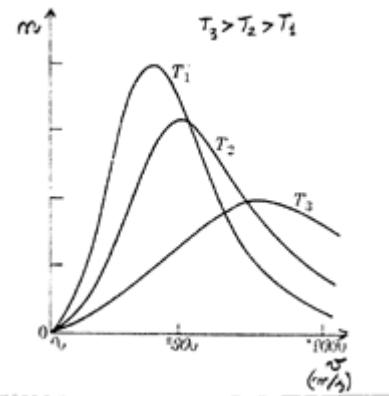


Fig. 4

una qualche assonanza con le curve sperimentali di  $f(\lambda, T)$  in funzione di  $\lambda$  per un corpo nero. Sta di fatto che il lavoro di Wien iniziò con ipotesi azzardate. Come già detto, egli partì con il considerare, alla stregua di un corpo radiante, un gas racchiuso in un recipiente con pareti riflettenti che potere irradiare verso lo spazio vuoto attraverso un vetro trasparente. La prima ipotesi di Wien è che questo corpo radiante, ad una data temperatura, si comporti come un corpo nero alla stessa temperatura. Wien ipotizza poi che questo gas possa assorbire in modo finito le radiazioni di tutte le lunghezze d'onda e possa irradiare a seguito di sola eccitazione termica. Infine l'ipotesi più forte: la lunghezza d'onda e l'intensità della radiazione emessa da una molecola ad una data temperatura  $T$  devono, in qualche modo, poter essere messe in relazione con la velocità della molecola medesima. Questo 'qualche modo' è attraverso la (25)<sup>(25)</sup>. In questo considerare le cose ogni molecola viene trattata come un oscillatore armonico che possiede lunghezza d'onda ed intensità funzioni della sola velocità della molecola, di modo che  $v = v(\lambda)$ .

La funzione di distribuzione  $f(\lambda, T)$  della radiazione emessa con lunghezze d'onda comprese tra  $\lambda$  e  $\lambda + d\lambda$  deve essere una funzione sia del numero delle

molecole che emettono radiazioni di tale lunghezza d'onda, sia della loro velocità. Si dovrà cioè avere:

$$(26) \quad f(\lambda, T)d\lambda = \varphi(\lambda) \cdot e^{-\frac{\psi(\lambda)}{T}} d\lambda$$

con  $\varphi(\lambda)$  e  $\psi(\lambda)$  funzioni da determinarsi. Ma Wien aveva già trovato la sua legge generale (21), dalla quale era poi possibile ricavarsi la legge di Stefan - Boltzmann. A questo punto, l'unico modo per poter ammettere la validità della (21) insieme alla legge dello spostamento è che le due funzioni  $\varphi$  e  $\psi$  assumano rispettivamente i valori:

$$\varphi(\lambda) = \frac{b}{\lambda^5} \quad \text{e} \quad \psi(\lambda) = \frac{a}{\lambda^5}$$

di modo che la (26) diventa:

$$(27) \quad f(\lambda, T)d\lambda = b \cdot \frac{1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{a}{\lambda T}} d\lambda$$

con  $a$  e  $b$  costanti da determinare.<sup>(26)</sup>

È questa la **legge dell'irraggiamento di Wien** che trovò subito accordo con l'esperienza nella regione delle piccole lunghezze d'onda (ma quest'ultimo aspetto non era particolarmente significativo in quanto le misure in tale regione erano ancora poco attendibili). Sembrava quindi di disporre di una legge per l'irraggiamento che andasse sostanzialmente bene. L'insoddisfazione riguardava piuttosto la base teorica sulla quale era poggiata la legge stessa.

### 1.7 - IL PRIMO APPROCCIO DI PLANCK

La questione a questo punto dalla teoria era passata alle misure, misure che continuavano, soprattutto nell'Istituto di Fisica di Charlottenburg di Berlino dove aveva insegnato Kirchhoff e dove Planck, prima allievo dello stesso Kirchhoff, aveva conseguito la cattedra di Fisica Teorica.

Planck era un teorico fortemente indirizzato alla ricerca di principi unificanti nella fisica e, tra questi, l'entropia assumeva, nel suo programma, un ruolo preminente. I suoi studi erano essenzialmente indirizzati verso la termodinamica ma, certamente, quel carattere universale della funzione di distribuzione della radiazione presente nella teoria di Kirchhoff doveva averlo colpito e fatto pensare di poter avanzare sulla strada dell'unificazione dei principi della fisica mettendo in relazione termodinamica (nella sua formulazione classica e non statistica) ed elettrodinamica. Le due tradizioni erano ben presenti nella Mittle-Europa di fine Ottocento dove emergevano i lavori di Clausius ed Hertz (mentre faticava a farsi strada la visione statistica di Boltzmann). Con questa tradizione culturale alle spalle, Planck tentò la strada della determinazione della funzione universale di distribuzione della radiazione.

Senza entrare nei dettagli del dibattito che in quegli anni diventava sempre più fitto, basti ricordare che Planck dedicò una gran mole di lavoro al problema del corpo nero ed i suoi primi contributi sono contenuti in cinque memorie pubblicate tra il 1897 ed il 1899. In esse l'approccio di Planck al problema va pian piano modificandosi, anche per interventi esterni (Boltzmann) che gli faranno notare gli 'errori' nell'impostazione. Non svilupperò il calcolo nei dettagli ma tenterò di far comprendere il cammino del pensiero che via via va rettificandosi.

Planck iniziò con il considerare una radiazione racchiusa in una cavità. Si dovrà considerare, per via puramente elettrodinamica, un certo equilibrio che si realizzerà tra l'assorbimento e la rimissione della medesima radiazione da parte delle

pareti della cavità. Queste pareti sono considerate come costituite da oscillatori armonici hertziani che, per loro natura, assorbono le onde elettromagnetiche ed **in modo irreversibile** le riemettono. Questo è l'aspetto che lega, per Planck, l'elettrodinamica alla termodinamica: l'irreversibilità insita nel 2º principio.

Fu Boltzmann che invitò Planck a rivedere questa impostazione: nulla, all'interno delle equazioni dell'elettrodinamica, autorizza a pensare che esse non siano reversibili; piuttosto c'è il problema di introdurre metodi statistici e quindi il concetto di stato più probabile. L'aspetto statistico non era molto amato da Planck però, dopo svariati tentativi per non entrarvi, dovette riconoscere che Boltzmann aveva ragione. Planck assunse allora che non vi è così stretto rapporto causale tra la radiazione che viene assorbita dagli oscillatori e la sua riemissione da parte dei medesimi. È un fatto naturale che in questo fenomeno, nel suo complesso, si debba considerare l'irreversibilità. Dal punto di vista del calcolo rimaneva però l'idea che, all'equilibrio, emissione ed assorbimento da parte degli oscillatori costituenti le pareti della cavità debbono essere uguali. Mediante l'elettrodinamica egli si calcolò i valori medi dell'emissione e dell'assorbimento di un oscillatore di data frequenza  $v$ , immerso in una data radiazione ed in equilibrio statistico con essa, e trovò che la funzione di distribuzione dell'energia della radiazione è data da:

$$(28) \quad f(v, T) = \frac{8v^2}{c^3} \cdot \bar{U} \cdot dv$$

dove  $c$  è la velocità della luce ed  $\bar{U}$  è l'energia media dell'oscillatore (per ragioni di semplicità, da qui in avanti, in luogo di  $\bar{U}$  scriverò  $U$ ). Restava il problema del calcolo di  $U$ . Ma è a questo punto che subentra la termodinamica e l'approccio originale di Planck che affronta il calcolo di  $U$  legando questa grandezza all'entropia  $S$  del sistema piuttosto che alla sua temperatura  $T$ . Qui si può anche intravedere l'avversione che Planck, all'epoca, aveva verso metodi eminentemente statistici e, particolarmente, verso il teorema di equipartizione dell'energia, stabilito da Boltzmann fin dal 1868 e rielaborato nel 1896, teorema che gli avrebbe facilmente permesso di trovare una semplice dipendenza di  $U$  da  $T$ . Il perché Planck scelse un'altra strada non lo sappiamo, anche se vari storici hanno costruito differenti ipotesi. Resta il fatto che nell'ultima delle cinque memorie citate, senza giustificazione analitica<sup>(27)</sup>, Planck fornisce per l'entropia  $S$  dell'oscillatore la seguente espressione:

$$(29) \quad S = - \frac{U}{Av} \cdot \log \frac{U}{eDv}$$

dove  $e$  è la base dei logaritmi naturali ed  $A$  e  $D$  sono due costanti da determinare, che Planck chiama 'universal'. Secondo quanto Planck disse successivamente, in occasione della sua 'Nobel Lecture' del 1920, è possibile risalire alla (29) dal confronto della legge di Wien (27') e della (28). Si ha successivamente:

$$\frac{8\pi}{c^3} v^2 U dv = B v^3 e^{-\frac{Av}{T}} dv \Rightarrow$$

(ricavando  $U$ , passando ai logaritmi dei due membri e chiamando  $D = \frac{Bc^3}{8\pi}$ )

$$\frac{1}{T} = - \frac{1}{Av} \cdot \log \frac{U}{Dv}.$$

Ricordando: la definizione di entropia  $dS = \delta Q/T$ , il 1º principio  $\delta Q = dU - pdV$  e che la trasformazione è a volume costante, si ha  $dS = dU/T$  da cui:

$$(29') \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \cdot \delta$$

Segue allora:

$$S = \int \frac{\partial S}{\partial U} \cdot dU = -\frac{1}{Av} \int \log \frac{U}{Dv} dU = -\frac{U}{Av} \log \frac{U}{eDv},$$

che è proprio la (29)<sup>(27)</sup>.

Una tale definizione dell'entropia elettrica totale del sistema (intesa come somma dell'entropia degli oscillatori e della radiazione) è in accordo con il 2° principio poiché  $S$  è funzione della sola  $U$  che a sua volta è funzione della sola  $T$ . Siamo quindi di fronte ad una funzione di stato che, inoltre, cresce sempre fino ad un massimo che si ha quando si raggiunge l'equilibrio. Ma questo valore dell'entropia era determinato univocamente a priori dall'avere uguagliato la legge (27') di Wien con l'espressione (28) che Planck medesimo aveva trovato per la funzione di distribuzione dell'energia della radiazione. È quindi l'ammissione della correttezza della (27') che fa ricavare la (29). Ma, sul finire del 1899, alcune misure nella regione delle grandi lunghezze d'onda iniziarono a mettere in discussione la validità della legge di Wien<sup>(28)</sup>. Fu allora che Planck, già dubioso dell'operazione fatta, tentò di ricavare  $S$  non più a partire dalla (27') ma per altra via. La cosa gli risultò oltremodo difficile perché l'intera operazione implicava la rinuncia ad alcune sue convinzioni di fondo e, particolarmente, alla sua visione determinista e macroscopica della termodinamica. Si trattava di mettersi sulla via aperta da Boltzmann: introdurre il microscopico, la statistica e la probabilità all'interno della trattazione termodinamica della radiazione. Su questa strada Planck inizierà ad incamminarsi non riuscendo più con la termodinamica del macroscopico a risolvere alcunché (anch'egli quindi si scontrò con le stesse difficoltà che aveva incontrato Wien)<sup>(28)</sup>.

## 1.8 - LA LEGGE DELL'IRRAGGIAMENTO DI RAYLEIGH - JEANS

Nel giugno del 1900 intervenne sull'argomento 'corpo nero' Rayleigh<sup>(29)</sup>. Il fisico britannico era un noto esperto di fenomeni vibratori e, sotto questo punto di vista, affrontò il problema intervenendo su alcune incongruenze della legge di Wien. Secondo quest'ultima, per  $\lambda T$  grande rispetto alla costante  $a$  [che compare nell'esponenziale della (27)], all'aumentare della temperatura, l'energia dovrebbe smettere di aumentare. Questa inversione nell'andamento della funzione dovrebbe avvenire a lunghezze d'onda misurabili e, proprio alcune misure di Rubens, indicavano la non correttezza di quanto ora detto ed implicato nella legge di Wien. Se in quest'ultima, anziché  $1/\lambda^5$ , comparisse  $T/\lambda^4$  le cose tornerebbero al loro posto (almeno a livello delle lunghezze d'onda considerate). Pertanto Rayleigh si mosse, per ricavare la sua legge, in parte guidato da considerazioni teoriche ed in parte condizionato dal risultato che doveva ottenere. E come conseguenza di ragionamenti non troppo comprensibili presentò per la funzione di distribuzione dell'energia, una formula del tipo:

$$(30) \quad f(\lambda, T) = \frac{b}{\lambda^4} \cdot T \cdot e^{-\frac{a}{\lambda T}} d\lambda.$$

Solo nel 1905, in una successiva nota, specificò meglio gli sviluppi del calcolo che conducevano alla (30).

Il campo elettromagnetico che costituisce la radiazione in una cavità viene schematizzato da Rayleigh come un sistema di vibrazioni di un mezzo elastico che, in primissima approssimazione, è inteso essere una corda vibrante con estremi fissi. Ora, le lunghezze d'onda  $\lambda$  delle oscillazioni stazionarie che possono costruirsi su una corda di lunghezza  $L$  possono solo ubbidire alla legge elementare:

$$\lambda = \frac{1}{k} \cdot 2L$$

dove  $k = 1, 2, \dots$ . Passando alla frequenza si avrà:

$$v = k \cdot \frac{\nu}{2L}$$

dove  $v$  è la velocità di propagazione dell'oscillazione lungo la corda. Se invece di oscillazioni su una corda si considerano onde elettromagnetiche nell'etere contenuto in una cavità schematizzata per semplicità come un cubo di spigolo  $L$  e di volume  $V = L^3$ , tutto va allo stesso modo, con il patto di sostituire  $v$  con  $c$  e di pensare le onde come stazionarie con nodi sulle pareti della cavità (è un caso particolare da considerarsi come prima semplice approssimazione). In questo caso, infine, si deve tenere conto che tre sono le direzioni dello spazio lungo le quali possono costruirsi onde stazionarie con piani di fase uguali e con normali comunque dirette rispetto agli assi coordinati. Allora, anziché il solo  $k$ , occorrerà introdurre tre numeri interi  $k = 1, 2, \dots; l = 1, 2, \dots; m = 1, 2, \dots$  (che ci forniscono le condizioni di esistenza di un'onda in ciascuna delle direzioni dello spazio) e tre angoli  $\alpha, \beta, \gamma$  che danno l'inclinazione delle normali all'onda stazionaria rispetto agli assi coordinati (la Fig. 5 mostra la situazione nel caso bidimensionale) e le condizioni di esistenza di un'onda (da essere simultaneamente soddisfatte) sono:

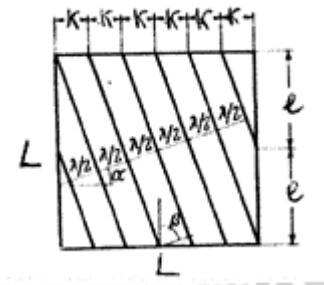


Fig. 5

$$\frac{2L}{\lambda} \cos \alpha = k; \quad \frac{2L}{\lambda} \cos \beta = l; \quad \frac{2L}{\lambda} \cos \gamma = m.$$

Elevando al quadrato, sommando e semplificando si trova successivamente:

$$\left( \frac{2L}{\lambda} \right)^2 (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma) = k^2 + l^2 + m^2 \Rightarrow \frac{2L}{\lambda} = \sqrt{k^2 + l^2 + m^2}$$

e, considerando  $k, l, m$  come le coordinate spaziali di un dato punto, possiamo pensare che questo punto si trovi su di una sfera di raggio  $R = \sqrt{k^2 + l^2 + m^2}$ . Dall'ultima relazione scritta si ricava:

$$\lambda = \frac{2L}{\sqrt{k^2 + l^2 + m^2}}.$$

Allora il numero di modi normali di vibrazione  $dN$  è dato dal numero dei punti compreso nel primo ottante<sup>(31)</sup> della corona sferica di raggi  $R$  ed  $R + dR$  che ha volume:

$$dN = \frac{1}{8} \cdot 4\pi R^2 \cdot dR$$

ma poiché risulta  $\lambda = 2L/R$  si ha in modulo<sup>(32)</sup>:

$$dN = \frac{4\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda .$$

Se si tiene poi conto dei due possibili stati di polarizzazione della radiazione occorrerà moltiplicare per 2 il secondo membro, di modo che per il numero di 9 modi di vibrazione per unità di volume si ha:

$$\frac{dN}{V} = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot d\lambda .$$

La funzione di distribuzione dell'energia,  $f(\lambda, T)$ , si ottiene moltiplicando il numero di modi di vibrazione (per unità di volume) per il valor medio dell'energia di un modo di vibrazione all'equilibrio termico alla temperatura  $T$ , cioè per  $U$ :

$$(31) \quad f(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot U d\lambda$$

E qui Rayleigh si trova di fronte allo stesso problema che aveva avuto Planck: quale valore assegnare ad  $U$ . Egli non esita però ad utilizzare l'equipartizione dell'energia assegnando all'energia totale media il valore ( $U = E_p + E_c = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$ )<sup>(33)</sup> per cui:

$$(31') \quad f(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot kT d\lambda \quad \text{oppure} \quad f(v, T)dv = \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot kT dv$$

(avendo fornito anche la funzione di distribuzione per la frequenza) e questa è la **legge di Rayleigh** (nota, dopo il 1905, come **legge di Rayleigh - Jeans**). Resta solo da osservare che nel 1900 la legge di Rayleigh aveva la forma (30). Rayleigh, infatti, per formulare una legge che fosse più simile a quella di Wien che all'epoca, ricordiamolo, era la più vicina ai dati sperimentali, propose di moltiplicare la (31') per un fattore

correttivo che era proprio l'esponenziale  $e^{-\frac{a}{\lambda T}}$  che figurava nella legge di Wien. Sarebbero stati poi gli sperimentatori a dirimere la questione e a sciogliere il problema di questa ipotesi ad hoc che rendeva conto dei dati sperimentali allora noti. Si vede facilmente comunque che questa legge funziona bene solo per lunghezze d'onda molto grandi mentre, al diminuire della lunghezza d'onda, lo scostamento dalla curva sperimentale è sempre maggiore.

Se si considera ora la (31') e si moltiplica numeratore e denominatore del secondo membro per  $\lambda$ , si vede subito che  $f(\lambda, T) = 0$  per  $\lambda T = 0$  e ciò è in disaccordo con la legge dello spostamento di Wien che è invece in accordo con i dati

Fig. 6

sperimentali. Inoltre, secondo la legge di Rayleigh, l'energia emessa da un corpo nero deve crescere sempre al diminuire di  $\lambda$ . E ciò significa che la costante della legge di Stefan - Boltzmann deve avere un valore infinito. Anche questa conclusione è in contrasto con l'esperienza.

### 1.9 - PLANCK TORNA SULL'ARGOMENTO<sup>(34)</sup>

Il 7 ottobre 1900 un amico e collega di Planck, Rubens, informò lo stesso Planck che egli e Kulbaum avevano effettuato misure sulla radiazione emessa da un corpo nero a grandi lunghezze d'onda ( $51,2 \cdot 10^{-6}$ m) trovando che ad alte temperature la radiazione di corpo nero risulta proporzionale alla temperatura stessa. Questo era il

primo fatto che non si accordava vistosamente con la legge di Wien<sup>(35)</sup>, secondo la quale l'intensità della radiazione non doveva in alcun modo presentare un tale andamento.

Planck, che aveva ricavato la sua prima legge nell'assunzione di validità di quella di Wien, fu scosso dall'avvenimento e subito si rimise al lavoro. C'era una scadenza imminente, il 19 ottobre, in cui Rubens e Kurlbaum avrebbero comunicato i loro risultati alla Società tedesca di Fisica. Occorreva trovare un qualche aggiustamento empirico della sua formula che rendesse conto di questi inattesi risultati sperimentali. E proprio il 19 ottobre 1900 Planck presentò alla Società di Fisica una memoria nella quale, dopo aver affermato che è certamente vero che un'espressione per l'entropia di n oscillatori che si accordi con la legge di Wien è tale che [vedi la nota (27')]:

$$(29'') \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\cos t}{U},$$

riconosce che è altrettanto vero che non è la unica e che la vera difficoltà nella determinazione di S è la conoscenza di U. Egli sostiene di 'aver costruito' per l'entropia una 'espressione del tutto arbitraria', un poco più complessa della precedente, in modo che si discosti il meno possibile dalla legge di Wien e che, naturalmente, sia in accordo con i risultati sperimentali. Planck la presenta semplicemente ed invita i fisici ad esaminarla più da vicino:

$$(32) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono due costanti da determinare<sup>(35')</sup>. Dice Planck che la (32) è la relazione più semplice che si possa dare per "esprimere S come funzione logaritmica di U (come suggerisce di assumere il calcolo delle probabilità) e che inoltre per piccoli valori di U coincide con la precedente espressione di Wien". È qui dunque che Planck ammette, per la prima volta, la necessità di servirsi, in qualche modo, del calcolo delle probabilità mostrando inoltre di avere bene in mente e prendere in seria considerazione l'espressione che Boltzmann aveva trovato (1877) per l'entropia come logaritmo della probabilità W di avere un certo stato macroscopico dalla combinazione di vari stati microscopici ( $S = k \cdot \log W$ ). Non ha però avuto tempo di addentrarsi nel calcolo combinatorio e quindi è di nuovo una formula empirica che viene offerta. Utilizzando la (32), la (29') e la legge di Wien (27'), Planck si ricava la nuova legge di distribuzione dell'energia. Se si considera l'entropia come funzione della sola U (l'ipotesi sottintesa è di lavorare a volume costante, quello della cavità) e si integra la (32) [ricordando la (29') ed a meno di una costante additiva], si trova:

$$(33) \quad \int \frac{\partial S}{\partial U^2} dU = \int \frac{\alpha}{U(\beta + U)} dU \Rightarrow$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = -\frac{\alpha}{\beta} [\log(\beta + U) - \log U] \Rightarrow$$

$$(34) \quad U = \frac{\beta}{e^{-\alpha T} - 1}.$$

Integrando di nuovo la (33) si ha:

$$(35) \quad \int \frac{\partial S}{\partial U} dU = -\frac{\alpha}{\beta} \{ (\beta + U) \log(\beta + U) - U \log U - \beta \} \Rightarrow$$

$$S = -\alpha \left\{ \left( 1 + \frac{U}{\beta} \right) \log \left( 1 + \frac{U}{\beta} \right) - \frac{U}{\beta} \log \frac{U}{\beta} \right\}^{(36)}.$$

Planck aveva già mostrato nei suoi precedenti lavori che l'espressione (29) per l'entropia  $S$  era compatibile con la legge di Wien, nelle sue forme (20) e (27), di modo che, per soddisfare la medesima, occorre che l'entropia, come nella (29), sia una funzione di  $\frac{U}{v}$ :

$$S = \psi\left(\frac{U}{v}\right).$$

Ciò comporta che il  $\beta$  che compare nella (35) deve essere proporzionale a  $v$  e cioè  $\beta = \gamma v$  con  $\gamma = \cos t$ . In questo modo la (35) diventa:

$$(35') \quad S = -\alpha \left\{ \left( 1 + \frac{U}{\gamma v} \right) \log \left( 1 + \frac{U}{\gamma v} \right) - \frac{U}{\gamma v} \log \frac{U}{\gamma v} \right\}$$

e la (34):

$$(34') \quad U = \frac{\gamma v}{e^{-\alpha T} - 1}.$$

Sostituendo quest'ultimo valore nella funzione di distribuzione (28) si ricava:

$$(36) \quad f(v, T) dv = \frac{Av^3}{e^{\frac{Bv}{T}} - 1} dv$$

avendo chiamato:  $A = \frac{8\pi\gamma}{c^3}$  e  $B = -\frac{\gamma}{\alpha}$

Passando dalle frequenze alle lunghezze d'onda si ha:

$$(36') \quad f(\lambda, T) d\lambda = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{\frac{D}{\lambda T}} - 1} d\lambda$$

avendo chiamato:  $C = -Ac^4$  e  $D = Bc$ .

La (36) e (36') è la formula per la radiazione che Planck presenta nella memoria dell'ottobre 1900. La stessa memoria è conclusa dall'affermazione che la (36) è una formula che soddisfa i valori sperimentali noti, allo stesso modo delle funzioni di distribuzione fino a quel momento proposte (Thiesen, Lummer - Jahnke, Lummer - Pringsheim).

C'era dunque accordo con i risultati sperimentali ma non vi è dubbio che ne occorrevano ancora per corroborare o falsificare la (36). Inoltre non era pensabile una situazione in cui si dovessero rincorrere i risultati sperimentali con successive ipotesi ad hoc. Occorreva trovare una relazione che, prescindendo da ipotesi ad hoc, desse una giustificazione teorica completa dei dati sperimentali e fosse anche in grado di prevederne affinché essa fosse feconda ("fosse rivestita di un corretto significato fisico" come lo stesso Planck sostenne nella Nobel Lecture del 1920). Planck sottopone all'attenzione dei suoi colleghi la (36) ma, l'affermazione che egli fa in riferimento alla teoria della probabilità, mostra che egli già sta pensando e lavorando con il calcolo combinatorio ed i metodi statistici; inoltre, l'altro cenno alla funzione logaritmica riporta chiaramente, come già detto, alla relazione di Boltzmann tra entropia e probabilità. Insomma quella strada che gli era pregiudizialmente ostica viene imboccata per necessità da Planck.

## 2 - LA TEORIA QUANTISTICA DELLA RADIAZIONE

### 2.1 - IL LAVORO DECISIVO DI PLANCK

Nel dicembre del 1900 Planck affrontò il problema "teoreticamente più importante: dare una formulazione della legge conforme ai fatti, e questo era un compito incomparabilmente più difficile, poiché si trattava della deduzione teorica dell'espressione dell'entropia di un oscillatore" data dalla (35'). "Per poter dare un senso fisico a questa espressione erano necessarie nuove considerazioni sulla natura dell'entropia... Fra tutti i fisici d'allora, Ludwig Boltzmann era quello che aveva afferrato più profondamente il senso dell'entropia. Egli interpretava l'entropia di un sistema fisico, che si trova in un determinato stato, come una misura della probabilità di questo stato, e scorgeva il contenuto del secondo principio nella circostanza che il sistema, in ogni cambiamento che avviene in natura, passa ad uno stato più probabile".<sup>(37)</sup>

Nella memoria che presentò il 14 dicembre 1900, Planck prende le mosse dalla questione che aveva lasciato in sospeso nell'ottobre. Si trattava di calcolare quella famosa energia  $U$  degli oscillatori hertziani che costituiscono la radiazione elettromagnetica. Dice Planck: "L'energia costante del risonatore oscillante in modo stazionario deve essere presa solo come un valor medio nel tempo e, ciò che è lo stesso, come il valore istantaneo delle energie di un grande numero di risonatori identici [ed indipendenti]. Poiché in questo modo l'entropia di un risonatore è condizionata da come si ripartisce l'energia istantanea tra molti risonatori", così io ho supposto di poter utilizzare le concezioni probabilistiche di Boltzmann che, tra l'altro, danno una diversa visione del 2º principio. Ebbene, utilizzando ciò, sono riuscito "a scoprire in modo deduttivo una espressione per l'entropia di un risonatore oscillante ... e per la ripartizione dell'energia in uno stato radiativo stazionario".<sup>(38)</sup> Planck osserva anche che quanto è riuscito a fare promette sviluppi per più ampi campi della fisica e della chimica (e questa affermazione è interessante perché una teoria è tanto più completa quanto più, oltre a spiegare fatti noti, è in grado di anticiparne altri). Dice poi che non si preoccuperà tanto di entrare in tutti i dettagli della deduzione quanto di concentrarsi "solo sulla chiarezza ed univocità delle regole proposte per la soluzione del problema").<sup>(38)</sup>

Suppone di disporre di un numero grande di risonatori all'interno di una cavità con pareti perfettamente riflettenti. Di tali risonatori:  $N$  abbiano frequenza  $v$ ,  $N'$  frequenza  $v'$ ,  $N''$  frequenza  $v''$ , e così via. Questo sistema ha una energia totale  $E_t$ , distribuita in parte nel mezzo sotto forma di radiazione ed in parte come energia di oscillazione dei risonatori stessi. Il problema consiste nel calcolarsi in che modo sia distribuita una tale energia all'interno del sistema (e a quale temperatura si trovi il sistema stesso). Iniziamo con il considerare come si distribuisce l'energia tra i risonatori supponendo che quelli  $N$  abbiano energia  $E$ , quelli  $N'$  una energia  $E'$ , e così via, in modo comunque che risulti:  $E + E' + E'' + \dots = E_0 < E_t$ . È evidente che, avendo posto le cose in questi termini, la radiazione avrà una energia  $E_t - E_0$ . Per trovare la distribuzione dell'energia occorrerà innanzitutto come si distribuisce la  $E$  tra gli  $N$  risonatori di frequenza  $v$ , per poi passare a come si distribuisce la  $E'$  tra gli  $N'$ , e così via. Osserva Planck che sembra evidente che l'energia  $E$  può distribuirsi tra  $N$  risonatori in infiniti

modi diversi, "se E viene considerata come una grandezza divisibile illimitatamente" [sottolineatura mia]. E aggiunge: "noi però - e questo è il punto essenziale di tutto il calcolo - consideriamo E come composta di un numero del tutto determinato di parti uguali e finite e ci serviamo perciò della costante fisica  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  erg·sec. Questa costante moltiplicata per il numero delle oscillazioni v comune ai risonatori dà l'elemento di energia  $\varepsilon$ , dividendo successivamente E per  $\varepsilon$  otteniamo il numero P degli elementi di energia che sono da ripartire tra gli N risonatori"<sup>(38)</sup>, cioè  $E = P \cdot \varepsilon$ .

Planck fa una operazione che sembra incomprensibile se vista indipendentemente dalle condizioni al contorno. Egli ha bene in mente a quali risultati ha portato il calcolo combinatorio utilizzato da Boltzmann per ricavare la  $S = k \cdot \log W$ . Lo stesso Boltzmann aveva suddiviso già l'energia di un gas tra le molecole che lo costituiscono (anche se per mero artificio di calcolo)<sup>(39)</sup>. D'altra parte la strada è obbligata se si vuole utilizzare il calcolo combinatorio; la domanda standard è infatti: come distribuiamo N oggetti in P stati? E la domanda non ha senso se N e P o ambedue assumono valore infinito (o, detto meglio, non assumono valori discreti). Ritornando al lavoro di Planck, il problema è posto: come si possono distribuire i P elementi di energia tra i vari risonatori di frequenza v? Ognuno di tali modi di distribuzione viene chiamato da Planck **complessione** ed, egli avverte, devono essere considerate differenti due complessioni se, pur contando lo stesso numero di elementi, questi ultimi sono in ordine differente.<sup>(40)</sup> Si tratta quindi di calcolare il numero di combinazioni con ripetizione di N oggetti a P a P, dato da:

$$(37) \quad W = \frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \cdots (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!} \approx \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}$$

dove l'ultimo membro è stato ottenuto dal precedente con due approssimazioni del tutto legittime (dati i grandi numeri con i quali si lavora): si è posto  $N - 1 = N$  ed è stata utilizzata la formula di Stirling:<sup>(41)</sup>

$$\frac{(N+P)!}{N! \cdot P!} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}.$$

Eseguiamo la stessa operazione per i risonatori N', N'', ecc. Per ogni tipo di risonatore si troverà il numero di complessioni. Moltiplicando tra loro tutti i numeri così ottenuti si ottiene il numero totale W di complessioni possibili nella suddivisione totale dell'energia  $E_0$  a disposizione per essi.

Allo stesso modo in corrispondenza di ogni altra possibile ed arbitraria ripartizione dell'energia  $E_0$ , che noi realizzassimo, si avrà sempre un numero W di complessioni possibili (fermo restando che l'energia totale dei risonatori è  $E_0$ ). Fra tutte le W possibili ve ne sarà una di equilibrio  $W_0$  che renderà stazionario il campo di radiazione e che sarà la massima tra tutte le W. Dividendo ora E per N, E' per N', ... si ottiene il valore stazionario dell'energia U, U', ... di ogni singolo risonatore di ciascuna specie e con ciò anche la funzione di distribuzione dell'energia.

Planck ha quindi fornito, almeno parzialmente, una risposta a quanto aveva lasciato in sospeso nella memoria di ottobre: il problema vero per determinare l'entropia S è conoscere l'energia media di ogni singolo oscillatore U. Ed in questa memoria di dicembre ripresenta la stessa relazione (28) che aveva presentato nell'ottobre, avendo risolto il problema del calcolo di U allora rimasto in sospeso.

Occorre ora tentare di ricostruire il cammino che Planck ha seguito aiutandoci con lo stesso Planck del 1920 [vedi nota (27)], del 1943 [vedi nota (34)] e della sua memoria del 1901 in cui ricava di nuovo la sua legge di distribuzione [vedi nota (34)]<sup>(42)</sup>.

È evidente che Planck ha in mente la relazione di Boltzmann che lega entropia e probabilità di avere un determinato stato (come del resto lo stesso Planck afferma)<sup>(34)</sup>:

$$(38) \quad S_N = k \cdot \log W$$

con  $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$  erg/grado<sup>(43)</sup>;  $W$  la 'probabilità dello stato'<sup>(44)</sup> cioè il numero di modi in cui i  $P$  elementi indistinguibili si distribuiscono tra gli  $N$  risonatori distinguibili;  $S_N = N \cdot S$  l'entropia del sistema degli oscillatori. Sostituendo la (37) nella (38) ed elaborando successivamente, si trova:

$$S_N = k \log \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P} = Nk \left\{ \left( \frac{P}{N} + 1 \right) \log \left( \frac{P}{N} + 1 \right) - \frac{P}{N} \log \frac{P}{N} \right\}$$

ricordando ora che  $P = E/\varepsilon$ , che  $E = N \cdot U$  (da cui  $P/N = U/\varepsilon$ ) e che  $S = S_N/N$ , sostituendo si ha:

$$(39) \quad S = k \left\{ \left( \frac{U}{\varepsilon} + 1 \right) \log \left( \frac{U}{\varepsilon} + 1 \right) - \frac{U}{\varepsilon} \log \frac{U}{\varepsilon} \right\}$$

Confrontando la (39) con la (35) si vede che Planck è riuscito nel suo proposito: le due espressioni per l'entropia sono formalmente identiche.

A questo punto siamo all'equilibrio, situazione in cui vale la (29') che, applicata alla (39) fornisce:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon} \cdot \log \frac{\left( \frac{U}{\varepsilon} + 1 \right)}{\frac{U}{\varepsilon}} \Rightarrow$$

$$(41') \quad U = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

L'elemento di energia  $\varepsilon$ , come già detto da Planck, è dato dal prodotto della costante  $h$  per la frequenza  $\nu$ :

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

e quindi:

$$(41) \quad U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Sostituendo la (41) nella (28) si trova la funzione di distribuzione:

$$(42) \quad f(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

che, passando alle lunghezze d'onda, è:

$$(42') \quad f(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} d\lambda.$$

Ed i valori di  $h$  e  $k$  forniti precedentemente sono stati calcolati da Planck dall'ultima relazione confrontata con i dati sperimentali.<sup>(45)</sup>

Così si conclude la memoria del dicembre 1900, con queste conclusioni e con le supposte spiegazioni che ho descritto.

## 2.2 - ALCUNE DIFFICOLTA'

Cerchiamo di cogliere alcuni tra i problemi posti da un tal modo di procedere soprattutto in relazione a quanto, all'epoca, si sapeva di probabilità in microfisica, di meccanica e termodinamica statistica e delle difficoltà che la 'quantizzazione dell'energia' comportavano. Senza tentare una ricostruzione storica<sup>(46)</sup>, vorrei semplicemente provare a cogliere possibili linee di pensiero che hanno guidato Planck a ricavare la (42).

A partire dall'ottobre 1900 Planck inizia ad inseguire con elaborazioni teoriche i dati sperimentali sulla radiazione emessa dal corpo nero che, soprattutto nel suo Istituto, iniziano ad abbondare ed a pervenirgli di prima mano. Egli è essenzialmente un continuista, un determinista; ha una grande fiducia nella fisica classica e nei lavori di Maxwell ed Hertz; è profondamente affascinato dalla termodinamica sviluppata dal suo maestro Clausius e dal suo enunciato del 2º principio; si va sempre più convincendo che la relazione di Boltzmann che lega entropia e probabilità apra nuovi orizzonti alla termodinamica ed al significato stesso di entropia. Per rendere conto dei risultati sperimentali, in accordo con i suoi 'pregiudizi', egli cerca una espressione, per l'entropia dell'oscillatore armonico che emette radiazione elettromagnetica, che abbia una forma logaritmica in modo da riportarsi alla relazione di Boltzmann. Il problema che Planck affronta è però diverso (almeno lo era) da quello affrontato da Boltzmann: Mentre quest'ultimo cerca l'entropia di un sistema discreto di oggetti, le molecole, da distribuire in determinati stati di energia, il problema del primo è cercare l'entropia di un sistema continuo, la radiazione, da distribuire in determinati stati di energia. Mentre Boltzmann applica il calcolo combinatorio e delle probabilità ad una situazione in cui è teoricamente possibile trovare per la probabilità un fattore di normalizzazione (il numero dei casi favorevoli **diviso** il numero dei casi possibili), Planck non sa trovare altro che il numero dei casi favorevoli. Mentre Boltzmann è cosciente di ciò che fa ed usa la divisione dell'energia prima in intervalli discreti  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$ , poi in intervalli tra  $0$  ed  $\varepsilon$ , tra  $\varepsilon$  e  $2\varepsilon$ , tra  $2\varepsilon$  e  $3\varepsilon$ , ..., tutto come artificio di calcolo, tant'è che poi, dopo aver trovato la condizione di massima probabilità massimizzando la funzione così trovata<sup>(47)</sup>, passa al limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$ , Planck non esegue il massimo della sua  $W$ , che rappresenta semplicemente il numero delle complessioni ed in ciò stesso la probabilità di quello stato<sup>(48)</sup>, e, fatto ancora più importante, non fa alcun limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Questo è ciò che è evidente. Ma perché Planck, che era certamente cosciente di quanto ora detto, ha operato in quel modo ? I motivi sono molteplici. Provo a dirne qualcuno.

1) Operiamo il limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$  della (41). Si ha:

$$(43) \quad U = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} - 1} = kT$$

sostituiamo questa espressione nella (28) ed otteniamo:

$$f(v, T)dv = \frac{8v^2}{c^3} \cdot kT \cdot dv$$

che è la legge (31') di Rayleigh - Jeans. In definitiva questo passaggio al limite riporta Planck ad una formula che si è dimostrata non valida per piccole  $\lambda$  (ma ciò mostra che la relazione che ha trovato, anche se su strade del tutto differenti, in qualche modo

funziona). È quindi quel limite che non va fatto. È quindi per questo che l'aspetto qualificante della sua elaborazione è proprio l'aver ammesso  $\varepsilon \neq 0$ .

2) Planck non è in grado, e lo affermerà successivamente, di calcolarsi il numero dei casi possibili. È però convinto che, all'equilibrio e "tenendo conto solo del numero e non delle individualità degli elementi di energia che riceve ciascun oscillatore in ciascuna distribuzione considerata", la  $W$  che egli si calcola "è proprio la distribuzione più probabile perché tutte le altre prese insieme non corrisponderanno altro che ad un numero trascurabile di complessioni".<sup>(49)</sup>

Per ciò stesso:

3) Planck non esegue il massimo di una cosa che è già di per sé un massimo.

4) Vi è infine un motivo che non è mai stato discusso da nessuno ma che, a mio parere, ha una sua importanza anche se non 'misurabile' e 'dimostrabile'. Egli è persona riconosciuta e stimata in un certo ambiente scientifico anche per la sua posizione epistemologica. In una persona cauta, come egli ha sempre dimostrato di essere, il cambiamento di una posizione non coinvolge solo aspetti tecnici ma anche rapporti, relazioni. Planck ha il pudore di chi deve comunicare ai suoi vecchi 'alleati' che sta cambiando 'bando'.

Ma torniamo a questioni più discutibili in questo contesto. In particolare i punti 2 e 3 erano probabilmente presenti nella mente di Planck ma in modo non ben precisato. Egli infatti sfugge completamente al problema facendo finta che non esiste. Si può ancora dire una cosa che nel 1912 fu fatta balenare da Poincaré<sup>(50)</sup>. I metodi dell'analisi si applicano a funzioni continue ed aborriscono la discontinuità. Planck si trova di fronte ad un problema da lui schematizzato come interazione tra materia discontinua (gli oscillatori) e radiazione continua. Trattando il problema della radiazione in modo discontinuo, che fine fa l'uso delle equazioni differenziali che pure sono il fondamento dell'intera teoria di Maxwell ?

Quindi Planck non fa il limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$  per il motivo detto. Si ferma alla relazione precedente, la (41). La cosa deve essere giustificata e, con un cammino a marcia indietro, ciò vuol dire che quell' $\varepsilon$  non può tendere a zero. Nel far ciò si mette in una situazione inestricabile: da una parte la (41) rende conto dei risultati sperimentali, dall'altra la continuità della radiazione nelle equazioni di Maxwell che ha permesso di ricavare la (28) è messa in dubbio nella (41) che discende dalla (28). Inoltre c'è anche un problema di rapporti con i metodi di Boltzmann, con la definizione di probabilità, con il dubbio dell'applicabilità o meno dei metodi dell'analisi a quantità discrete (di fronte a tutto questo le certezze di Kuhn mi mettono a disagio e mi fanno umanamente comprendere tutto quanto deve aver sofferto Planck non tanto sul piano dell'elaborazione scientifica quanto su quello della propria situazione esistenziale). A parte ciò, credo comunque si possa intuire il travaglio attraverso cui dovette passare Planck e lo scetticismo se non l'avversione con cui venne accolta la sua elaborazione ed il suo risultato (fermo restando il riconoscimento dell'aderenza dell'elaborazione teorica con i dati sperimentali).

Certo che, nonostante quanto detto, la (42') forniva le altre leggi che erano state ricavate da Wien, da Rayleigh ma soprattutto le leggi dello spostamento di Wien e quella di Stefan - Boltzmann (le quali due ultime erano in buon accordo con i dati sperimentali), nei loro limiti di validità.

Iniziamo a verificarlo considerando la (42'). Lo sviluppo in serie dell'esponenziale, per grandi valori di  $\lambda$ , può essere approssimato nel modo seguente:

$$e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} \approx 1 + \frac{ch}{k\lambda T}.$$

Sostituendo questo valore nella (42) si ritrova subito la legge (31') di Rayleigh - Jeans.

Invece, per piccoli valori di  $\lambda$ , l'esponenziale che compare nella (42') risulta essere molto maggiore di 1, cosicché l'intero denominatore si può approssimare con il solo esponenziale. In questo modo si ritrova la legge (27) di Wien (basta porre  $b = 8\pi ch$  ed  $a = \frac{ch}{k}$ ). È quindi evidente che le formule di Wien e di Rayleigh - Jeans sono asintotiche, valide solo nei limiti accennati per le lunghezze d'onda.

Vediamo cosa accade per la legge dello spostamento. Chiamando, come già fatto, con  $\lambda_m$  il valore di  $\lambda$  in corrispondenza del quale la funzione di distribuzione presenta un massimo, dovrà risultare che la derivata rispetto a  $\lambda$  (calcolata per  $\lambda = \lambda_m$ ) della funzione (42') di Planck sia nulla:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} [f(\lambda, T)]_{\lambda=\lambda_m} = 0$$

Facendo la derivata indicata si ottiene una equazione trascendente:

$$\frac{\frac{ch}{k\lambda T}}{1 - e^{-\frac{ch}{k\lambda T}}} - 5 = 0$$

verificata<sup>(50)</sup> per:

$$\frac{ch}{k\lambda T} = q$$

essendo  $q$  una costante che è circa 5. In definitiva si ha:

$$\lambda_m T = \frac{hc}{kq} = \text{cost}$$

che è proprio la legge (24) dello spostamento di Wien.

Vediamo infine di ritrovare la legge (2) di Stefan - Boltzmann. Si tratta di calcolarsi, a partire dalla (42) di Planck, l'energia totale emessa dall'unità di superficie del corpo nero, cioè la densità  $E(v, T)$  di energia. Si ha:

$$E(v, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \int_0^\infty \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} dv = \frac{8\pi h}{c^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \cdot \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

avendo posto  $hv/kT = x$ . L'ultimo integrale<sup>(51)</sup> è piuttosto complesso<sup>(52)</sup> e fornisce come risultato  $\pi^4/90$ <sup>(53)</sup>. Sostituendo tale valore nella relazione precedente si ritrova la relazione (2) di Stefan - Boltzmann.

È allora evidente che la (42) è una formula di enorme potenza esplicativa. Tutte le leggi che in qualche modo ruotavano intorno al corpo nero (e non solo) sono da essa comprese e spiegate. Inoltre essa comprende in sé anche altre questioni affrontate e risolte dalla teoria cinetica. Ad esempio, se nella (41') facciamo tendere a zero  $\epsilon$ , si trova  $kT$  come risultato. E questa è proprio l'energia posseduta da un oscillatore armonico [vedi la (43)].<sup>(53)</sup>

Sembra in definitiva chiaro che la grande novità introdotta da Planck è che  $\epsilon$  è piccola ed ha un valore non infinitesimo ma determinato da  $h$ . Ed  $h$  è una **azione**, un'energia per un tempo (o una quantità di moto per un cammino percorso), una costante che, poiché discende da una legge di irraggiamento totalmente indipendente da un determinato modello di corpo nero, deve avere le caratteristiche di costante universale.

Planck, grande conoscitore dei principi fondamentali della fisica, sapeva che il calcolo delle variazioni e quanto sviluppato circa il principio di minima azione (Maupertuis, poi Lagrange e quindi Hamilton) giucavano un ruolo importante nella fisica teorica. Anche lì, comunque, l'azione sembrava avere un significato poco chiaro

tanto è vero che, nella storia, i fisici hanno sempre evitato di introdurla sistematicamente nelle loro elaborazioni, neppure dopo che Helmholtz ne ebbe trattato diffusamente. Questa azione considerata nei processi naturali doveva risultare minima, viceversa doveva crescere fino ad un massimo in tutti gli altri processi. Inoltre non godeva di alcuna proprietà di invarianza o conservazione. Ora, questo concetto poco chiaro, rientrava nella fisica e determinava il "volume (grande abbastanza per contenere svariate molecole) degli elementi di energia"  $\varepsilon = h\nu$ . E Planck era cosciente di tutto ciò. Se da una parte in una lettera ad Ehrenfest del 1905 cercava paralleli tra i quanti di elettricità (gli elettroni da poco scoperti) ed i quanti di azione  $h$ , visto che  $h$ , così sosteneva Planck, "ha le stesse dimensioni ed anche lo stesso ordine di grandezza di  $e^2/c^{(54)}$ ", dall'altra sosteneva che "il problema più difficile era di dare un significato fisico a questa strana costante".<sup>(55)</sup> E le cose stavano così: "o il quanto d'azione era una grandezza fittizia, ed allora tutta la deduzione della legge di irradiazione era illusoria e non rappresentava altro che un giochetto di formule senza contenuto; oppure la deduzione della legge di irradiazione poggiava su di un reale pensiero fisico, ed allora il quanto d'azione doveva avere un'importanza fondamentale in fisica".<sup>(56)</sup>

### 2.3 - IL PUNTO DELLA SITUAZIONE

Nel Congresso Solvay tenutosi a Bruxelles sul finire del 1911, si riunirono i più eminenti scienziati dell'epoca per discutere, tra l'altro, dell'ipotesi dei **quanti d'energia**.<sup>(57)</sup>

Fino a quel momento vi erano state moltissime polemiche sul modo con cui era stata ricavata la (42) e, piano piano, quando se ne cominciò a capire la portata, gli interessi andavano a concentrarsi su quel **quanto** che andava a sconvolgere il già agitato mondo della fisica e l'immacolato mondo del continuo.

Per la verità, proprio a partire dal 1900, sempre minore era il numero dei fisici che si dedicava al problema del corpo nero. Molti altri campi della fisica si andavano aprendo a seguito delle nuove scoperte di fine secolo: i raggi X, l'elettrone, la radioattività. In ogni caso, eminenti ricercatori capivano che quel problema non era del tutto risolto e su di esso appuntavano il loro interesse e le loro ricerche. Lo stesso Planck, come già accennato, ritornò sul modo di ricavare la (42) nel 1901. Il lavoro era più ricco di particolari ma restavano insoluti i problemi principali: il fattore di normalizzazione nella determinazione della probabilità e la massimizzazione che si sarebbe dovuta eseguire. Lo stesso Wien (1900) aveva già osservato che l'espressione che Planck forniva (quella dell'ottobre) per l'entropia aveva un senso solo se si prendeva in considerazione più di un solo oscillatore. E d'altra parte, da un lato Planck parlava di oscillatori indipendenti, dall'altra ciascuno di essi doveva avere la stessa energia.

Fino al 1906, quando apparve il libro di Planck **La teoria della radiazione termica** nella sua prima edizione, egli non tornò più sull'argomento. Alcune questioni rilevanti furono discusse da Rayleigh e Jeans in un dibattito epistolare su **Nature** che si concluse poi con la legge asintotica di Rayleigh - Jeans del 1905. Lo stesso Jeans scrisse una ulteriore memoria nel 1909 senza però aggiungere considerazioni di rilievo. Fu Lorentz che, dopo un intervento significativo del 1903, nel 1910 ricavò 'alla maniera di Boltzmann' la formula di Planck e ciò fu importante per l'ulteriore modo in cui lo stesso Planck ricavò successivamente la sua legge (nella seconda edizione del suo libro citato che uscì nel 1913). Questo per sommi capi lo stato delle cose al 1911<sup>(58)</sup>, quando si apre il Congresso Solvay con la relazione di Planck.<sup>(59)</sup>

Egli inizia con ampi riconoscimenti alla fisica classica pur ammettendo che essa sembra essere in contrasto con alcuni fenomeni come il principio di relatività di Lorentz - Einstein e l'irraggiamento del corpo nero. Relativamente a questo secondo fenomeno è la concezione dinamica della temperatura che deve essere modificata, dovendo essa essere posta in relazione con l'energia mediante considerazioni probabilistiche. "La probabilità di avere un valore determinato di una grandezza continuamente variabile si ottiene quando è possibile definire dei domini elementari indipendenti che abbiano la stessa probabilità". Planck individua questi domini nel porre uguale ad  $h$  la quantità che, discendendo dalle equazioni di Hamilton, Liouville ha mostrato essere un invariante:

$$(44) \quad \iint dq \cdot dp = h$$

dove  $q$  e  $p$  rappresentano rispettivamente le coordinate e gli impulsi generalizzati di un dato sistema.

Sarebbe ora possibile non interrogarsi più sul significato fisico di  $h$  come fatto da Larmor e Debye. Ma Planck dice di volere ricercare un tale significato fisico. Il problema è di capire dove  $h$  entri in gioco: se nella propagazione della radiazione, come hanno ipotizzato Einstein, Stark e J.J. Thomson, cosa alla quale non crede perché in contrasto con le equazioni di Maxwell; se nel solo caso di emissione ed assorbimento di radiazione nella cui eventualità deve valere la (37) e quindi la (42). Svariate, differenti elaborazioni (Planck 1900, Einstein 1907, Lorentz 1910<sup>(60)</sup>, Nerst 1911) portano alla (37) e (42) ed all'ammissione che l'energia di un oscillatore è sempre un multiplo intero di  $\varepsilon = h\nu$ . Ma, nonostante il successo apparente di una tale ultima eventualità, anche qui la teoria non può essere considerata in alcun modo soddisfacente: si tratta di un ibrido in cui si mescolano relazioni, come la (28), ricavate con l'elettrodinamica del continuo di Maxwell ed equazioni, come la (41), dedotte mediante l'ipotesi del discontinuo dei quanti. Data questa difficoltà Planck ritorna parzialmente al continuo ammettendo che il fenomeno di assorbimento della radiazione deve avvenire con continuità. I quanti dovranno essere mantenuti solo per l'emissione. Conseguenza di ciò è che l'energia media di un oscillatore non è più data dalla (41) ma da una relazione che egli presenta senza spiegazioni:

$$(45) \quad U = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

che, a bassissime temperature, diventa:

$$(46) \quad U = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{1}{2}^{(61)}$$

In definitiva, conclude Planck, "la soluzione del problema posto non può essere ottenuta altrimenti che mediante l'introduzione di una ipotesi completamente nuova ed in contraddizione diretta con le concezioni che fino ad ora sono state ammesse".

A questa relazione di Planck seguirono svariati interventi, alcuni dei quali meritano attenzione. Einstein appunta la sua critica su quella probabilità  $W$  che non ha significato fisico e sull'impossibilità di riconoscere come equiprobabili due diverse complessioni. Lorentz invece ipotizza scenari che solo due anni dopo saranno aperti da Bohr; egli dice: "il fatto che l'elemento di energia sia proporzionale alla frequenza potrebbe richiedere nuove ipotesi ... sulla struttura dell'atomo". Sommerfeld manifesta un atteggiamento di tipo neopositivista dicendo di credere che si debba considerare l'ipotesi dei quanti nell'irraggiamento allo stesso modo dei quanti di luce di Einstein, più come una forma di spiegazione che come una realtà fisica. Nerst infine coglie tutta la potenzialità delle (45) e (46) e chiede a Planck se le sue nuove ipotesi renderebbero

ancora necessario il moto degli atomi allo zero assoluto. Planck risponde che, poiché l'energia viene emessa per quanti e poiché allo zero assoluto vi è una sola frazione di quanto, è impossibile che essa venga ceduta.<sup>(62)</sup>

È fin troppo chiaro che questo Congresso segnò lo spartiacque tra due epoche, tra due modi di pensare e tra due concezioni, e non solo nell'ambito della fisica. Da una parte si individuano chiaramente alcuni fatti scientifici: la crisi della spiegazione classica, anche se difficile da digerire era lì presente poiché tutti i tentativi di salvare il salvabile erano naufragati. Erano sempre più i fenomeni che sembravano avere una qualche spiegazione nell'ambito dei quanti. Al momento i quanti di luce di Einstein (1905) ed il primo approccio al calore specifico dei solidi di Einstein (1907) rendevano conto di fatti sperimentalni che non si era riusciti in alcun modo a ricondurre ad una spiegazione classica. Inoltre, proprio in sede congressuale, si va evidenziando il potere esplicativo della nuova teoria sia per ciò che concerne il problema dell' irraggiungibilità dello zero assoluto sia per la necessità che si pone di fornire modelli atomici consistenti. Proprio in quell'anno (1911) Bohr, nella sua tesi di laurea, si dichiara insoddisfatto dell'elettrodinamica di Maxwell che di per sé non avrebbe potuto rendere conto di questioni relative alla struttura atomica. E, ancora Bohr (1913), utilizzerà i quanti per introdurre un modello atomico che, ulteriormente quantizzato da Sommerfeld, riuscirà a rendere conto dei fenomeni di spettroscopia che, fino ad allora e da più di 50 anni, risultavano incomprensibili e rappresentati solo dalla formula empirica di Balmer (1885). E tutto ciò, appunto, da una parte. D'altra parte, invece, questo Congresso adombra il dibattito sulla fisica dei quanti cheemergerà clamorosamente nel Congresso Solvay di Copenaghen (1928). Si iniziano ad individuare le due posizioni che saranno poi dei due schieramenti. Chi, come Planck, Einstein e Lorentz, tenta di trovare un significato fisico a ciò che si studia ed elabora e chi, come Sommerfeld, bada ai risultati e non si preoccupa troppo di questioni epistemologiche soprattutto quando la macchina funziona ed è efficiente.

#### 2.4 - LA TEORIA DI PLANCK NELLA SUA FORMULAZIONE DEFINITIVA

Nel 1912, appena un anno dopo il Congresso Solvay, Planck dà alle stampe la seconda edizione della sua **Teoria della radiazione termica**<sup>(63)</sup> nella quale riprende con ampiezza, completezza ed in modo dettagliato l'intero problema del corpo nero. Planck è molto scrupoloso, la sua trattazione non lascia scoperto nessun punto sul quale si erano appuntate e si potevano appuntare critiche. Ricostruisce sia il cammino che dall'elettrodinamica porta alla teoria dell'emissione e dell'assorbimento degli oscillatori hertziani; sia il percorso statistico combinatorio di Boltzmann fino alla relazione che lega entropia e probabilità (nella formulazione che lo stesso Boltzmann aveva fornito nel 1896 per ricavare il suo teorema H); sia tutti gli sviluppi che erano conseguenti al problema del corpo nero. Egli fonde i risultati dell'elettrodinamica con quelli della termodinamica, mostrando la consistenza degli uni con gli altri nella spiegazione del problema del corpo nero che non può avvenire senza l'introduzione dell'ipotesi dei quanti. Nelle sue elaborazioni è ora presente una conoscenza approfondita dei lavori di meccanica e termodinamica statistica di Gibbs (1902) ed anche una qualche consapevolezza dell'inaccettabilità di certe asimmetrie nell'ambito della fisica (continuità - discontinuità), così come aveva fatto con chiarezza ed in modo proficuo Einstein nei suoi lavori sull'effetto fotoelettrico e sull'elettrodinamica dei corpi in movimento.

Seguirò diffusamente i suoi ragionamenti fino ad arrivare alla funzione di distribuzione che Planck ci fornisce. Il discorso parte apparentemente da lontano.

#### 2.4.1 - LEGGI E DEFINIZIONI FONDAMENTALI. L'IPOTESI DEI QUANTI

In termodinamica si utilizzano spesso valori medi; questa operazione sembra non avere significato in elettrodinamica. E' questa una difficoltà per superare la quale è necessario aggiungere ipotesi supplementari alle condizioni al contorno in modo che le equazioni dell'elettrodinamica forniscano soluzioni che siano in accordo con i dati sperimentali e con i ben collaudati principi della termodinamica. In elettrodinamica sarà necessaria un'ipotesi simile a quella del "caos molecolare" che si utilizza in meccanica; un'ipotesi che chiamerò della "radiazione naturale" intendendo con ciò che una radiazione dovrà essere pensata come composta da numerose parziali e differenti vibrazioni descrivibili mediante valori medi. Questa ipotesi deve prevedere che un'onda macroscopica sia costituita microscopicamente da un'enorme quantità di piccole vibrazioni di differenti periodi propagantisì indipendentemente in ogni direzione dello spazio. In questo modo è possibile introdurre l'entropia di uno stato meccanico o elettrodinamico attraverso il concetto di probabilità (lo stato più probabile è quello più disordinato): l'entropia di un sistema fisico in un determinato stato dipende solo dalla probabilità di tale stato in accordo con la relazione di Boltzmann che lega entropia e probabilità:

$$S = k \log W + \text{cost}$$

(con  $k$  costante universale) che può essere semplificata considerando la costante d'integrazione come costante moltiplicativa di  $W$  (vedremo più oltre il senso profondo di una tale semplificazione):

$$S = k \log W. \quad [164]$$

E' importante comunque sottolineare che la [164] differisce dalla relazione di Boltzmann per due aspetti importanti:

1) l'equazione di Boltzmann non ha la costante moltiplicativa  $k$  poiché egli usa, nei suoi calcoli, "grammo-molecole" e non "numero di molecole";

2) Boltzmann mantiene la costante di integrazione che rende indeterminato il valore dell'entropia e quindi della probabilità  $W$ .

Noi assegneremo invece un valore definito ed assoluto all'entropia  $S$  ed in tal modo anche la probabilità risulterà univocamente determinata. E questo è un punto essenziale che renderà necessaria l'ipotesi dei quanti. E' comunque necessario distinguere tra probabilità matematica (numero dei casi favorevoli diviso numero dei casi possibili) e probabilità termodinamica (numero dei casi favorevoli).

Il problema più importante da risolvere è ora quello di trovare la più generale e precisa definizione di  $W$ .

Iniziamo con il considerare un gas costituito da un numero molto grande  $N$  di molecole in un dato volume  $V$ . Dovremo pensare queste molecole in posizioni non perfettamente determinate all'interno di una data estensione di volume e ciò si potrà fare solo pensando l'intero volume  $V$  come suddiviso in tanti piccoli ma finiti elementi di spazio  $G$ , ciascuno contenente un dato numero di molecole. Ognuna di queste

situazioni definisce una data distribuzione macroscopica nello spazio in accordo con l'ipotesi del "caos molecolare". Denotando gli elementi di spazio con 1,2,3,...e, per ogni data distribuzione macroscopica, il numero delle molecole in tali elementi con  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ , ..., allora ogni insieme  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,...definirà una distribuzione macroscopica nello spazio. Naturalmente risulterà:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N \quad [165]$$

Cioè:

$$\sum N_i = N$$

e, se definiamo:

$$\frac{N_1}{N} = w_1; \quad \frac{N_2}{N} = w_2; \quad \dots \quad [166]$$

si avrà:

$$w_1 + w_2 + w_3 + \dots = 1 \quad [167]$$

cioè:

$$\sum w_i = 1 \quad \sum w_i = 1$$

dove le  $w_i$  sono le densità di distribuzione delle molecole.

Poiché una data distribuzione macroscopica può essere realizzata in moltissimi modi microscopici (o "complessioni"), il numero di tutte le complessioni ci fornirà la probabilità termodinamica  $W$  che sarà quindi data dalle permutazioni con ripetizione delle  $N$  molecole nei  $G$  elementi di spazio:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad [170]$$

Ed essendo  $N$  molto grande si può applicare la formula di Stirling<sup>(41)</sup> per cui<sup>(63)</sup>:

$$W = \left( \frac{N}{N_1} \right)^{N_1} \left( \frac{N}{N_2} \right)^{N_2} \left( \frac{N}{N_3} \right)^{N_3} \dots \quad [172]$$

Più in generale non si dovrà considerare lo spazio euclideo contenente le  $N$  molecole ma lo **spazio delle fasi**, lo spazio cioè delle posizioni e degli impulsi delle date molecole.

Partendo dalla [164] e tenendo conto della [166] si trova:

$$S = k \log \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = -k \sum w_i \log w_i \quad [173]$$

dove la somma va estesa a tutti gli elementi dello spazio delle fasi ed  $S$  va considerata positiva.

Resta da determinare la grandezza degli elementi  $G$  dello spazio delle fasi. E qui nasce la sostanziale differenza con la teoria di Boltzmann: per noi questa grandezza è una quantità definita e finita alla base della teoria dei quanti. Se le  $q_i$  sono le coordinate generalizzate e le  $p_i$  i corrispondenti impulsi che determinano lo stato macroscopico di una certa molecola, classicamente gli elementi di regione di probabilità sono infinitesimi e cioè:

$$dq_i dp_i \quad [174]$$

mentre nell'ipotesi dei quanti questi elementi hanno un valore determinato e finito dato da:

$$G = \iint dq_i dp_i \quad [175]$$

## 2.4.2 - OSCILLATORE IDEALE

Dalle molecole occorre passare alla radiazione ed iniziare con il capire i meccanismi di emissione ed assorbimento.

Il più semplice sistema di emissione ed assorbimento è costituito da un gran numero N di oscillatori armonici stazionari simili e considerati con un solo grado di libertà. Lo stato di un tale oscillatore è completamente determinato dalla sua quantità di moto  $f(t)$  e dalla sua derivata rispetto al tempo  $df(t)/dt$ . L'energia di un tale oscillatore sarà:

$$U = 1/2 \cdot kf^2 + 1/2 \cdot L \cdot \frac{df(t)}{dt} \quad [205]$$

dove K ed L sono due costanti che dipendono dalla natura dell'oscillatore. Nello stato stazionario risulterà  $U = \text{cost}$  e quindi:

$$dU = kf df + L \frac{df}{dt} d\left(\frac{df}{dt}\right) = kf + L \frac{d^2f}{dt^2} = 0 \quad [206]$$

che è un'equazione differenziale del 2° ordine che ammette come integrale generale la:  $f = C \cos(2\pi vt - \theta)$  [207]

dove C e  $\theta$  sono due costanti d'integrazione e v v la frequenza dell'oscillatore data da:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{L}} \quad [208]$$

Supponiamo ora che gli oscillatori siano eccitati da radiazione termica. Si passerà dallo stato stazionario ad uno in cui gli oscillatori assorbiranno ed emetteranno energia. Anche qui, in analogia con quanto già fatto nel caso delle molecole, disponiamo di  $N_1, N_2, N_3, \dots$  oscillatori disposti negli elementi di regione 1, 2, 3, ... dello "spazio delle fasi". Questo spazio sarà, questa volta, delle quantità di moto f e delle loro velocità di variazione:

$$\psi = L \frac{df}{dt} \quad [209]$$

che hanno le dimensioni di un impulso.

In accordo con l'ipotesi dei quanti, le dimensioni delle celle dello spazio delle fasi saranno date da:

$$\iint df d\psi = h \quad [210]$$

con h che assume sempre lo stesso valore per tutti gli elementi di regione e che può essere chiamata "elemento d'azione". Anche ora dovremo considerare le w ma, contrariamente al caso di un gas, esse dovranno essere definite e finite con la conseguenza che non si potrà più sommare mediante integrali. Riguardo poi alla forma degli elementi di regione, essa sarà determinata solo dalle ampiezze (e non dalle fasi) delle vibrazioni e ciò vuol dire che nel piano  $f, \psi$  queste regioni sono delimitate dalle curve a  $C = \text{cost}$ , cioè da ellissi di equazione:

$$\frac{f^2}{C^2} + \frac{\psi^2}{(2\pi v LC)^2} = 1^{(64)} \quad [211]$$

con semiassi:

$$a = C \quad \text{e} \quad b = 2\pi v LC \quad [212]$$

e che saranno delimitate da valori crescenti di C (Fig. 7):

$$0, C_1, C_2, \dots, C_{n-1}, C_n. \quad [213]$$

Fig. 7

Il primo elemento di regione andrà da  $C = 0$  a  $C = C_1$ , mentre l'ennesimo da  $C = C_{n-1}$  a  $C_n$ . Tutti questi elementi hanno la stessa area  $h$  che si trova per differenza tra l'ellisse maggiore e quella immediatamente più piccola, di modo che:

$$h = (a_n b_n - a_{n-1} b_{n-1}) \pi$$

oppure, sostituendo le [212]:

$$h = (C_n^2 - C_{n-1}^2) 2\pi^2 v L$$

Essendo poi  $C_0 = 0$ , si ha:

$$C_n = nh/(2\pi^2 v L) \quad [214]$$

Quindi abbiamo: le densità di distribuzione  $w_i$  degli oscillatori nei diversi elementi di regione e sappiamo che in ognuno di essi la distribuzione degli oscillatori è uniforme per la legge del caos elementare. Questi dati sono sufficienti per calcolarci l'entropia  $S$  e l'energia  $E$  del sistema utilizzando anche le [173] e [205].

Disponiamo di  $N$  oscillatori con energia totale  $E$  data da:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots \quad [215]$$

cioè:

$$\sum E_i = E.$$

Nella ennesima regione vi sono  $N_n$  oscillatori con energia totale  $E_n$  e ciascuno con energia  $U$ . Poiché l'area di ogni regione è  $h$ , il numero di oscillatori per unità di area sarà  $N_n/h$  mentre il numero di oscillatori per elemento di area sarà  $(N_n/h) df d\psi$ . Si avrà:

$$E_n = \frac{N_n}{h} \iint U df d\psi.$$

Integrando e osservando che:

$$U = \frac{1}{2} k C^2 \quad [65] \quad [217]$$

si ottiene:

$$E_n = N_n w_n \left( n - \frac{1}{2} \right) h v \quad [218]$$

e ciò vuol dire che l'energia media di un oscillatore nell'ennesima regione è  $(n - 1/2)hv$ . In accordo con la [215], l'energia totale  $E$  degli  $n$  oscillatori è:

$$E = N_h v \sum_1^\infty \left( n - \frac{1}{2} \right) w_n \quad [219]$$

Resta da trovare l'entropia  $S$ , nell'ipotesi che gli oscillatori siano in equilibrio termodinamico. In questo caso l'entropia dovrà assumere un valore massimo condizionato dalla [167] e dalla [219]. Per fare questo conto partiamo dalla [173] e facciamone il massimo condizionato con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Si trova:

$$w_n = \alpha \gamma^n \quad [220]$$

dove  $\alpha$  e  $\gamma$  valgono rispettivamente:

$$\alpha = \frac{2Nh\nu}{2E - Nh\nu}; \quad \gamma = \frac{2E - Nh\nu}{2E + Nh\nu} \quad [221]$$

Abbiamo ora in mano tutte le carte per il calcolo di S. Si parte dalla [179] nella quale si sostituisce la [220] e quindi le [221]:

$$S = -Nk \sum w_n \log w_n = Nk \left[ \left( \frac{E}{Nh\nu} + \frac{1}{2} \right) \log \left( \frac{E}{Nh\nu} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2} \right) \log \left( \frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad [222]$$

Trovata l'entropia e la sua relazione con l'energia si può, mediante il 2° principio ( $dS = dE/T$  da cui  $dS/dE = 1/T$ ) e differenziando la [222] trovare la dipendenza dell'energia dalla temperatura. Si trova:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE} &= \frac{k}{h\nu} \log \frac{\frac{E}{Nh\nu} + \frac{1}{2}}{\frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2}} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \\ E &= Nh\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \end{aligned} \quad [223]$$

E da qui si vede subito che, allo zero assoluto, l'energia non si annulla ma vale  $Nh\nu/2$ .

#### 2.4.3 – CALCOLO DIRETTO DELL'ENTROPIA NEL CASO DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Vogliamo ora calcolarci l'entropia del sistema degli oscillatori attraverso il calcolo combinatorio e delle probabilità.

Abbiamo già visto che l'entropia è legata alla probabilità mediante la [164]. Nello stato di equilibrio termodinamico sia S che W devono assumere valori massimi:

$$S_m = k \log W_m \quad [229]$$

La variazione di entropia varrà:

$$\Delta S = S_m - S = k (\log W_m - \log W) \quad \text{da cui: } \Rightarrow \frac{W_m}{W} = e^{\frac{S_m - S}{k}}$$

Ora, fatto di notevole importanza, "quando la deviazione dall'equilibrio termodinamico è notevole,  $(S_m - S)/k$  è un numero molto grande. Conseguentemente  $W_m$  non è solo grande ma più grande di vari ordini di grandezza rispetto a W e ciò vuol dire: la probabilità termodinamica dello stato di equilibrio è enormemente più grande rispetto alla probabilità termodinamica di ogni altro stato che, con il passare del tempo, si discosta dallo stato di equilibrio". Ciò vuol dire ancora che il calcolo di  $W_m$  si può sostituire con il calcolo del numero totale di complessioni, risultando questo numero praticamente lo stesso del numero di complessioni relative all'equilibrio. Possiamo quindi operare il calcolo sapendo che l'energia totale è E, che  $N_n = Nw_m$  (vedi la [218]) e che  $W_m$  è il numero totale di complessioni cui corrisponde una energia E. Partendo dalla [219] si trova:

$$E = h\nu \sum_1^\infty \left( n - \frac{1}{2} \right) N_n \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{h\nu} - \frac{N}{2} = \sum_1^\infty (n - 1) N_n$$

che si può anche scrivere:

$$0 \cdot N_1 + 1 \cdot N_2 + 2 \cdot N_3 + \dots + (n - 1)N_n + \dots = \frac{E}{hv} - \frac{N}{2} = P \quad [231]$$

dove  $P$  è un intero positivo molto grande.

Il numero di tutte le possibili complessioni  $W_m = W$  è uguale al numero di combinazioni con ripetizione di  $N$  elementi  $P$  a  $P$  dato dalla penultima delle (37) che, tenuto conto che  $P$  ed  $N$  sono molto grandi, si può scrivere:

$$W \approx \frac{(N+P)!}{N!P!} \quad [232]$$

l'ultima uguaglianza essendo stata scritta tenendo conto che  $N$  e  $P$  sono grandi numeri. La [229] diventa allora:

$$S = k \log \frac{(N+P)!}{N!P!} = kN \left\{ \left( \frac{P}{N} + 1 \right) \log \left( \frac{P}{N} + 1 \right) - \frac{P}{N} \log \frac{P}{N} \right\}$$

L'ultimo passaggio essendo stato scritto utilizzando la formula di Stirling. Sostituendo ora a  $P$  la [231] si trova la [222] e questo mostra la correttezza del metodo impiegato.

#### 2.4.4 – LA LEGGE DI EMISSIONE PER UN OSCILLATORE IDEALE L'IPOTESI DEI QUANTI

Il problema del corpo nero è un problema di interazione tra radiazione e materia. Nella situazione di equilibrio la temperatura della radiazione deve essere la stessa di quella degli oscillatori (la materia) poiché se non vi fosse questo “scambio”, si avrebbe a che fare con un fenomeno di radiazione propagantesi, fenomeno reversibile, in netto contrasto con il 2° principio. Si può quindi studiare il corpo nero attraverso gli scambi tra radiazione ed oscillatori, ma l'elettrodinamica classica fornisce dati in contrasto con il 2° principio. Questa elettrodinamica, infatti, prevede che degli oscillatori identici in equilibrio dovrebbero tutti possedere la stessa energia  $E$  di vibrazione; il 2° principio prevede invece l'esistenza di densità di distribuzione  $w_i$  dell'energia nello stato stazionario.

Il quanto d'azione è l'elemento che fornisce allo stato stazionario degli oscillatori le stesse  $w_i$  precedentemente calcolate.

Se disponiamo di un oscillatore che vibra sotto l'azione di un campo elettrico esterno (per semplicità, agente lungo l'asse  $z$ ), la sua energia  $U$  non sarà costante ma l'equazione che la fornisce [206] dovrà essere sostituita da una che tenga conto dell'energia del campo:

$$\frac{dU}{dt} = kf + L \frac{d^2f}{dt^2} = E_z \quad [233]$$

e ciò vuol dire che l'oscillatore assorbirà l'energia:

$$E_z \cdot f \cdot dt \quad [234]$$

Ma un oscillatore che assorbe energia in uno stato stazionario deve anche riemetterla ed il meccanismo prevede che, mentre l'assorbimento avviene in modo continuo, l'emissione avviene solo a determinati istanti, quando l'oscillatore ha accumulato un'energia multiplo intero di  $\epsilon = hv$ .

Si tratta ora di stabilire se l'emissione avvenga o meno e si può certamente affermare che il rapporto tra la probabilità di non emissione con quella di emissione è proporzionale all'intensità  $I$  della vibrazione che eccita l'oscillatore, data da:

$$I = E_z^2 \quad [158]$$

Vedremo più oltre il valore della costante di proporzionalità così come vedremo che l'ipotesi dei quanti è solo un'ipotesi: sarà lo studio delle implicazioni ed il confronto con l'esperienza che stabilirà la sua plausibilità.

#### 2.4.5 – L'ASSORBIMENTO DELL'ENERGIA

Per quel che riguarda l'assorbimento si calcola che nel tempo tra due successive emissioni, l'energia  $U$  di un oscillatore aumenta uniformemente con il tempo in accordo con la legge:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{4L} = a \quad [249]$$

Quindi, per l'energia assorbita dagli  $N$  oscillatori nel tempo  $dt$ , si ha:

$$N \cdot \frac{I}{4L} dt = Nadt. \quad [250]$$

#### 2.4.6 – L'EMISSIONE DELL'ENERGIA. STATO STAZIONARIO

Per quel che riguarda l'emissione, invece, un dato oscillatore può essere rappresentato nel piano  $U, t$  dalla seguente relazione e relativa rappresentazione grafica:

$$U = \rho + n\epsilon \quad (\text{con } \rho < \epsilon) \quad [251]$$

dove  $\rho = \rho(t)$ ,  $n\epsilon = \text{cost}$ ,  $\rho$  variabile con continuità tra 0 ed  $\epsilon$ , e

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d\rho}{dt} = a \quad [252]$$

Fig. 8

rappresenta la velocità di emissione e le rette oblique l'aumento continuo ed uniforme di energia da parte dell'oscillatore. L'emissione può aver luogo solo quando  $n\epsilon = \text{cost}$ . “Degli  $N$  oscillatori irradiati il numero di quelli la cui energia al tempo  $t$  è compresa tra  $U = \rho + n\epsilon$  ed  $U + dU = \rho + d\rho + n\epsilon$  è dato da:

$$N \cdot R_{n,\rho} \cdot d\rho \quad [253]$$

con  $R$  che dipende da  $n$  e  $\rho$ .

Dopo un tempo  $dt = d\rho/a$  tutti gli oscillatori avranno aumentato la loro energia di  $d\rho$  e quindi saranno usciti dall'intervallo di energia considerato. D'altra parte, nello stesso tempo  $dt$ , tutti gli oscillatori che avevano energia compresa tra  $U = \rho - d\rho + n\epsilon$  ed  $U = \rho + n\epsilon$  saranno entrati in questo intervallo. Il numero di questi oscillatori sarà:

$$N \cdot R_{n,\rho-d\rho} d\rho \quad [254]$$

e questa espressione fornisce il numero degli oscillatori che al tempo  $t + dt$  si trovano nell'intervallo di energia considerato. Ora, poiché il nostro sistema è in equilibrio statistico, la distribuzione di energia deve essere indipendente dal tempo e cioè:

$$R_{n,\rho-d\rho} = R_{n,\rho} = R_n \quad [255]$$

così che  $R_n$  non dipende da  $\rho$ .

Quanto detto deve essere modificato per  $\rho = 0$ . In tal caso, di un numero  $N = R_{n-1}d\rho$  di oscillatori la cui energia era compresa tra  $n\varepsilon$  ed  $n\varepsilon - d\rho$ , durante il tempo  $dt = d\rho/a$ , qualcuno entrerà nell'intervallo di energia considerato (tra  $U = n\varepsilon$  ed  $U + dU = n\varepsilon + d\rho$ ) ma non tutti, poiché ciascun oscillatore potrebbe emettere tutta la sua energia nel passare attraverso il valore critico  $U = n\varepsilon$ .

Se denotiamo con  $\eta$  la probabilità di emissione ( $\eta < 1$ ), il numero di oscillatori che passerà attraverso il valore critico senza emettere sarà:

$$NR_{n-1}(1-\eta)d\rho \quad [256]$$

ed uguagliando la [253] e la [256] si ha:

$$R_n = R_{n-1}(1-\eta)$$

e poiché:

$$R_{n-1} = R_{n-2}(1-\eta)$$

si ha:

$$R_n = R_{n-2}(1-\eta)(1-\eta)$$

e così via fino a:

$$R_n = R_0(1-\eta)^n \quad [257]$$

Per calcolare  $R_0$  ripetiamo il procedimento nel caso  $n = 0$  e  $\rho = 0$ . Ora l'intervallo di energia si estenderà tra  $U = 0$  e  $dU = d\rho$ . Nel tempo  $dt = d\rho/a$  entreranno nel dato intervallo di energia tutti gli oscillatori che avranno emesso durante questo tempo, cioè tutti quelli che al tempo  $t$  avevano energie comprese tra  $\varepsilon - d\rho$  ed  $\varepsilon$ , tra  $2\varepsilon - d\rho$  e  $2\varepsilon$ , ... Il numero di questi oscillatori è, rispettivamente:

$$NR_0d\rho, NR_1d\rho, NR_2d\rho, \dots$$

quindi la loro somma, moltiplicata per  $\eta$ , fornisce il cercato numero di oscillatori che emetteranno:

$$N\eta(R_0 + R_1 + R_2 + \dots)d\rho$$

e questo numero è uguale a quello degli oscillatori nell'intervallo di energia tra  $U = 0$  e  $U = d\rho$  al tempo  $t + dt$ , che è  $NR_0d\rho$ .

Si ha allora, uguagliando e semplificando:

$$R_0 = \eta(R_0 + R_1 + R_2 + \dots) = \eta \sum R_n \quad [259]$$

Ora, in accordo con la [253], il numero di tutti gli oscillatori si ottiene integrando rispetto a  $\rho$  da 0 a  $\varepsilon$  e poi sommando, rispetto ad  $N$ , da 0 a  $\infty$ . Si ha cioè:

$$N = N \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\varepsilon} R_{n,\rho} d\rho = N \sum_{n=0}^{\infty} R_n \varepsilon \quad [260]$$

ed è quindi evidente che:

$$\sum R_n = \frac{1}{\varepsilon} \quad [261]$$

E dalle [259] e [261] segue:

$$R_0 = \frac{\eta}{\varepsilon} \quad [262]$$

Mentre dalla [257] si ha:

$$R_n = \frac{\eta}{\varepsilon} (1 - \eta)^n \quad [262]$$

L'energia totale emessa nel tempo  $dt = d\rho/a$  è fornita dalla [258] nell'ipotesi che ogni oscillatore che emette dissiphi tutta la sua energia di vibrazione:

$$N\eta[R_0\varepsilon + R_1\cdot2\varepsilon + R_2\cdot3\varepsilon + \dots] d\rho = Nadt.$$

Questa energia emessa è la stessa di quella assorbita da tutti gli oscillatori nello stesso tempo (vedi la [250]) poiché la situazione è di equilibrio statistico. Consideriamo ora l'energia media  $U$  di un oscillatore. Essa è evidentemente data da (si ricordi la [251]):

$$UN = N \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\varepsilon} (n\varepsilon + \rho) R_n d\rho \quad [263]$$

(il numero degli oscillatori per l'energia media di un oscillatore fornisce l'energia media del sistema degli oscillatori). Da questa relazione, sostituendo ad  $R_n$  il valore dato dalla [262], si trova:

$$U = \left( \frac{1}{\eta} - \frac{1}{2} \right) h\nu \quad [264]$$

Poiché  $\eta < 1$ ,  $U$  varia tra  $h\nu/2$  ed  $\infty$ . Quindi  $U$  non può essere minore di  $h\nu/2$ .

Abbiamo già detto che il rapporto tra la probabilità di non emissione e quella di emissione è proporzionale all'intensità  $I$  della vibrazione che eccita l'oscillatore:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = g \cdot I \quad [265]$$

"e la costante  $g$  di proporzionalità dovrà essere determinata in modo che per energie di vibrazione molto grandi si ritrovino le formule classiche."

Ora, d'accordo con la [264],  $\eta$  diventa piccola per grandi  $U$  ed in queste condizioni le [264] e [265] forniscono [ $\eta$  piccolo vuol dire che  $1/\eta$  è grande, da cui  $1/\eta - 1/2 = (2 - \eta)/2\eta \cong (1 - \eta)/\eta$ ]:

$$U = \left( \frac{1}{\eta} - \frac{1}{2} \right) h\nu = \frac{2-\eta}{2\eta} h\nu \cong \frac{1-\eta}{\eta} h\nu = g \cdot h\nu \cdot I \quad (266')$$

e, in completo accordo con la [250], l'energia emessa o assorbita nel tempo  $dt$  da tutti gli  $N$  oscillatori sarà:

$$\frac{NI}{4L} dt = \frac{NU}{4Lgh\nu} dt \quad [266]$$

D'altra parte Hertz ha calcolato l'energia emessa da un oscillatore armonico che, su un intero periodo, vale:

$$\frac{16\pi^4 c^2}{3\lambda^3}$$

Per gli  $N$  oscillatori in un tempo  $dt$  si trova:

$$N \frac{16\pi^4 c^2 v^4}{3c^3} dt$$

Introducendo in questa espressione l'energia  $U$  di un oscillatore che si ricava dall'equazione differenziale [205] la cui soluzione è la [207] con la [208], cioè:

$$U = 2\pi^2 v^2 L c^2$$

Si trova l'energia emessa dagli  $N$  oscillatori:

$$N \frac{8\pi^2 v^2 U}{3c^3 L} dt \quad [267]$$

ed uguagliando quest'ultima con il secondo membro della [266], per  $g$  si trova:

$$g = \frac{3c^3}{32\pi^2 h v^3} \quad [268]$$

Osserviamo ora che dalla [265] segue:

$$\eta = \frac{1}{1 + gI}$$

E che dalla [262] discende:

$$R_n = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{(gI)^n}{(1 + gI)^{n+1}} \quad [269]$$

Ciò vuol dire che, all'equilibrio, il numero degli oscillatori con energia compresa tra  $nhv$  ed  $(n+1)hv$  è, come segue dalla [253], dato da:

$$N \int_0^\varepsilon R_n d\rho = N \cdot \frac{(gI)^n}{(1 + gI)^{n+1}} \quad [270]$$

con  $n = 0, 1, 2, \dots$

#### 2.4.7 – LA LEGGE DI DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA

Ricollegandoci con quanto detto nel paragrafo 2.4.4, se riusciamo a trovare uno stato della radiazione in equilibrio termodinamico con gli oscillatori, le due temperature dovranno essere le stesse ed il problema sarà risolto.

Lo stato stazionario per gli oscillatori è quello cui compete la massima entropia ed esso è stato determinato, insieme alla sua temperatura, mediante l'ipotesi dei quanti. Non resta ora che uguagliare le due situazioni coordinando opportunamente le grandezze che vi compaiono.

La densità di distribuzione  $w$  degli oscillatori in equilibrio varia bruscamente nel passaggio da un elemento ad un altro elemento di regione, mentre risulta uniforme all'interno di una singola regione. La densità di distribuzione  $w_n$  nell'ennesimo elemento di regione può essere trovata mediante la [270] ricordando che questo elemento contiene energie comprese tra  $(n-1)hv$  ed  $nhv$ . Quindi:

$$w_n = \frac{(gI)^{n-1}}{(1 + gI)^n} = \frac{1}{gI} \left( \frac{gI}{1 + gI} \right)^n \quad (67)$$

espressione che è identica alla [220] se si pone:

$$\alpha = \frac{1}{gI} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{gI}{1 + gI}$$

e ciascuna delle due espressioni [220] e [271] conduce, in accordo con la [221], alla seguente relazione tra l'intensità della vibrazione eccitante  $I$  e l'energia totale  $E$  degli  $N$  oscillatori:

$$gI = \frac{E}{Nhv} - \frac{1}{2} \quad [272]$$

Se, finalmente, introduciamo la temperatura  $T$ , dalla [223] che inseriamo nella [272] tenendo conto del valore [268] di  $g$ , otteniamo:

$$I = \frac{32\pi^2 h v^3}{3c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad [273]$$

Per passare dall'intensità  $I$  alla funzione di distribuzione  $f(v, T)$ , occorre moltiplicare per il fattore  $3/(4\pi)^{(68)}$  (ci stiamo riferendo a radiazione monocromatica non polarizzata):

$$f(v, T) = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \quad [275]$$

Riferendoci a  $\lambda$  anziché a  $v$ , si ha:

$$f(\lambda, T) = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}$$

In definitiva, fra tutte le possibili radiazioni, quella nera si distingue per il fatto che tutti i raggi monocromatici contenuti in essa hanno la stessa temperatura.

## 2.5 – CONCLUSIONE

Quanto fin qui raccontato chiude con il contributo di Planck alla teoria del corpo nero e quindi a quella dei quanti.

Successivamente il nostro tornerà ancora sull'argomento ma con contributi marginali.

Cosa dire su quest'ultimo contributo ?

Certamente che l'impianto teorico è un ibrido di classico e quantistico. La relazione [267] è frutto dell'elettrodinamica classica che solo ad alta temperatura o a bassa frequenza può essere confrontata con espressioni che ipotizzano quanti. Eppure Planck fa questa operazione anticipando quello che più avanti sarà noto come Principio di Corrispondenza: Inoltre questa energia che è assorbita in modo continuo<sup>(69)</sup> ed è emessa con discontinuità provoca una sensazione stridente che, a partire da Bohr, si riuscirà a superare.

Infine, la tanto invocata relazione tra entropia  $S$  e probabilità  $W$  di uno stato non è applicata da Planck in questa formulazione ma in quella, più sofisticata, che Boltzmann aveva fornito per definire l'entropia nel suo teorema H. Infatti la [173] sostituisce alla probabilità  $W$  le densità di distribuzione  $w_n$ .

Ma, al di là di questi aspetti pure importanti, si è scardinato l'impianto della fisica classica. Se solo si pensa, ad esempio, ad una energia proporzionale alla frequenza ci si rende conto dell'enorme distanza che ci separa da quell'elettrodinamica che prevede una proporzionalità con l'ampiezza (qualcuno ha giustamente osservato che rimarremmo quanto meno stupiti nel vedere un uragano non provocare nessun effetto su un bosco di palme, mentre una leggera brezza sradicarle e scagliarle a chilometri di distanza).

I giovani fisici lo avevano capito e, senza troppi perché e complimenti, iniziarono a lavorare su quest'ipotesi producendo quell'enorme corpo di conoscenze esplicative e predittive che rappresenta la fisica quantistica.. Resta il confronto tra due epoche, tra gli scrupoli di Planck e le disinvolture di Bohr, Heisenberg e Born.

Resta il fatto che il corpo nero, in quel 1913, aveva perso gran parte del suo interesse. Molteplici problemi bussavano alle porte e poi la Prima Guerra Mondiale

stava esplodendo con tutto il silenzio che avrebbe fatto calare sulle produzioni scientifiche.

Quanto ho raccontato non vuole comunque essere una ricostruzione storica. Non ho nessuna tesi da dimostrare. Ho voluto solo tentare di mettermi all'interno di alcune delle problematiche di fine Ottocento per tentarne la risoluzione anche utilizzando quella matematica che, per amore di "evidenze ed ovietà" non è mai sviluppata.

E' un percorso che merita di essere seguito, che a me ha appassionato e che potrebbe essere una esemplificazione dei metodi di elaborazione e sviluppo della fisica teorica.

#### NOTE

- (1) Fraunhofer, per la verità, non sapeva ancora che quella doppia riga gialla fosse caratteristica del sodio: egli la otteneva osservando lo spettro prodotto da una candela, da una lampada ad olio e da una lampada ad alcool.
- (2) Kirchhoff e Bunsen riuscirono ad ottenere gran parte dei loro risultati grazie all'introduzione da loro fatta dello 'spettroscopio', strumento che loro stessi idearono.
- (3) Kirchhoff - **Sulle righe di Fraunhofer** - Monats. Akad. Wissens.; ott. 1859: pag. 662.
- (4) In una memoria di Kirchhoff e Bunsen del 1860 (**Analisi chimica mediante osservazioni spettroscopiche** - Poggendorf's Annalen, vol. 110, pag. 161) si legge: "uno di noi ha mostrato, per mezzo di considerazioni teoriche, che lo spettro di un gas incandescente è *invertito*, cioè che le righe brillanti sono trasformate in righe nere quando una sorgente di luce, di intensità sufficiente, che dia uno spettro continuo, è posta dietro lo stesso [il primo è quello che noi chiamiamo *spettro di emissione*, il secondo *spettro di assorbimento* - n.d.r.]. Da ciò possiamo concludere che lo spettro solare, con le sue righe nere, non è altro che l'inverso dello spettro che l'atmosfera stessa del Sole mostrerebbe. Quindi l'analisi chimica dell'atmosfera solare richiede solo l'esame di quelle sostanze le quali, quando siano poste in una fiamma, producono righe brillanti che coincidono con le righe nere dello spettro solare".
- (5) L'importanza del corpo nero risiede nel fatto che, per esso, il potere emissivo risulta uguale alla funzione di distribuzione della radiazione esistente al suo interno. Poiché la funzione di distribuzione è la grandezza che a noi interessa e non siamo in grado di misurarla, possiamo farlo misurando il potere emissivo. Riguardo poi a cosa si debba intendere per corpo nero (con buona approssimazione), è utile una immagine fornita da Wien nel 1894: l'interno di un vecchio forno a legna, una cavità quasi completamente chiusa con pareti ricoperte di nerofumo. Dal piccolo foro che mette in comunicazione la cavità con l'esterno può entrare della radiazione che si riflette più volte sulle superfici interne della cavità, rimanendo 'intrappolata'. Ponendo uno strumento di misura al di fuori del foro è possibile intercettare un poco della radiazione che fuoriesce. La misura della quantità di energia emessa attraverso il foro ci fornisce il potere emissivo del corpo nero (alla temperatura cui esso si trova).
- (6) La natura della  $f(v,T)$  che dipende sia dalla frequenza che dalla natura della radiazione, rende il problema della sua determinazione sia di natura elettromagnetica ( $v$ ) che di natura termodinamica ( $T$ ). Questa seconda natura è poi alla base di due possibili trattazioni: quella che discende dalla termodinamica del macroscopico (Clausius) e quella che discende dalla termodinamica statistica (Maxwell, Boltzmann, Gibbs), ambedue classiche. Vedremo che la termodinamica ordinaria non permette la soluzione completa del problema fornendo solo risultati parziali in accordo con l'esperienza. La meccanica statistica fornisce invece soluzioni complete ma in totale disaccordo con l'esperienza.
- (7) Per la (1") e la (1'') la determinazione della  $f(v,T)$  è ricondotta alla ricerca della  $E(v,T)$ .
- (8) Se  $v$  non fosse costante sarebbe necessario sostituirla con la derivata dello spazio percorso dal pistone rispetto al tempo.
- (8') La radiazione emessa da  $G$  è riflessa dallo specchio in moto e ciò fa sì che lo specchio riproduce

un'immagine della sorgente che si muove rispetto alla perpendicolare alla superficie del pistone con velocità  $2v$ .

Noto a parte che in tutte le considerazioni che seguiranno, mi riferirò a radiazione non polarizzata.

- (9) Questo cambio di frequenza dovrà sempre essere tenuto presente, anche per cambiamenti lentissimi di volume.
- (10) Questa limitazione per  $\Omega$  è implicita nella limitazione già data per  $\alpha$ :  $0 \leq \alpha \leq \pi/2$  (Si ricordi che in coordinate cartesiane si ha:  $d\Omega = dS \cdot \cos \vartheta / R^2$  dove  $dS$  è l'elemento di superficie che seziona un cono con vertice nel centro di una sfera,  $R$  è il raggio di tale sfera e  $\vartheta$  è l'inclinazione di tale elemento di superficie rispetto ad  $R$ . Per il concetto di angolo solido e per il cambiamento delle sue coordinate da cartesiane in sferiche si può vedere un qualunque testo di Analisi Superiore).
- (11) Una pressione di radiazione è l'energia della radiazione divisa la velocità della luce. L'energia della radiazione è data dalla variazione della quantità di moto nell'urto, per una velocità, divisa un volume; e cioè una energia divisa una superficie per un tempo.
- (12) Da ora fino ad un cambiamento delle condizioni indicherò la  $E(v, T)$  come funzione della sola  $v$ , perché questa è ora l'unica variabile che ci interessa. Quindi  $E(v, T) \rightarrow E(v)$ . Si deve però tenere conto del fatto che  $T$  varia nel tempo al variare di  $V$  e, come vedremo più oltre, occorrerà considerare la  $E(v, V)$ .
- (13) L'intensità  $I$  della radiazione è data dalla sua intensità specifica  $K$  moltiplicata per quei fattori che rendono conto: della direzione di propagazione della radiazione ( $\alpha$ ), dell'angolo solido elementare ( $d\Omega$ ), della frequenza considerata ( $dv$ ).
- (14) Tra le svariatissime relazioni che legano tra loro le varie funzioni introdotte, ne ricordo qualcuna:  
 $e(v, T) = 1/c^2 \cdot f(v, T) \rightarrow$  potere emissivo del corpo nero in una direzione  
 $e(v, T) = 2\pi/c^2 \cdot f(v, T) \rightarrow$  potere emissivo del corpo nero nello spazio  
 $e(v, T) = \pi/c^2 \cdot f(v, T) \rightarrow$  potere emissivo del corpo nero in un semispazio  
 $E(v, T) = 4/c \cdot e(v, T) \rightarrow$  densità di energia della radiazione  
 $K(v, T) = c/4\pi \cdot E(v, T) \rightarrow$  intensità specifica della radiazione  
 $I(v, T) = 4\pi/3 \cdot f(v, T) \rightarrow$  intensità di radiazione (energia della radiazione che cade su una determinata superficie nell'unità di tempo)

$$W(v, T) = V \cdot E(v, T) = \int_0^\infty f(v, T) dv \rightarrow \text{energia totale della radiazione}$$

$$E(v, T) = 8\pi/c^3 \cdot f(v, T) = \frac{1}{c} \cdot \int K \cdot d\Omega$$

$$K(v, T) = 2/c^2 \cdot f(v, T)$$

$f(v, T)$  = funzione di distribuzione della radiazione

$f(v, T) dv$  = energia della radiazione compresa tra  $v$  e  $v + dv$

- (15) Quest'ultima variazione discende solo dalla variazione della frequenza che deriva a sua volta dalla variazione di volume. La  $E$  è quindi funzione di frequenza  $v$  e volume  $V$ , con una qualche relazione che deve legare  $v$  e  $V$ .

- (16) Si tratta di una equazione di Lagrange del tipo:

$$(I) \quad x \cdot \frac{\partial z}{\partial x} + y \cdot \frac{\partial z}{\partial y} = z(x, y)$$

che si risolve mediante le equazioni sussidiarie di Lagrange che, nel nostro caso, sono:

$$(II) \quad \frac{dx}{x} = \frac{dy}{y} = \frac{dz}{z}$$

Da questo sistema, se si riescono a ricavare due integrali indipendenti  $u$  e  $v$ , allora la funzione arbitraria  $\varphi(u, v) = 0$  è un integrale della funzione data. Nell'esempio fatto, ricavando dalla (II)

$$\text{i due integrali } z = ay \text{ e } z = ax, \text{ l'integrale della (I) è: } \varphi\left(\frac{z}{y}, \frac{z}{x}\right) = 0.$$

- (17) Questa sostituzione è necessaria per rendere la relazione indipendente da  $V$ , cioè dal volume e la forma del recipiente in cui è contenuta la radiazione. Si ritorna quindi ad una funzione di  $v$  e  $T$ , come annunciato in nota (12).
- (18) Wien lavora con l'elettrodinamica di Maxwell, con i metodi della termodinamica già utilizzati da Boltzmann, servendosi dei risultati della scuola austriaca (Doppler) della seconda metà dell'Ottocento ed anche sfruttando esemplificazioni già utilizzate dal fisico bolognese Bartoli (si veda

A. Bartoli - **Il calorico raggiante ed il 2º principio della termodinamica**, Nuovo Cimento 15, 1884, pag. 16).

- (19) Nell'ultimo decennio dell'Ottocento, in connessione con affinamenti tecnologici sempre più avanzati, moltissime misure si erano susseguite nel tentativo di avere dati sperimentali affidabili da confrontarsi con le varie teorie che venivano elaborate. Tra le misure più accurate vanno ricordate quelle di Paschen, Rubens e Wien. Ne seguiranno altre più attendibili ad opera di Lummer e Pringsheim.

$$(20) \text{ Si ha: } \frac{d}{d\lambda} \left[ \frac{1}{\lambda^5} \cdot g(\lambda T) \right] = -\frac{5}{\lambda^6} \cdot g(\lambda T) + \frac{T}{\lambda^5} \cdot g'(\lambda T) = 0 \quad \text{da cui la (22).}$$

- (21) La (22) si risolve con un semplice cambiamento di variabile  $x = \lambda T$ . Si ha poi:

$$d g(x)/x = 5 \cdot g(x)/x \rightarrow g(x) = \text{cost} \cdot x^5 \rightarrow g(x)/x^5 = \text{cost} \rightarrow g(\lambda T)/(\lambda T)^5 = \text{cost}.$$

Si noti a parte che, sostituendo la (23) nella (21), si trova  $f(\lambda, T) = \text{cost} \cdot T^5$ . Si può anche definire:

$$G(\lambda, T) = g(\lambda T)/(\lambda T)^5 \text{ e, sostituendo quest'ultima nella (21), si trova: } f(\lambda, T) = T^5 \cdot G(\lambda T).$$

- (22) Ponendo nella (23)  $x = \lambda T$  e  $\text{cost} = 1$ , si ha:  $g(x) - x^5 = 0$ ; ciò vuol dire che la differenza tra le due funzioni  $g(x)$  ed  $x^5$  per uno stesso valore di  $x$  ( $x = \text{cost}$ ) in corrispondenza del quale le due funzioni assumono lo stesso valore (si intersecano). La cosa si vede bene nel caso  $g(x)$  sia una funzione algebrica [es.  $g(x) = x^6$ ]; si avrebbe:  $x^6 - x^5 = 0 \rightarrow x = 0; x = 1$ , che sono le ascisse dei punti di intersezione tra le due funzioni. Per funzioni non algebriche si può sempre operare mediante uno sviluppo in serie di Taylor.

- (23) La legge dello spostamento di Wien è in accordo con i dati sperimentali come si trovò a posteriori (nel 1895 fu Paschen a dimostrarne la correttezza). Ma, a priori, è impossibile assegnare un valore alla costante che figura nella (24). Ciò vuol dire che non è escluso che tale costante sia nulla, fatto dal quale discenderebbe che un massimo di emissione si dovrebbe avere a qualunque temperatura in corrispondenza di  $\lambda_m = 0$ . Quindi la termodinamica non esclude che la legge di emissione sia rappresentata da una funzione  $f(v, T)$  sempre crescente al crescere della frequenza  $v$  (anche se l'esperienza dice esattamente il contrario). In definitiva i risultati di Wien, pur non essendo in contrasto con l'esperienza, non risolvono il problema del corpo nero in modo univoco: è indeterminata la costante ed è indeterminata la funzione  $g(\lambda T)$ .

(a)

(b)

- (24) Per una trattazione della *distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari* si può vedere: Bibl. 8, Cap. 1, par. 6 e L Landau e E. Lifchitz, **Physique Statistique**, Ed. MIR (Mosca), 1967 pag. 100 e segg. Per il calcolo di integrali collegati si può vedere Bibl. 8, Appendice 1.

- (25) Un tentativo di ricavare la legge di emissione di un corpo nero attraverso la legge di Maxwell di distribuzione delle velocità molecolari era stato fatto nel 1887 dal fisico russo V. A. Michelson.

- (26) Per quanto ci servirà in seguito è utile dare la (27) in funzione di  $v$  anziché di  $\lambda$ :

$$(27') f(v, T) dv = B \cdot v^3 \cdot e^{-\frac{Av}{T}} dv$$

- (27) Solo nel 1920, in occasione del conferimento del Nobel, Planck spiegò di aver seguito un cammino che prendeva le mosse dall'unica legge che, all'epoca, sembrava attendibile: quella di Wien. Vedi Bibl. 2.

- (27') Ricordando inoltre che, come visto:

$$(29'') \frac{\partial S}{\partial U} = -\frac{1}{Av} \cdot \log \frac{U}{Dv} \rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{Av} \cdot \frac{1}{U} = -\frac{\text{cost}}{U}$$

- (28) Erano stati proprio due suoi colleghi di università, Lummer e Pringsheim, che avevano fatto un resoconto sulle ultime misure relative al corpo nero dalle quali risultavano deviazioni sempre maggiori dalla legge di Wien. Si tenga poi conto che, proprio sul finire del secolo, un altro suo collega, Thiesen, aveva ricavato una legge di distribuzione dell'energia che si discostava da quella di Wien e che per molti versi aderiva ad alcune idee di fondo di Planck. Di quest'ultimo fatto non vi è costanza diretta poiché vi è uno sfasamento di date. È probabile però che Planck conoscesse in modo informale il lavoro di Thiesen.

- (28') Si deve tenere conto che nell'anno 1900 nella fisica ancora non erano entrati concetti e metodi di meccanica e termodinamica statistica (il lavoro fondamentale di Gibbs è del 1902). Si lavorava intorno alla teoria cinetica dei gas e qualche volta si faceva irrompere questa nella termodinamica. La stessa relazione di Boltzmann  $S = k \cdot \log W$  del 1877 era dormiente fino a quando lo stesso Planck non la riprese nei suoi lavori del 1900.

- (29) Le elaborazioni di Rayleigh ebbero un seguito in un lavoro del 1905. Nello stesso anno Jeans rielaborò il metodo suggerito da Rayleigh per calcolare il numero di modi di vibrazione.

(30) L'etere è il mezzo elastico contenuto nella cavità. Esso è per sua natura un mezzo continuo e come tale ha un infinito numero di gradi di libertà. La cavità deve essere intesa con pareti perfettamente riflettenti e messa alla temperatura T. La radiazione elettromagnetica contenuta nella cavità è la radiazione infrarossa emessa dalle pareti a temperatura T.

(31) Occorre considerare il primo ottante perché per loro definizione k, l ed m devono essere tutti e tre positivi.

$$(32) \text{ Si ha: } \frac{1}{8} \cdot 4\pi R^2 \cdot dR = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \frac{4L^2}{\lambda^2} \cdot 2L \left( -\frac{1}{\lambda^2} \right) d\lambda = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \cdot \frac{4L^2 v^2}{c^2} \cdot \frac{2L}{c} dv \text{ da cui le conclusioni.}$$

(33) Vedi nota (53').

(34) Mi sono qui rifatto a Planck: **Per la storia del quanto fisico d'azione**, del 1943 riportato in Bibl. 3. Nel medesimo testo sono pubblicate le due memorie fondamentali di Planck sull'argomento (19/10/1900 e 14/12/1900) dalle quali ho attinto. Noto a parte che nei primi mesi del 1900 Planck aveva scritto altre 3 memorie sull'argomento.

(35) La proporzionalità dell'energia della radiazione U con la temperatura ( $U = C \cdot T$ ) produceva anche un ulteriore disaccordo con l'impostazione ed il calcolo sviluppati da Planck nel 1899. Data infatti la (29') e la  $U = C \cdot T \rightarrow T = U/C$  si ha:  $\partial S / \partial U = C/U \rightarrow \partial^2 S / \partial U^2 = -C/U^2$  e questa espressione è diversa da quella che Planck aveva ricavato nel 1899 [vedi la (29') di nota (27')]. Si noti anche che la proporzionalità di U con T sembrava accordarsi con la legge di Rayleigh.

$$(35') \text{ Si noti che dalla (32) si può ottenere: } \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)^{-1} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot U + \frac{1}{\alpha} \cdot U^2 \text{ e, mentre la (32) rende conto}$$

della derivata seconda di S rispetto ad U dall'inverso di  $U^2$  [vedi nota (35)], la relazione ora ricavata può far intendere che la (32) è stata ricavata con un procedimento di sviluppo in serie dell'inverso della derivata seconda di S rispetto ad U.

$$(36) \text{ Aggiungendo e sottraendo le due quantità: } \left( 1 + \frac{U}{\beta} \right) \log \beta \quad \text{e} \quad \frac{U}{\beta} \log \beta \quad \text{e tenendo conto che la}$$

costante  $\log \beta - 1$  che ne risulta può considerarsi inglobata nella costante additiva arbitraria dell'integrazione indefinita che, in ogni caso, manca.

(37) La citazione è dello stesso Planck (Bibl. 3). È doveroso ricordare che Boltzmann dovette scontrarsi duramente con la grandissima parte dei fisici (e chimici) dell'epoca per sostenere le sue concezioni fisiche e filosofiche (memorabile è la durissima polemica del 1895 con il chimico Ostwald al Congresso di Lubecca). Egli era praticamente solo a difendere concezioni probabilistiche applicate a sistemi di atomi e molecole, a sistemi discontinui. L'energetismo, il neopositivismo, l'empiriocriticismo non potevano accettare queste posizioni arrivando addirittura a deriderle.

(38) Bibl. 3. Quanto citato è tratto dalla memoria di Planck del 14/12/1900. Si noti che egli sta qui assegnando una realtà fisica ai risonatori hertziani e li sta assimilando alle molecole di un gas. Si sta originando uno strappo con i continuisti: è questo un gesto 'disperato'. Osservo che i dettagli della deduzione analitica saranno forniti da Planck in una memoria del gennaio 1901 nella quale però si cambia l'impostazione che qui viene data.

(39) In un suo fondamentale lavoro del 1877 Boltzmann (si può vedere la rielaborazione dei suoi lavori fatta dallo stesso nel 1895 in **Lectures on Gas Theory**, Dover 1995. Questa parte, relativa al teorema H, si trova trattato dalla pag. 55 alla 62) aveva supposto di avere N molecole e di doverle disporre in valori di energia della seguente lista finita:  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ . L'energia totale disponibile sarà  $P \cdot \varepsilon$ . La novità **fondamentale** di Planck è che la divisione del continuo di energia in intervallini non è arbitrario ma fisso e proporzionale, mediante  $h$ , alla frequenza. C'è comunque da notare che Planck aggiunge una frase alle parole da me riportate: "Quando il quoziente così calcolato non è un numero intero, si prende per P un numero intero vicino". Ciò indica evidentemente che non è ancora precisata la quantizzazione dell'energia; occorrerà fare il passo ulteriore ed ammettere per P solo numeri interi. Questo passo, per quanto sia a mia conoscenza, è stato fatto da Lorentz nel 1903 e da Ehrenfest nel 1906. Noto a parte che, al di là dei problemi che comportava l'ammissione di una energia discontinua, rispetto all'intero corpo dell'elettrodinamica risultava una vera eresia l'ammissione che questa energia fosse proporzionale alla frequenza e non all'ampiezza dell'onda.

(40) Un calcolo analogo è sviluppato nella bibliografia indicata in nota (24), nella quale si troveranno tutte le giustificazioni che qui ometto.

(41) La formula di Stirling, nel caso più generale si scrive ( $x > 1$ ):  $\log(x!) = x \cdot \log x - x$  [ $\rightarrow x! = (x/e)^x$ ] che è una buona approssimazione dello sviluppo in serie:  $\log(x!) = x \log x - x + \log \sqrt{2\pi x} + \dots$ .

- (42) Naturalmente i vari testi di Bibliografia mi hanno aiutato in modi differenti ma egualmente importanti. È comunque da notare che nella sua prefazione al testo 2 di Bibl., Planck sostiene: "Specialmente nei campi che si aprono nuovi all'indagine, la ricerca scientifica non procede mai definendo in primo luogo le questioni da trattare, per poi affrontarle in un secondo tempo. Chiunque abbia lavorato ad un problema scientifico veramente nuovo sa per propria esperienza che, al contrario, non è di regola meno difficile formulare un problema che risolverlo, anzi, che spesso si riesce ad impostare esattamente e definitivamente un problema soltanto quando se ne trova la soluzione".
- (43) Fu Planck che nella Nobel Lecture del 1920 (Bibl. 2) individuò nella costante **k** di Boltzmann una costante universale. Lo stesso Boltzmann non si era soffermato più di tanto su di essa. Si noti che nell'espressione (38) manca la costante additiva. Una cosa analoga aveva fatto Boltzmann nel considerare equiprobabile ogni complessione e quindi pensando di poter ottenere W mediante il conteggio del numero delle complessioni.
- (44) Naturalmente, data la definizione delle W, esse non rappresentano una probabilità matematica (numero dei casi favorevoli diviso il numero dei casi possibili) ma pretende essere una probabilità termodinamica (numero dei casi favorevoli). Planck non spiega qui e non lo farà ancora nel successivo lavoro del 1901 il perché di questo procedimento. La spiegazione verrà, come vedremo, nel suo lavoro del 1913. Per ora basti dire che il numero delle complessioni possibili all'equilibrio è enorme rispetto al numero delle complessioni di tutti gli stati che sono fuori dall'equilibrio. Quindi è piccolo l'errore che si commette nel considerare queste ultime complessioni incluse in tutte quelle che riguardano l'equilibrio. In ogni caso, a questo punto, ciò che manca nei calcoli di Planck è un denominatore alla quantità W e ciò, dal punto di vista del calcolo, corrisponde a trascurare una costante additiva per l'entropia (cosa fatta anche da Boltzmann).
- (45) Le determinazioni più recenti della costante di Boltzmann da fenomeni di teoria cinetica ed essenzialmente correlati alla definizione di temperatura, alla determinazione della massa di una molecola e del numero di Avogadro, forniscono  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  joule/K. Per la costante h di Planck, a partire ad esempio dall'esperienza di Franck e G. Hertz - e quindi in modo del tutto indipendente dal corpo nero - si è trovato il valore  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  joule-sec.
- (46) Anche se con tesi differenti, una ricostruzione storica ricca e stimolante è fatta da Kuhn (Bibl. 1), da Klein (Bibl. 9, 10, 11) e da Kangro (Bibl. 18). Altri aspetti sono toccati da Darrigol (Bibl. 12). Sulla vita e personalità di Planck si può vedere Heilbron (Bibl. 17).
- (46') Planck tenta di aggirare l'evidente difficoltà rifugiandosi nell'energia scambiata tra la radiazione e gli oscillatori hertziani costituenti le pareti della cavità, energia che all'equilibrio deve essere la stessa.
- (47) Il modo di operare di Boltzmann è illustrato nella Bibliografia fornita in nota (24), dove viene ricavata la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell.
- (48) Oggi si direbbe che Boltzmann fa uso di una probabilità matematica mentre Planck di una probabilità termodinamica.
- (49) Le parole virgolettate sono dello stesso Planck (Bibl. 13, pagg. 104 - 105). Si noti che l'ultima affermazione è fatta da Planck nel 1911, quando la cosa era stata dimostrata da Lorentz nel 1910. È inoltre notevole che la prima affermazione è consistente con quanto sarà sviluppato nel 1924 da Bose ed Einstein nel ricavare la loro statistica per particelle con spin intero ed indistinguibili (bosoni).
- (50) Si veda Poincaré nell'articolo **L'ipotesi dei quanti** (Revue Scientifique 50, 1, 1912). In esso si dice: "Ormai non si chiede unicamente se le equazioni differenziali della meccanica debbano essere modificate ma addirittura se le leggi del moto possano essere ancora scritte mediante equazioni differenziali".
- (50') Un modo per trovare una soluzione approssimata dell'equazione, che può essere scritta:  $(x-5)e^x + 5 = 0$ , è mediante la sostituzione dell'esponenziale con il suo sviluppo in serie, approssimato al terzo termine:  $e^x = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$ . Si ha:  $(x-5) \cdot (1+x+x^2/2) + 5 = 0$  da cui risolvendo:  $x^2 - 3x - 8 = 0 \Rightarrow x = 4,7$ . L'equazione può poi essere scritta anche:  $1 - e^{-x} = x/5$  e può essere studiata graficamente mediante l'intersezione delle due curve  $y = 1 - e^{-x}$  e  $y = x/5$ .
- (51) Intanto risulta:  $x^3/(e^x - 1) = x^3 e^{-x}/(1 - e^{-x})$ . Sviluppando in serie uno dei fattori si ha:  $1/(1 - e^{-x}) = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots$
- (52) L'integrale diventa allora (osservando che  $\int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = 6/n^4$  calcolato con integrazioni per parti successive):

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} (x^3 e^{-x} + x^3 e^{-2x} + x^3 e^{-3x} + \dots) = 6 \cdot (1 + 1/2^4 + 1/3^4 + \dots).$$

- (53) La serie tra parentesi, risultato dell'integrale della nota precedente, vale  $\pi^4/90$ . La formula per il calcolo della somma della serie degli inversi dei numeri naturali elevati a potenza pari fu uno dei grandi successi di Euler (1740). Il problema era stato precedentemente posto a Leibniz che non riuscì a risolverlo. Nel calcolo, che si può trovare in un buon testo di Analisi Superiore, subentrano anche i numeri di Bernouilli. A proposito si può vedere: L. Landau, E. Lifchitz, **Physique Statistique**, Ed. MIR (Mosca), 1967, alle pagg. 192 - 195.
- (53') L'energia media totale (potenziale + cinetica) per un oscillatore armonico in 3 dimensioni è data da

$\bar{U} = 3kT$  (ogni grado di libertà fornisce un contributo di  $kT$ ). Si deve però tener conto che a frequenze elevate questo risultato, che non fornisce dipendenza dalla frequenza, non ha significato. In tal caso varrebbero le leggi di Rayleigh-Jeans e Wien che forniscono emissione infinita a tali frequenze, fatto decisamente negato dall'esperienza. È utile osservare che, dato un oscillatore armonico di qualunque tipo, del quale non si conosce la natura, vale sempre una relazione del tipo:

$$2\pi\nu = \sqrt{k/L}$$
 dove k ed L sono costanti positive che dipendono dalla natura dell'oscillatore.

- (54) Di per sé questa scoperta è di enorme significato. In ogni caso, il trovare relazioni così profonde tra differenti campi della fisica è sempre un qualcosa di sorprendente. Si noti che alla stessa conclusione giunse Einstein nel 1909 effettuando un'analisi dimensionale della formula di Planck.
- (55) Bibl.3. In particolare il lavoro di Planck del 1943, **Per la storia del quanto fisico d'azione**, pag. 33. Planck aggiunge che questi "elementi di energia rappresentavano una rottura molto più radicale, di quanto egli potesse aspettarsi, con le teorie classiche". Inoltre "la natura degli elementi di energia  $h\nu$  rimase inesplorata. Per molti anni ancora io feci sempre nuovi tentativi di inserire in qualche maniera il quanto d'azione nel sistema della fisica classica".
- (56) Bibl. 2, pag. 86.
- (57) All'epoca già si conoscevano i lavori di Einstein sul moto browniano e sull'effetto fotoelettrico (1905) e sul calore specifico dei solidi (1907). L'uso della quantizzazione a priori aveva fornito eccellenti risultati.
- (58) Per i dettagli si veda Bibl. 1, 9, 10, 11, 12.
- (59) Bibl. 13. I vari brani riportati di seguito virgolettati, salvo avviso contrario, sono tratti da questo testo che riporta la relazione di Planck e la successiva discussione congressuale.
- (60) Per la prima volta Planck entra nella questione del calcolo del numero W delle complessioni e sul problema della sua normalizzazione. Con Lorentz, egli afferma che "a partire dai lavori di Boltzmann, la probabilità cercata W è determinata dal numero di una parte soltanto delle complessioni compatibili con l'energia totale E, quella che corrisponde alla distribuzione più probabile [è la questione della massimizzazione che Planck non eseguiva - n.d.r.] di questa energia tra i diversi oscillatori. Questa ultima definizione conduce alla stessa espressione di W da me e da Einstein trovata perché, comparate con la distribuzione più probabile, le altre distribuzioni prese tutte insieme non corrispondono che ad un numero trascurabile di complessioni".
- (61) Su queste relazioni mi soffermerò più oltre.
- (62) Nel 1906 Nerst aveva affrontato, prendendo le mosse da dati termici, il problema del calcolo delle costanti indeterminate che sono associate alle funzioni che definiscono l'equilibrio chimico. Utilizzando dati sperimentali ed al fine di eliminare la costante additiva che impediva una determinazione assoluta dell'entropia, Nerst postulò che in una trasformazione tra sostanze solide la variazione di entropia è nulla quando la trasformazione avviene allo zero assoluto. E da ciò segue il noto 3° principio della termodinamica: è impossibile raggiungere lo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni. Il fatto che ora, allo zero assoluto, compaia una frazione di quanto (oggi noto come *energia di punto zero*) sembra a Nerst avere una qualche attinenza con il suo principio. Si noti anche che il riconoscimento di Planck di uno spazio delle fasi suddiviso in zone di azione di "volume  $h$ " prefigura il principio di indeterminazione di Heisenberg (1925).
- (63) Bibl. 16. Da questo testo, salvo avviso contrario, sono tratte tutte le citazioni virgolettate. La numerazione delle formule tra parentesi quadre è la stessa che usa Planck, la mia segue la numerazione fin qui data e sarà ancora tra parentesi tonde.
- (63') Passando ai logaritmi dei due membri della [170] e quindi applicando la formula di Stirling si trova:  
 $\log W = N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2 - \dots - N + N_1 + N_2 + \dots$   
e poiché  $\sum N_i = N$ , i termini da  $-N$  in poi danno come risultato zero. Si ha così la [172].
- (63'') Quando parla dei gas ideali monoatomici, Planck afferma (Bibl. 16, pag. 128):  
"in un gas ideale le densità di distribuzione w variano pochissimo da regione a

regione ... Poiché lo spazio delle fasi contiene un numero enorme di elementi di regione ne consegue che le  $w$  sono piccolissime e dovranno essere intese come funzioni continue. In tal modo le sommatorie potranno essere sostituite da integrali.

- (64) La [211] non è altro che una identità tra le grandezze in gioco. Sostituendo infatti le [207] e [209] nella [211] si trova  $1 = 1$ .
- (64') Per fare l'integrazione proposta occorre effettuare un cambiamento di variabili. Chiamando  $\varphi = 2\pi v - \Theta$  le [207] e [209] diventano:  $f = C \cos \varphi$  e  $\psi = 2\pi v L C \sin \varphi$  [216]
- Le nuove variabili sono allora  $C$  e  $\varphi$ . Per effettuare il cambiamento di variabili in un integrale doppio occorre servirci della  $\iint U(f, \psi) df d\psi = \iint U(C, \varphi) |I| dCd\varphi$  dove  $|I|$  è il modulo dello jacobiano

$$I = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial \varphi} & \frac{\partial f}{\partial C} \\ \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} & \frac{\partial \psi}{\partial C} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -C \sin \varphi & \cos \varphi \\ 2\pi v L C \cos \varphi & 2\pi v L \sin \varphi \end{vmatrix} = -2\pi v L C.$$

L'integrale (215') diventa allora  $E_n = 2\pi v L N_n / h \iint U C dCd\varphi = \pi v L k N_n / h \iint C^3 dCd\varphi$ , avendo sostituito ad  $U$  il valore dato dalla [217]. Sviluppando successivamente l'ultimo integrale, tenendo conto del valore di  $k$  dato dalla [208] e del valore di  $C_n^2$  dato dalla [214], si trova :

$$E_n = \pi v L k N_n / h \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{C_{n-1}}^{C_n} C^3 dC = \pi v L k \frac{N_n}{h} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{4} \cdot (C_n^4 - C_{n-1}^4) = N_n (n - 1/2) h v$$

da cui la [218].

- (65) Partendo dalla [205] e sostituendo successivamente la [209], la [216] e la [208] si ottiene la [217].

- (65') Ricordando che  $\sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n$  è una progressione geometrica, la somma dei suoi primi  $n$  termini vale

$$S_n = \frac{1 - \gamma^n}{1 - \gamma} \text{ e, poiché } 0 < \gamma < 1, \text{ si ha } \lim_{n \rightarrow \infty} S_n = 1/(1 - \gamma), \text{ e quindi } \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n = \frac{1}{1 - \gamma}. \text{ Segue}$$

$$\text{poi: } \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^{n+1} = \gamma \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n = \frac{\gamma}{1 - \gamma}.$$

- (65'') Basti ricordare che le serie ottenute da una serie di potenze derivando o integrando, termine a termine, sono ancora delle serie di potenze che hanno lo stesso raggio di convergenza della serie di partenza. Nel nostro caso, derivando si trova:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \gamma^{n-1} = \frac{1}{(1 - \gamma)^2} \rightarrow \sum_{n=1}^{\infty} n \gamma^n = \frac{\gamma}{(1 - \gamma)^2}.$$

$$(66) \text{ Avendo posto: } \alpha \gamma = 1 - \gamma \text{ e } \frac{1}{1 - \gamma} = \frac{2E + Nhv}{2Nhv}.$$

- (67) Confrontando questa espressione con la [270] si vede che:

$$\varepsilon R_n = \frac{(gI)^n}{(1 + gI)^{n+1}} = w_{n-1} \rightarrow w_n = \varepsilon R_{n-1}.$$

- (68) Vedi nota (14).

- (69) Nessun fenomeno fisico aveva ancora imposto la necessità di quantizzare l'assorbimento di energia.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) T.S. Kuhn - **Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894-1912** - Oxford University Press, 1978.
- 2) M. Planck - **La conoscenza del mondo fisico** - Einaudi, 1943. (In questo testo compare la Nobel Lecture, discorso che Planck tenne nel 1920 in occasione del conferimento del Nobel, dal titolo: L'origine e lo sviluppo della teoria dei quanti).
- 3) M. Planck - **Scienza, Filosofia e Religione** - Fratelli Fabbri Editori, 1973. (In questo testo compare la ricostruzione che lo stesso Planck fece nel 1943 della scoperta del quanto d'azione, dal titolo: Per la storia del quanto fisico d'azione).
- 4) G. Tagliaferri - **Storia della fisica quantistica** - Franco Angeli, 1985.
- 5) D. ter Haar - **The Old Quantum Theory** - Pergamon Press, 1967.
- 6) E. Whittaker - **A History of Theories of Aether and Electricity** - T. Nelson & Sons, 1951.
- 7) P. Caldirola - **Fisica teorica** (Vol. 3) - Viscontea (Milano), 1951.
- 8) M. Born - **Atomic Physics** - Blackie (London), 1935.
- 9) M.J. Klein - **Max Planck and the Beginnings of the Quantum Theory** - Archive for History of Exact Science, 1, 1962.
- 10) M.J. Klein - **Planck, Entropy and Quanta 1901 - 1906** - The Natural Philosopher, 1, 1963.
- 11) M.J. Klein - **Thermodynamics and Quanta in Planck's Work** - Physics Today, 19, 11, 1966.
- 12) O. Darrigol - **Statistics and Combinatorics in Early Quantum Theory** - Historical Studies in the Physical Sciences, 19, 1, 1988.
- 13) Langevin e De Broglie (editori) - **La théorie du rayonnement et les quanta** - Gauthier - Villard (Paris), 1912. (Contiene gli atti del Congresso Solvay del 1911 con la relazione di Planck).
- 14) S. Bergia - **Statistical thermodynamics and the thermal equilibrium law of photons (1894 - 1924)** - Nota interna 22 (1981) dell'Istituto di Fisica dell'Università di Bologna.
- 15) S. Bergia - **Il fotone come predizione della termodinamica statistica** - La Fisica nella Scuola, XVI, 4, 1984.
- 16) M. Planck - **The Theory of Heat Radiation** - Dover, 1991. (È l'edizione inglese della seconda edizione - 1913 - del testo pubblicato in prima edizione da Planck nel 1906).
- 17) J.L. Heilbron - **I dilemmi di Max Planck** - Bollati Boringhieri, 1988.
- 18) H. Kangro - **History of Planck's Radiation Law** - Taylor & Francis (London), 1976.