

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI ALDO MORO

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea in Fisica Teorica

**Il Problema
del Corpo Nero
e l'Origine dei Quanti**

Relatore:
Chiar.mo Prof. Leonardo Angelini

Laureando:
Malgieri Leonardo
Giovanni Maria

Anno Accademico
2009/2010

Indice

Indice.....	1
Introduzione	3
Capitolo 1 - Il problema del corpo nero e la termodinamica.....	5
1.1 Introduzione	5
1.2 Un problema teoretico.....	6
1.3 Le fondamenta termodinamiche del problema di corpo nero: dimostrazione del teorema di Kirchhoff	7
Capitolo 2 - Tentativo classico di dedurre lo spettro di corpo nero.....	11
2.1 Introduzione	11
2.2 Un corollario del teorema di Kirchhoff: atomi come oscillatori	12
2.3 La caratterizzazione classica dell'equilibrio radiazione materia.....	13
2.4 La formula di Rayleigh-Jeans: i limiti del teorema di equipartizione	17
2.5 Il lavoro di Planck: la quantizzazione dell'oscillatore armonico	19
Capitolo 3 - L'origine del quanto di luce.....	25
3.1 Il giudizio profetico di Einstein sul lavoro di Planck.....	25
3.2 La necessità del quanto di luce.....	26
3.3 L'introduzione termodinamica del quanto	27
3.4 Il gas di fotoni e l'equazione di stato di una cavità: una problematica gnoseologica.....	30

Capitolo 4 - Il problema del calore specifico dei solidi: prima conferma per la nuova meccanica	32
4.1 La situazione sperimentale: un altro fallimento dell'equipartizione?	32
4.2 La quantizzazione dell'oscillatore armonico spiega la legge di corpo nero.....	34
4.3 La quantizzazione dell'oscillatore armonico risolve il problema dei calori specifici	36
4.4 Osservazioni, possibili miglioramenti teorici, conferme sperimentali.....	38
Capitolo 5 - Nuova caratterizzazione dell'equilibrio radiazione materia	40
5.1 La questione aperta	40
5.2 I coefficienti di Einstein: necessità e significato	42
5.3 La deduzione "chiusa" della legge di corpo nero con i coefficienti di Einstein.....	46
Appendice - Dimostrazione elettromagnetica dell'equazione di stato della cavità.....	49
Bibliografia.....	52

Introduzione

La spiegazione dello spettro del corpo nero è il problema che storicamente si trova all'origine della meccanica quantistica. Questa tesi si propone di analizzarlo criticamente e seguirne alcuni sviluppi, quali la nascita del concetto di fotone, la soluzione del problema del calore specifico dei solidi e l'origine dei coefficienti di assorbimento e di emissione di Einstein. La letteratura su questi argomenti è vastissima: l'obiettivo del presente lavoro è tracciare un percorso dello sviluppo delle idee quantistiche che renda manifesta la necessità d'introduzione delle medesime. Per questo, se da una parte lo sviluppo storico è, per forza di cose, la linea prevalentemente seguita, si preferirà talvolta seguire lo sviluppo concettuale e saranno specificati nel testo i punti in cui si tralascia lo sviluppo storico.

Nel primo capitolo si analizza brevemente la fondatezza del problema del corpo nero: si esamina il teorema di Kirchhoff, il quale dimostra che all'interno di una cavità mantenuta a temperatura T , si stabilisce un ben definito spettro di energia elettromagnetica.

Nel secondo capitolo si analizzano le dimostrazioni classiche della forma analitica della densità di energia cercata. Saranno analizzati e posti a confronto i due approcci classici al problema del corpo nero: il primo, alla Rayleigh-Jeans focalizza l'attenzione sulle proprietà dei modi del campo elettromagnetico; il secondo, seguito

da Planck, e forse più profondo, si propone di caratterizzare microscopicamente l'equilibrio radiazione materia per ricercare la forma analitica dello spettro di energia. Tali dimostrazioni saranno analizzate in dettaglio: si ritiene che solo un'analisi approfondita della teoria classica possa condurre alla comprensione della necessità d'introduzione delle ipotesi quantistiche. Il capitolo si conclude analizzando l'argomento statistico con cui Planck, ipotizzando la quantizzazione dell'energia di un oscillatore armonico, dimostra la legge corretta per lo spettro di corpo nero.

Nel capitolo 3 si mostrerà come l'introduzione dei livelli discreti di energia, introdotta da Planck, porti con sé la necessità del concetto di quanto di energia, e si riporterà l'argomento termodinamico con cui Einstein sostenne l'esistenza dei quanti di luce nel 1905. Sarà inoltre interessante evidenziare come l'idea del gas di quanti di luce sia capace di dimostrare l'equazione di stato della cavità, che è dimostrata anche con le equazioni di Maxwell in appendice.

Nel capitolo 4, seguendo un ragionamento di Einstein del 1907, si mostrerà come l'ipotesi di quantizzazione delle energie di un oscillatore fornisca una dimostrazione esauriente della legge di Planck e che, lo stesso ragionamento, sia la soluzione dello storicamente sottovalutato problema dei calori specifici dei solidi.

Nel capitolo 5, si analizza la dimostrazione della forma corretta della densità di energia basata su una caratterizzazione dell'equilibrio radiazione materia fondata sulle concezioni quantistiche di materia e radiazione, introdotte nei capitoli 2 e 3. La dimostrazione menzionata, data da Einstein del 1917, oltre rappresentare la prima soluzione soddisfacente del problema del corpo nero che si proponga di caratterizzare l'equilibrio radiazione materia, rappresenta anche il primo lavoro nel quale la probabilità diviene strumento d'indagine insostituibile per la nuova teoria. Si cercherà per questo di stabilire se l'introduzione della probabilità sia una necessaria conseguenza delle ipotesi quantistiche analizzate nei capitoli precedenti.

Capitolo 1

Il problema del corpo nero e la termodinamica

1.1 Introduzione

In questo capitolo si vuole illustrare quale sia il problema del corpo nero in cui la meccanica quantistica affonda le sue radici. La fondatezza del problema del corpo nero risiede nella termodinamica: in questo capitolo si analizzerà l'origine del problema, nel prossimo i primi tentativi di soluzione.

Per introdursi nel problema del corpo nero occorre richiamare alla mente alcune idee circa la situazione della scienza a metà ottocento. L'elettromagnetismo, inteso come disciplina che unifica fenomeni elettrici e magnetici, nasce e si sviluppa nei primi anni dell'ottocento, e culmina con l'unificazione di fenomeni elettrici e magnetici operata da Maxwell con le sue equazioni del 1865. Le equazioni di Maxwell prevedono

l'esistenza delle onde elettromagnetiche e furono una vittoria provvisoria, come si vedrà al capitolo 3, per i sostenitori della natura ondulatoria della luce.

Come spesso è accaduto, lo sviluppo della fisica non è stato lineare: lo studio sulla natura e le proprietà della luce non ha atteso i risultati di Maxwell, ma, nel 1860, erano già noti sia l'esistenza di lunghezze d'onda differenti dal visibile, quali l'infrarosso e l'ultravioletto, che l'esistenza di spettri ben definiti di emissione e di assorbimento.

1.2 Un problema teoretico

Per esporre il problema di corpo nero occorre partire dall'osservazione sperimentale che tutti i corpi, all'equilibrio termodinamico, emettono energia sotto forma di radiazione con un ben definito spettro. L'energia media emessa alla frequenza ν da un corpo alla temperatura T , per unità di superficie, per unità di tempo e per unità di angolo solido è misurata dalla funzione $e(\nu, T)$, detta *potere emissivo*.

Per studiare l'assorbimento dei corpi, invece, si introduce la funzione *potere assorbente*, denotata con $a(\nu, T)$. Questa è definita, per ogni temperatura T del corpo, come la frazione assorbita dell'energia incidente alla frequenza ν . Si noti che questa funzione, a differenza della $e(\nu, T)$, è adimensionale.

Introdotte le due funzioni precedenti si può ricordare il teorema di Kirchhoff del 1860 [1]. Con l'utilizzo della termodinamica Kirchhoff dimostrò anche che, a fissate temperatura e frequenza, il rapporto tra potere emissivo e potere assorbente è lo stesso per tutti i corpi, e quindi il loro rapporto definisce una funzione universale $E(\nu, T)$. La ricerca di tale funzione, che in questo contesto si configura come un problema teoretico, fu l'origine della meccanica quantistica.

1.3 Le fondamenta termodinamiche del problema di corpo nero: dimostrazione del teorema di Kirchhoff

Kirchhoff definì *corpo nero* un corpo per cui, ad ogni temperatura e frequenza, la funzione potere assorbente $a(\nu, T)$ valga uno. Si riporta ora il teorema di Kirchhoff [2].

Tutta la dimostrazione si basa su un esperimento concettuale. Per illustrarlo si considerino due corpi neri, alla stessa temperatura, avvolti da pareti completamente riflettenti con il vuoto tra di essi, come in fig. 1; le pareti completamente riflettenti delimitano l'*universo termodinamico* considerato.



Figura 1

Ora, se i due corpi non avessero lo stesso potere emissivo, del calore passerebbe spontaneamente da un corpo all'altro: infatti essendo neri assorbono tutta la radiazione incidente su di essi, cioè tutta quella emessa dal corpo che posseggono di fronte. Questo violerebbe il secondo principio della termodinamica.

Facendo riferimento alla figura 1 si immagini di sostituire uno dei due corpi neri, per esempio A, con un corpo non nero alla stessa temperatura. Tutta la radiazione emessa

da questo corpo (che chiameremo ancora A) incide su un corpo nero e viene quindi assorbita completamente; quindi la radiazione che incide sul corpo A è quella di corpo nero. Essendo data l'emissività E del corpo nero, l'energia assorbita dal corpo A sarà $\hat{a}E$ dove $\hat{a} = \int E(\nu, T) a(\nu, T) d\nu$. Per non violare il secondo principio della termodinamica, l'energia emessa da A, denotata con e , dev'essere uguale a quella assorbita $\hat{a}E$, cioè $e = \hat{a}E$.

Si osservi che nella cavità è presente la stessa radiazione del punto 1, cioè la radiazione di corpo nero: l'energia incidente sul corpo nero B è somma di quella emessa da A, e di quella emessa da B e poi riflessa da A verso B; la radiazione incidente su B è quindi $(1 - \hat{a})E + e = E$. Inoltre, poiché non si è fatta ipotesi circa la natura del corpo A, la relazione $e = \hat{a}E$ è valida per qualsiasi corpo. Si verifica infine che la relazione $e = \hat{a}E$ permette di raggiungere l'equilibrio anche quando nessuno dei due corpi è nero. Questo è possibile per le riflessioni multiple che avvengono all'interno della cavità. Infatti la radiazione incidente su B vale:

$$e_1 + e_2(1 - a_1) + e_1(1 - a_2)(1 - a_1) + e_2(1 - a_1)(1 - a_2)(1 - a_1) + \dots$$

$$= e_1 \sum_{n=0}^{\infty} ((1 - a_2)(1 - a_1))^n + e_2(1 - a_1) \sum_{n=0}^{\infty} ((1 - a_2)(1 - a_1))^n$$

La spiegazione della formula è questa: i termini con il fattore e_1 si riferiscono alla radiazione proveniente da A che è partita un tempo sufficiente prima da riflettersi rispettivamente zero volte, una volta su A e una su B, due volte su A e due su B ecc. Gli addendi con il fattore e_2 contano l'energia emessa da B che, riflessa da A (rispettivamente una volta, due volte, ecc) ritorna su B. Ovviamente si può scrivere un'equazione simile per A scambiando l'indice 1 con l'indice 2. Calcolando le somme delle serie precedenti si ottiene la quantità di energia incidente su B:

$$\frac{e_1 + e_2(1 - a_1)}{a_1 + a_2 - a_1 a_2}$$

che imponendo la condizione

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2}$$

si può scrivere:

$$\frac{e_1 + e_2(1 - a_1)}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} = \frac{e_2}{a_2} = E$$

Un analogo discorso per A conduce agli stessi risultati. Quindi, in condizioni di equilibrio, la radiazione contenuta nel sistema è la stessa di quella che si avrebbe se i corpi A e B fossero neri. Ponendo dei filtri nella cavità si può generalizzare questo discorso ad ogni frequenza e dimostrare dunque il teorema di Kirchhoff enunciato nel paragrafo precedente; queste dimostrazioni non vengono qui riportate [2]. Inoltre è facile rendersi conto che i risultati precedenti valgono indipendentemente da quale sia la forma della cavità e dei corpi: in particolare non ha nessuna importanza quanto sia grande lo spazio tra i due corpi delimitato dalle pareti riflettenti; con un passaggio al limite si può affermare che le pareti riflettenti non hanno alcuna importanza: in una cavità di qualsiasi materiale vi è la radiazione di corpo nero, si stabilisce cioè una ben definita distribuzione di energia elettromagnetica $u(\nu, T)$ ¹. E' altrettanto facile convincersi della circostanza seguente: poiché le pareti emettono energia in tutte le direzioni e questa si riflette in tutte le direzioni, nella cavità vi è una densità di energia uniforme ed isotropa.

Questo paragrafo si conclude con alcune osservazioni di carattere storico: nonostante la dimostrazione del teorema di Kirchhoff, la prima cavità isoterma fu costruita solo da Lummer, Wien e Pringsheim a partire dal 1895, trentacinque anni dopo [3]. Le misure di corpo nero furono anche occasione per progressi di carattere tecnico: per misurare lo spettro di corpo nero fu inventato nel 1880, dall'astrofisico americano Langley, il *bolometro*. L'idea su cui lo strumento si basava era di fare assorbire la radiazione, separata nelle sue lunghezze d'onda mediante reticoli, da una resistenza in un ponte di Wheatstone: l'energia assorbita provocava un piccolo innalzamento della temperatura e questo, a sua volta, si traduceva in un incremento della resistenza; essendo il ponte di Wheatstone molto sensibile a variazioni delle resistenze che lo compongono, si

¹ Si può dimostrare [2] che il legame di questa funzione con la funzione $E(\nu, T)$ è $E(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} u(\nu, T)$.

riusciva a misurare con precisione l'energia incidente². E' questo un esempio nel quale è chiaro come progresso "teorico" e "sperimentale" non possano essere separati.

² E' chiaro che non era possibile misurare così lo spettro a tutte le lunghezze d'onda: questo strumento funzionava tra 600 e 20000 nm, cioè tra il visibile e l'infrarosso.

Capitolo 2

Tentativo classico di dedurre lo spettro di corpo nero

2.1 Introduzione

Nel paragrafo precedente si è dimostrato, con l'utilizzo della termodinamica, che in una cavità mantenuta alla temperatura T , di qualsiasi forma e materiale, si crea e si mantiene una ben definita densità di energia elettromagnetica $u(\nu, T)$. Appare chiaro che la ricerca della funzione $u(\nu, T)$ è un problema tanto ben posto quanto sono fondate le conclusioni della termodinamica. Tuttavia è anche possibile verificare sperimentalmente l'esistenza della funzione $u(\nu, T)$, e quindi la fondatezza del problema, se si ricorda la circostanza di seguito spiegata. Denotata con $E(\nu, T)$ la radiazione emessa da un corpo nero per unità di frequenza, tempo, area e angolo solido, si dimostra [2], come detto nella nota a pagina 9, che essa è legata alla densità di

energia $u(\nu, T)$ dalla relazione $E(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} u(\nu, T)$; allora, se si suppone (ragionevolmente) che un forellino nella cavità non alteri la densità di energia in essa presente, si può assumere che la radiazione uscente dal forellino sia proprio $E(\nu, T)$ ³. In questo modo si può, come anticipato, verificare l'esistenza della $u(\nu, T)$ e la sua indipendenza da forma e materiale, mediante misure di $E(\nu, T)$ su varie cavità.

Prima di analizzare i tentativi di dedurre la formula $u(\nu, T)$ si fa una precisazione. Se si preparasse una cavità con un'arbitraria densità iniziale di energia elettromagnetica $u_0(\nu)$, la distribuzione di equilibrio si raggiungerebbe solo mediante scambi di energia tra pareti e sistema-radiazione. Per trovare quindi la distribuzione di equilibrio occorre studiare gli scambi di energia tra la radiazione contenuta nella cavità e le pareti e imporre una condizione per cui tali scambi siano in media nulli⁴.

2.2 Un corollario del teorema di Kirchhoff: atomi come oscillatori

Una caratterizzazione degli scambi di energia tra radiazione e materia sarebbe potuto apparire un problema troppo arduo nel 1900, specialmente se la materia era ancora un oggetto tanto misterioso alla comunità scientifica che in essa non vi era nemmeno accordo circa l'esistenza degli atomi⁵. L'ostacolo poteva essere aggirato utilizzando il teorema di Kirchhoff precedentemente dimostrato: la radiazione di corpo nero è contenuta in qualsiasi cavità, a prescindere da quale sia il materiale che compone le sue pareti. Per questo il materiale che compone le pareti avrebbe potuto essere sostituito da

³ Per questo motivo si è soliti dire che il forellino si comporta come un corpo nero [2].

⁴ Si potrebbe paragonare il problema della ricerca della $u(\nu)$ di equilibrio alla ricerca della distribuzione di velocità $f(\vec{v})$ di un gas all'equilibrio: la differenza sta nel fatto che per il gas l'equilibrio si raggiunge per scambi di energia tra le molecole per urto, mentre, nel caso della radiazione, l'equilibrio si raggiunge mediante scambi di energia tra sistema e pareti. Nel primo caso gli scambi di energia che portano alla distribuzione di equilibrio sono tra i gradi di libertà del sistema; nel secondo caso sono tra ciascun grado di libertà e l'ambiente circostante.

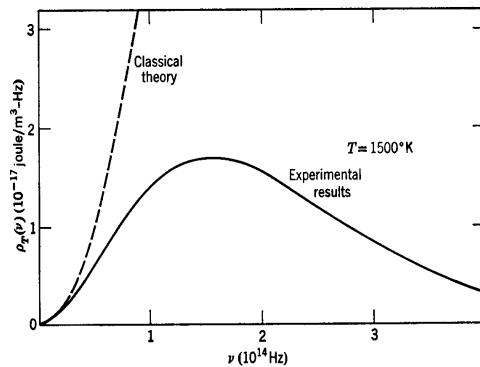
⁵ Questa era la situazione della comunità scientifica a fine ottocento [2].

un qualsiasi sistema su cui è possibile definire le coordinate termodinamiche e che possa scambiare energia elettromagnetica (o calore nel linguaggio della termodinamica) con la radiazione contenuta nella cavità. Planck dunque, nei suoi articoli, considerò le pareti della cavità come composte da oscillatori elettromagnetici, ciascuno con una frequenza propria. Planck, nei suoi articoli, non giustifica quanti oscillatori per ciascuna frequenza siano presenti per produrre lo spettro di corpo nero: anzi Planck suppone implicitamente che vi sia almeno un oscillatore per ciascuna frequenza.

2.3 La caratterizzazione classica dell'equilibrio radiazione materia

La densità di energia $u(\nu, T)$ si può calcolare seguendo due metodi differenti. Un primo metodo è quello seguito da Planck e affronta il problema nel modo più diretto possibile: scrivere un'equazione che caratterizzi l'equilibrio tra radiazione e materia; questo modo di procedere sarà seguito in questo paragrafo. Un secondo metodo è quello alla Rayleigh-Jeans: questo approccio, descritto nel paragrafo seguente, focalizza l'attenzione solo sulla radiazione e lascia irrisolto il problema di caratterizzare l'equilibrio radiazione materia. Entrambe le deduzioni, come si vedrà in seguito, conducono alla stessa relazione, in contrasto con i dati sperimentali⁶.

⁶ Vi è tuttavia un'aperta linea di ricerca secondo cui la legge di Planck non rappresenti la distribuzione di equilibrio, ma la distribuzione di energia di uno stato metastabile. Ciò sarebbe dovuto al cosiddetto effetto Boltzmann Jeans: il trasferimento di energia verso frequenze più alte è tanto più lento quanto più è alta la frequenza. Si veda in particolare Carati, Galgani, *The black body-spectrum, and the theory of dynamical systems*, in chaos in Astrophysics World Scientific Edt. (Singapore 2000).



Premettendo che nel resto del capitolo si seguirà l'ordine concettuale piuttosto che quello storico, si tratta ora il delicato problema di caratterizzare l'equilibrio radiazione materia, seguendo il ragionamento di Planck [2]. Per far ciò si farà uso delle seguenti circostanze:

1. L'elettrone è un oscillatore tridimensionale e isotropo: per questo i moti lungo i tre assi sono indipendenti e soggetti alle stesse equazioni. Inoltre poiché anche i campi (presenti in un punto delle pareti) sono in media uguali lungo i tre assi, tutta la "fisica" degli oscillatori è la stessa lungo i tre assi. Basterà quindi studiare cosa succede lungo un asse.

2. Se si suppone che l'elettrone si muova di moto armonico, la forza originata dal campo magnetico è trascurabile rispetto a quella del campo elettrico. Infatti se l'elettrone si muove di moto armonico:

- $v \sim \omega x$, dove v è la velocità, ω la pulsazione ed x la massima elongazione dell'oscillatore;
- Detto E il modulo del campo elettrico, e B il modulo del campo magnetico si ha:

$$E = c B \quad (2.1)$$

Per queste ragioni è facile stimare, assumendo la frequenza propria per esempio nell'infrarosso, ed elongazione massima dell'oscillatore di circa 5 Angstrom, che :

$$F_{Lorentz} \sim e v B \sim e \omega x \frac{E}{c} \ll e E \quad (2.2)$$

3. Per tenere conto del fatto che si sta trattando un oscillatore elettromagnetico e non meccanico, si modella l'irraggiamento nel modo spiegato qui di seguito.

Poiché l'energia persa per unità di tempo per irraggiamento è piccola rispetto a quella assorbita dal campo, si calcola l'energia media assorbita dall'oscillatore per unità di tempo, e si impone l'equilibrio uguagliandola a quella irraggiata in media nell'unità di tempo.

4. Si vuol specificare da chi deve considerarsi prodotto il campo elettrico che comparirà nella (2.6). Per questo si apra un parentesi. Le equazioni di Maxwell, se combinate con quelle di Newton, regolano completamente la dinamica della cavità: se si immagina di preparare la cavità con arbitrarie condizioni iniziali, si possono ricavare campi e posizioni della cariche ad ogni istante successivo; nonostante sia impossibile risolvere queste equazioni, si deve ammettere che ognuna delle equazioni che si può scrivere deve avere una soluzione che, ovviamente dipenderà da tutte le altre. Quello che in questo caso si può pensare di fare, però, è di considerare l'equazione del dipolo di parete e di inserire nel membro di sinistra la funzione campo elettrico "corretta", quella derivante cioè dalla soluzione completa del sistema. Ovviamente la soluzione dell'equazione per il moto del dipolo dipenderà dalla forma analitica del campo elettrico, che non è possibile conoscere: tuttavia nel seguito sarà possibile dedurre una legge importante pur non potendo scrivere la forma analitica corretta del campo elettrico.

5. L'energia media irradiata per unità di tempo da un dipolo oscillante vale:

$$\partial_t U = \frac{\mu_0 p_0 w_0^4}{12 \pi c} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{2 e^2}{3 m c^3} w_0^2 U \quad (2.3)$$

con ovvio significato della notazione.

Si procede quindi come preannunciato. Si supponrà ora che il campo sia nullo dopo un tempo T molto grande rispetto al periodo proprio di oscillazione. Si esprime dapprima il campo come integrale di Fourier:

$$E_x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) e^{2\pi i v t} dv \quad (2.5)$$

e si risolve l'equazione:

$$\partial_{tt} x + w_0^2 x = e E_x(t) \quad (2.6)$$

Si verifica che una soluzione di questa equazione è data da:

$$x(t) = x_0 \sin(2 \pi \nu_0 t + \varphi) + \frac{e}{2 \pi \nu_0 m} \int_0^t dt' E_x(t') \sin(2 \pi \nu_0 (t - t')) \quad (2.7)$$

dove x_0 e φ sono individuati dalle condizioni iniziali, ma sono inessenziali per il calcolo seguente. Si ricava allora la potenza media P fornita all'oscillatore:

$$P = \frac{e}{T} \int_0^t dt' E_x(t') \partial_t x = \frac{e^2}{2 m T} |f(\nu_0)|^2 \quad (2.8)$$

Per esprimere l'ultimo membro della (2.8) in termini della densità di energia $u(\nu)$ si ricorda che:

- all'equilibrio la densità di energia *media* (indicata con la lettera u) è *in media* la stessa nelle varie direzioni, cioè vale l'equazione $u = 3 \varepsilon_0 \langle E_x^2 \rangle^7$;
- vale il teorema di Parseval: $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu)^2 d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} E_x(t)^2 dt$.

In questo modo si riesce ad esprimere l'ultimo membro della (2.8) in termini della densità di energia $u(\nu)$:

$$u(\nu) = 6 \frac{\varepsilon_0}{T} |f(\nu)|^2 \quad (2.9)$$

Sostituendo (2.9) in (2.8) si ottiene:

$$P = \frac{e^2}{12 m \varepsilon_0} u(\nu) \quad (2.10)$$

Planck caratterizza l'equilibrio radiazione materia imponendo che la potenza media assorbita P deve essere emessa sottoforma di radiazione; tenendo conto di (2.3) questa condizione si scrive:

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon \quad (2.11)$$

⁷ Qui si è utilizzata ancora la circostanza $E = cB$, per la quale risulta che l'energia è metà elettrica e metà magnetica.

dove si è indicato con ε l'energia dell'oscillatore di frequenza ν . Si noti che nella dimostrazione precedente l'energia dell'oscillatore è stata imposta costante: è proprio questa condizione l'origine della (2.11) determinata dalle condizioni iniziali. Tuttavia in seguito sarà chiamata *energia media* per questo motivo: ogni periodo T come quello qui considerato, ha certe condizioni iniziali su cui l'energia dell'oscillatore è costante; il motivo per cui tra un periodo T e l'altro l'energia dell'oscillatore non è costante risiede nel fatto che, nello scrivere l'equazione (2.11), si è imposta l'uguaglianza di valori medi dell'energia.

Questo paragrafo si conclude osservando che, se $\varepsilon = kT$, come previsto dall'equipartizione dell'energia, la formula (2.11) diviene la cosiddetta formula di Rayleigh-Jeans, che è in contrasto con i dati sperimentali ad alte frequenze⁸.

2.4 La formula di Rayleigh-Jeans: i limiti del teorema di equipartizione

Il modo di calcolare la $u(\nu, T)$ con il metodo “alla Rayleigh-Jeans” si basa sulla seguente osservazione: il campo elettromagnetico all'interno della cavità può essere decomposto in modi normali. Ciascun modo normale si comporta come un oscillatore armonico di una certa frequenza ν . Quindi, per ottenere l'energia che la radiazione in equilibrio alla temperatura T possiede alla frequenza ν , basta moltiplicare l'energia (media) il numero di modi associati a quella frequenza⁹. Se si considera inoltre che

⁸ Alte frequenze o basse frequenze sono le frequenze per cui $h\nu$ è di ordine di grandezza maggiore o minore di kT .

⁹ L'insieme delle frequenze ammissibili all'interno di una cavità costituisce un insieme numerabile. Tuttavia per questioni di comodità si tratterà, come fatto in letteratura [2], questo insieme come un

ogni modo normale si comporta come un oscillatore armonico, e che l'energia media di un oscillatore armonico alla temperatura T vale kT , (dove k è la costante di Boltzmann), si ottiene la nota formula di Rayleigh-Jeans:

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 kT \quad (2.12)$$

dove $\varepsilon = kT$ è l'energia media di uno degli oscillatori del campo.

Si è già detto che la formula di Rayleigh-Jeans è in disaccordo con i dati sperimentali ad alte frequenze. Nelle parole di Rayleigh [4]:

“Se essa [la legge che qui è stata chiamata “legge di Rayleigh-Jeans”] fosse applicabile a tutte le lunghezze d’onda, l’energia totale di radiazione ad una data temperatura dovrebbe essere infinita [...]. Mi sembra che si debba ammettere il fallimento della legge di equipartizione in questi casi estremi. Se è così, è ovviamente molto importante capirne la ragione.”

Si propone una spiegazione del perché, probabilmente, la deduzione di Rayleigh-Jeans andrebbe rivista anche in ambito classico. Il principio di equipartizione dell'energia prevede, con la formula (2.12) che la densità di energia cresca illimitatamente con la frequenza. Questa affermazione è tuttavia in netto contrasto con la seguente ragionevole osservazione: un'onda di frequenza ν esiste nella cavità solo perché vi sono degli oscillatori di frequenza ν che possono generarla; dunque, non essendoci oscillatori con frequenze grandi a piacere, va rivisto il contenuto del principio di equipartizione che prevede che la densità di energia cresca illimitatamente con la frequenza. Inoltre la mancanza di oscillatori di frequenza oltre una certa soglia costituirebbe un limite d'integrazione fisico all'integrale della densità (2.12), altrimenti infinito: il principio di equipartizione pare funzionare fino ad una certa frequenza.

Si noti in conclusione che, confrontando il ragionamento di Rayleigh Jeans con quello di Planck, si conclude che l'energia media di un oscillatore delle pareti con frequenza ν

continuo, definendo una densità di modi, cioè una funzione $g(\nu)$, tale che $g(\nu)d\nu$ sia uguale al numero di modi con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$.

deve essere uguale a quella del modo normale del campo con frequenza ν : si può infatti dimostrare che gli oscillatori atomici scambiano energia quasi esclusivamente con il modo di frequenza uguale alla loro frequenza propria¹⁰. La circostanza per cui l'energia media dell'oscillatore di campo debba essere uguale a quella dell'oscillatore di parete (purchè essi abbiano la stessa frequenza propria) è, in fondo, una questione ovvia: in un sistema all'equilibrio termodinamico i gradi di libertà del sistema che *possono* scambiarsi energia, *devono* possedere la stessa energia media (altrimenti l'energia passerebbe da un grado di libertà all'altro e si violerebbe l'equilibrio). Quale sia questa energia media risulta è problema più delicato ed è il cuore della questione.

2.5 Il lavoro di Planck: la quantizzazione dell'oscillatore armonico

A questo punto si riporteranno i passaggi principali del lavoro di Planck in cui si ipotizzò, per la prima volta nella storia della fisica, che l'energia di un oscillatore potesse assumere valori discreti, cioè che la “meccanica” dovesse essere “quantistica”.

Nonostante le difficoltà teoriche nello studio della radiazione di corpo nero, i risultati sperimentali erano chiari: la relazione corretta era un'interpolazione tra la legge di Rayleigh-Jeans (valida per basse frequenze) e la legge, proposta da Wien, valida ad alte frequenze:

$$u(\nu, T) = a \nu^3 e^{-b\nu/T} \quad (2.13)$$

¹⁰ E' questa una proprietà meccanica degli oscillatori forzati con tempo di smorzamento trascurabile rispetto al periodo proprio di oscillazione come quelli atomici presi in considerazione.

Planck, nell'ottobre del 1900, trovò una relazione che si adattava bene con i dati sperimentali disponibili. Planck non interpolò le due relazioni direttamente ma interpolò delle relazioni termodinamiche che discendevano dalle leggi di Wien e Rayleigh-Jeans. Si riporta ora il ragionamento di Planck.

Imponendo che le formule di Rayleigh Jeans e Wien siano del tipo proposto da Planck (2.11), si ottiene:

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 kT \quad (\text{Rayleigh Jeans})$$

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon = a \nu^3 e^{-b \nu / T} \quad (\text{Wien})$$

Da queste relazioni, ricavando $\frac{1}{T}$ e ponendo $\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}$, si ottiene rispettivamente:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon} \quad (\text{Raileigh Jeans})$$

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{b\nu} \ln\left(\frac{a\varepsilon}{\nu}\right) \quad (\text{Wien})$$

A questo punto Planck osserva che derivando ancora le relazioni precedenti si ottiene:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{1}{b \nu \varepsilon} \quad (\text{Wien}); \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{k}{\varepsilon^2} \quad (\text{Rayleigh Jeans});$$

E propone di interpolare le derivate seconde in questo modo:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{k}{\varepsilon(\varepsilon + h\nu)}$$

dove h è una costante indeterminata (che sarà la famosa costante di Planck);

Integrando la (3.4) si ottiene:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{k}{h\nu} \ln\left(\frac{\varepsilon + h\nu}{\varepsilon}\right)$$

da cui si ottiene l'importantissima relazione:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (2.15)$$

e sostituendo nella (2.11) si ottiene

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \frac{h \nu^3}{e^{kT} - 1} \quad (2.16)$$

Questa formula era in ottimo accordo con i dati sperimentali purchè h assumesse il valore $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg s, (molto vicino al valore oggi accettato $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg s) e k assumesse il valore $1,346 \cdot 10^{-16}$ erg /grado (molto vicino al valore attuale $1,380 \cdot 10^{-16}$ erg /grado)¹¹ [2].

Si poneva adesso il problema di giustificare teoricamente la relazione (2.15) per l'energia media dell'oscillatore. La soluzione, come già anticipato, sarà la quantizzazione delle energia dell'oscillatore armonico. Con le parole di Planck dell'articolo del 14 dicembre 1900:

“Se E_ν fosse considerata come una grandezza divisibile illimitatamente, la ripartizione [dell'energia E_ν tra gli z_ν oscillatori di frequenza ν] sarebbe possibile in infiniti modi. Noi però, e questo è il punto più essenziale di tutto il calcolo, consideriamo E_ν come composto di un numero del tutto determinato di parti finite e ci serviamo perciò della costante fisica $h=6.55 \cdot 10^{-27}$ erg sec. Questa costante moltiplicata per la frequenza ν comune ai risuonatori dà l'elemento di energia ε_0 in erg; dividendo E_ν per ε_0 otteniamo il numero n_ν degli elementi di energia che sono da ripartire tra i z_ν risuonatori. Quando il quoziente calcolato non è un numero intero, si prende per n_ν un numero intero vicino.”

Quindi Planck propone che valga l'uguaglianza:

$$E_\nu = z_\nu \varepsilon = n_\nu \varepsilon_0 = n_\nu h \nu \quad (2.17)$$

¹¹ Da un punto di vista storico è interessantissimo osservare che è questa la prima misura della costante k di Boltzmann che portò Planck anche a calcolare facilmente il numero di Avogadro (dall'equazione dei gas perfetti), la carica dell'elettrone (dalle leggi di Faraday sull'elettrolisi) e la costante di Boltzmann (integrando la densità spettrale così ottenuta).

e pare dire che l'energia di un oscillatore assume valori multipli di $h\nu$.¹²

Questo passaggio è utile perché si sa dal calcolo combinatorio si sa che i modi in cui si possono disporre questi n_ν quanti tra gli z_ν oscillatori vale:

$$W_\nu = \frac{(z_\nu + n_\nu - 1)!}{(z_\nu - 1)!(n_\nu)!}$$

per cui si può utilizzare la formula di Boltzmann per l'entropia:

$$S = k \log W_\nu$$

e ottenere, con la consueta approssimazione di Stirling, la formula per l'entropia del sistema di oscillatori di frequenza ν .

$$S = k(z_\nu + n_\nu) \log(z_\nu + n_\nu) - z_\nu \log z_\nu - n_\nu \log n_\nu$$

Da questa si può ottenere, dividendo per z_ν e ricordando (2.17) la formula dell'entropia dell'oscillatore il funzione della sua energia

$$s = k \left[\left(\frac{\varepsilon}{h\nu} + 1 \right) \log \left(\frac{\varepsilon}{h\nu} + 1 \right) - \frac{\varepsilon}{h\nu} \log \left(\frac{\varepsilon}{h\nu} \right) \right]$$

Da cui, ricordando che $\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}$, si ottiene:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \log \left(1 + \frac{h\nu}{\varepsilon} \right)$$

ossia:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{1}{kT}} - 1} \quad (2.18)$$

che è proprio la formula cercata.

La soluzione di Planck si può riassumere così: un oscillatore ha l'energia media data dalla (2.15) perché esso può assumere solo un insieme discreto di valori multipli della

¹² Si è detto che *pare* perché Planck non lo scrive esplicitamente; anzi la quantizzazione dell'oscillatore è in contrasto con quanto scrive nell'ultimo rigo: se l'energia fosse veramente quantizzata non ci sarebbe stato bisogno di approssimare all'intero più vicino [6] [7] [8].

sua frequenza fondamentale. Infatti, con questa ipotesi acquista significato il calcolo l'entropia totale del sistema di oscillatori come logaritmo del numero di modi in cui lo stato con energia complessiva E_v si può realizzare distribuendo gli n_v quanti di energia tra gli z_v oscillatori; si può dedurre così l'entropia specifica e l'energia dalla solita relazione $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}$.

Si noti anche che, sebbene l'ipotesi di quantizzazione fornisce la formula corretta per l'energia media dell'oscillatore, essa non è compatibile con la relazione $u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon$, che presuppone un insieme continuo di valori per l'energia dell'oscillatore meccanico forzato. Una considerazione a posteriori: si potrebbe ottenere una dimostrazione corretta della legge di Planck (2.16) ripercorrendo tutta la dimostrazione di Planck che porta alla (2.18), con l'unica prescrizione di riferirsi agli oscillatori di campo, invece che a quelli materiali che compongono la parete.

L'ultima osservazione, che è un'osservazione a posteriori, è che si può dimostrare che la distribuzione di energia $\varepsilon_\nu = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$ rende massima l'entropia totale dell'insieme di oscillatori $S = \sum_\nu S_\nu = \sum_\nu k \log W_\nu$. Questa è una circostanza interessantissima: nonostante la "meccanica" sia rivoluzionata dalla quantizzazione dell'energia, rimane valida la massimizzazione dell'entropia all'equilibrio. Ciò è possibile perché la termodinamica, essendo una teoria fenomenologica, è compatibile con la descrizione quantistica della materia.

Questo paragrafo si conclude anticipando che nel proseguo della tesi saranno fornite due dimostrazioni non contraddittorie della formula di Planck. La prima, sul modello di Rayleigh-Jeans, incurante di caratterizzare microscopicamente l'equilibrio radiazione materia, sarà data nel capitolo 4; quella sarà basata su due assunzioni: la prima sarà che l'energia di un oscillatore (di campo in questo caso) di frequenza propria ν possa assumere solo multipli interi di $h\nu$ e che valga la distribuzione di energia di Boltzmann anche per gli oscillatori di campo. La seconda dimostrazione sarà data nel capitolo 5 ed è quella data da Einstein nel 1917, nell'articolo "*La teoria quantica della radiazione*"

in cui si caratterizzerà l'equilibrio radiazione materia con una teoria, per l'appunto "quantica".

Capitolo 3

L'origine del quanto di luce

3.1 Il giudizio profetico di Einstein sul lavoro di Planck

Il precedente capitolo si è chiuso con alcuni commenti circa il lavoro di Planck del 1900. Questo capitolo si apre con il commento di Einstein al lavoro di Planck. Queste parole di Einstein, tratte dalla sua autobiografia scientifica [5], costituiscono la sintesi di quanto contenuto nei prossimi due capitoli. Vengono qui riportate come introduzione; saranno analizzate in dettaglio nel seguito.

“In realtà, essa [la deduzione di Planck della legge di corpo nero] presuppone implicitamente che l'energia venga assorbita ed emessa dal singolo oscillatore soltanto sottoforma di “quanti” di grandezza $h\nu$, e che, quindi, l'energia di una

struttura meccanica capace di oscillare, così come l'energia radiante, possa soltanto trasformarsi in simili quanti, in contrasto con le leggi della meccanica e dell'elettrodinamica. La contraddizione con la dinamica risulta fondamentale, mentre la contraddizione con l'elettrodinamica potrebbe essere di minor rilievo. La relazione che esprime la densità dell'energia radiante è conciliabile con le equazioni di Maxwell, ma non rappresenta una conseguenza necessaria di esse. Che questa espressione fornisca i valori medi importanti, lo si capisce dal fatto che le leggi di Stefan Boltzmann e di Wien, le quali sono in accordo con essa, sono in accordo con l'esperimento. Tutto ciò mi fu chiaro subito dopo la pubblicazione dell'opera fondamentale di Planck, per cui, senza aver nessun sostituto per la meccanica classica, potei concepire lo stesso, quali sarebbero state le conseguenze di questa legge della radiazione termica in relazione all'effetto fotoelettrico ed altri fenomeni connessi alla trasformazione dell'energia radiante, ed in relazione al calore specifico dei solidi.”

Einstein porta alla luce diverse questioni. Una prima questione, espressa al capitolo 2, è la necessità di una nuova meccanica “quantizzata”. Una seconda questione evidenzia come la discretizzazione dell'energia porti con sé la necessità del quanto di luce.

3.2 La necessità del quanto di luce

La necessità del quanto di luce si può mettere in luce con il seguente argomento, riportato in [9]. Per un sistema chiuso, come per esempio un oscillatore armonico isolato, la quantizzazione dell'energia non porta evidenti conseguenze con sé: la quantizzazione può essere semplicemente considerata una prescrizione (non spiegabile) cui il sistema deve soddisfare, da affiancare alla fisica classica. Se invece si considera un sistema a energie discrete, che scambi energia con un altro

sistema, si capisce che, poiché sono disponibili solo alcuni stati di energia, anche lo scambio di energia debba essere quantizzato, cioè per pacchetti.

Occorre ora chiedersi quanto l'eventuale costruzione di una nuova meccanica ad energie discrete influisca sulla validità dell'elettromagnetismo di Maxwell. Come si evince dalle parole precedenti, la posizione di Einstein è fiduciosa: la localizzazione dell'energia nel campo elettromagnetico non è una conseguenza delle equazioni di Maxwell¹³. Infatti, la teoria elettromagnetica classica associa ad ogni punto sede di campo elettrico \vec{E} , o magnetico \vec{B} , una densità di energia proporzionale al modulo quadro del campo presente; tuttavia, come già accennato questa non è una conseguenza delle equazioni ma un'ipotesi che è sempre apparsa in accordo con gli esperimenti. Nulla esclude che la relazione tra campo ed energia elettromagnetica sia un'altra: è possibile immaginare un modello in cui le equazioni di Maxwell rimangano quelle ben note e si modifichi la teoria solo nell'equazione che lega il campo all'energia elettromagnetica.

3.3 L' introduzione termodinamica del quanto

Nell'articolo del 1905 *“Un punto di vista euristico relativo alla generazione e alla trasformazione della luce”* [11] Einstein mostra come, dal punto di vista termodinamico, la radiazione di frequenza ν si comporti come un gas di particelle di particelle di energia $h\nu$ [12][13]. Questo articolo segnò l'origine della ripresa sul dibattito circa la natura della luce, iniziato dal tempo di Newton. Prima di commentare le conseguenze dell'articolo è bene ricordare i tratti fondamentali del lavoro di Einstein. L'articolo parte con il ricordare la formula di Wien che,

¹³ Si riportano le parole con cui Feynman, nel suo manuale [10], si esprime sulla questione: *“C'è effettivamente un numero infinito di differenti possibilità per u ed S [la densità di energia e il vettore di Poynting] e finora nessuno ha pensato un modo sperimentale di stabilire quella giusta! L'idea comunemente accettata è che la più semplice sia probabilmente la più corretta, ma si deve dire che non sappiamo con certezza quale sia l'effettiva distribuzione nello spazio dell'energia del campo elettromagnetico.”*

per frequenze superiori a $\bar{\nu}$ tale che $h\bar{\nu} \sim 10 kT$, riproduce correttamente i risultati sperimentali:

$$u(\nu, T) = a \nu^3 e^{-b \nu / T}$$

con a e b costanti incognite. Successivamente si prende in esame, dal punto di vista termodinamico, il sistema costituito dalla radiazione di frequenza ν , descritto dalle coordinate indipendenti V e T . Si osserva che vale la ben nota relazione termodinamica:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

e che, poiché entropia ed energia sono proporzionali al volume della cavità, l'ultima relazione si può anche riscrivere $\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}$, dove s ed u sono rispettivamente entropia ed energia per unità di volume. A questo punto Einstein osserva che si può ricavare la temperatura in funzione dell'energia dalla legge sperimentale di Wien e quindi utilizzare la relazione precedente per ricavare l'entropia specifica della radiazione di frequenza ν . Nota l'entropia specifica, è facile ricavare l'entropia; si ottiene la relazione:

$$S(U, V) = -\frac{U}{b \nu} \ln \left(\frac{U}{a \nu^3 V} - 1 \right)$$

A questo punto il passaggio cruciale consiste nel considerare la variazione di entropia in una trasformazione ad energia costante, in cui il volume passa da V a V' . Questa vale:

$$\Delta S = \frac{U}{b \nu} \ln (V'/V)$$

Se si considerasse ora la stessa trasformazione (espansione isoenergetica) per un gas ideale costituito da N particelle, si otterrebbe:

$$\Delta S = Nk \ln \left(\frac{V'}{V} \right)$$

Con il confronto tra le due relazioni precedenti, Einstein suggerisce l'ipotesi che la radiazione di frequenza ν sia composta da N particelle di energia $h \nu$. Ora poiché nella formula di Wien $b = \frac{h}{k}$, l'ipotesi di Einstein può essere riformulata dicendo che la radiazione di frequenza ν , per ν sufficientemente alta, si comporta come un gas di N particelle, ciascuna di energia $h \nu$. In seguito nella Storia della Fisica si userà dire che la cavità è sede di un *gas di fotoni*. E' chiaro che questa non è una dimostrazione esauriente dell'esistenza dei quanti di luce: tuttavia la spiegazione, nello stesso articolo, di fenomeni quali l'effetto fotoelettrico è stata storicamente considerata un ottimo invito di riflessione sulla realtà di tale ipotesi [13].

Come già anticipato, questo articolo porta in luce un dibattito apparentemente chiuso sulla natura della luce: l'esperienza di Young e la diffrazione parevano aver sancito la vittoria dell'interpretazione corpuscolare della luce. Qui invece Einstein porta alla ribalta la teoria corpuscolare: è chiaro che non era possibile ritornare alla semplice teoria di Newton perché essa non fornisce spiegazione di fenomeni ondulatori quali interferenza e diffrazione. Qui si potrebbe proseguire in un'analisi sullo sviluppo concettuale delle idee sulla natura della luce [14][15], ma ciò esula dagli scopi di questa tesi: quello che per il proseguo è importante è l'introduzione dell'ipotesi di pacchetti o quanti di luce. Nel prossimo paragrafo si apre una parentesi e si mostra che con l'ipotesi del gas di fotoni si può dimostrare l'equazione di stato della cavità.

3.4 Il gas di fotoni e l'equazione di stato di una cavità: una problematica gnoseologica

Si vuol provare che l'ipotesi del gas di quanti di luce o fotoni predice esattamente l'equazione di stato della cavità, purchè ad essi sia associata una quantità di moto pari a $\frac{E}{c}$ [9]. La dimostrazione è analoga a quella riportata in tutti i manuali che trattano la teoria cinetica dei gas [16]. Per calcolare la pressione esercitata dal gas di fotoni sulle pareti, si procede in questo modo: invece di trattare dell'emissione e dell'assorbimento dei pacchetti di energia si suppone che questi rimbalzino elasticamente sulle pareti; questa pare un'ipotesi ragionevole se si tiene conto del fatto che, all'equilibrio il numero di pacchetti di energia deve essere, almeno in media, costante¹⁴.

Si ipotizza, sempre per semplicità, che la cavità sia di forma cubica di lato L ; la pressione, cioè la forza media esercitata sulle pareti per unità di tempo, vale:

$$P = \sum_{\nu} n(\nu) \frac{2 p_x(\nu)}{L^2 \Delta t}$$

dove:

- Δt è l'intervallo di tempo tra due urti di uno stesso fotone sulla stessa parete,
- $n(\nu)$ è il numero di fotoni di frequenza ν , che può essere calcolato come $\frac{u(\nu)}{h\nu}$,
- $p_x(\nu)$ è la quantità di moto media dei fotoni di frequenza ν .

¹⁴ Il fatto per cui i fotoni possono essere emessi o assorbiti dalla pareti nella cavità rende il numero di fotoni una variabile non dipendente, a differenza di quanto succede per un gas reale in una cavità.

Detta c_x la velocità media dei fotoni lungo l'asse x, si può valutare $\frac{1}{\Delta t}$ come $\frac{c_x}{2L}$, e quindi si ottiene:

$$P = \sum_{\nu} n(\nu) \frac{p_x(\nu) c_x}{L^3}$$

Inoltre si può supporre che, come per tutte le particelle puntiformi della fisica newtoniana, per i quanti di luce i vettori quantità di moto e velocità siano paralleli, per cui valga la relazione:

$$\frac{p_x}{c_x} = \frac{p}{c}$$

Sostituendo questa nella relazione precedente e supponendo $c_x^2 = \frac{c^2}{3}$ si ottiene

$$P = \sum_{\nu} \frac{p(\nu) c}{3V}$$

Ora: se si suppone, come anticipato all'inizio, che per i fotoni valga la relazione $E = pc$ ¹⁵, si ottiene proprio l'equazione di stato della radiazione $P = \frac{U}{3V} = \frac{u}{3}$ [17][18]. In appendice si fornisce una dimostrazione della stessa equazione basata completamente sulle equazioni di Maxwell: è interessante osservare come due descrizioni completamente diverse della radiazione elettromagnetica, quella ondulatoria e quella dei quanti di luce siano capaci di creare un'immagine di ciò che succede all'interno della cavità e di predirne le stesse leggi macroscopiche; è questo un esempio della problematica gnoseologica insita nella meccanica quantistica.

¹⁵ La relazione $E = pc$ è già presente nella teoria della relatività ristretta e nell'elettromagnetismo classico. Nella relatività ristretta rappresenta la relazione di *mass shell* per una particella di massa nulla che si muove alla velocità della luce. In elettrodinamica classica vale la relazione $\vec{S} = \vec{p} c^2$ dove \vec{S} è il ben noto vettore di Poynting (energia per unità di area e di tempo) e \vec{p} è la densità di quantità di moto del campo elettromagnetico (il fattore c in più aggiusta solo le dimensioni).

Capitolo 4

Il problema del calore specifico dei solidi: prima conferma per la nuova meccanica

4.1 La situazione sperimentale: un altro fallimento dell'equipartizione?

Il problema del calore specifico nei solidi è il problema antenato del fonone, allo stesso modo per cui il problema di corpo nero ha dato origine al concetto di fotone. La ragione di questa analogia è che allo stesso modo per cui una cavità è il mezzo in cui si stabiliscono onde elettromagnetiche, di cui il fotone è il quanto di

oscillazione, un solido è un mezzo in cui si stabiliscono onde stazionarie di vibrazione degli atomi, il cui quanto è il fonone.

Questo è chiaramente un discorso a posteriori. Dal punto di vista storico, invece, il problema del calore specifico nei solidi non era chiaramente avvertito nei primi anni del '900: molto più avvertito era il problema per cui le molecole biatomiche, a temperatura ambiente, parevano non vibrare, come se il grado di libertà vibrazionale fosse “congelato” [19]. Questo problema avrà la soluzione nella quantizzazione delle vibrazioni: allo stesso modo per cui le alte frequenze in una cavità sono “sopresse” sotto certe temperature, così il grado di libertà vibrazionale è soppresso per le molecole biatomiche a temperatura ambiente. Il problema del calore specifico nei solidi era, come anticipato, un problema considerato molto meno importante. La questione era questa: la legge sperimentale di Dulong e Petit [20] del 1819 proponeva che il calore specifico molare dei solidi fosse una costante; in termini della storicamente successiva costante k di Boltzmann, tale costante era pari a $3k/N_A$, con N_A numero di Avogadro. Il pur discusso principio di equipartizione dell'energia era capace di rendere conto di questa legge così [2]: si modellizzava il solido come un sistema tridimensionale di oscillatori accoppiati, per il quale si scriveva la lagrangiana nell'intorno di un punto di equilibrio stabile; si passava a coordinate normali, disaccoppiando le equazioni, e si applicava il principio di equipartizione dell'energia ai $3N$ modi normali di oscillazione del sistema degli N atomi [21]. Così facendo si ottiene:

$$U = 3N k T$$

da cui si ottiene :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk = 3 k N_A n$$

dove n è il numero di moli della sostanza in questione. Questa legge pareva ben verificata a temperatura ambiente, a parte alcune eccezioni, tra cui il diamante; queste eccezioni parevano richiedere semplicemente qualche miglioramento alla teoria, piuttosto che una revisione totale di essa.

4.2 La quantizzazione dell'oscillatore armonico spiega la legge di corpo nero “alla Rayleigh-Jeans”

Il lavoro di Einstein del 1907 “*La teoria planckiana della radiazione e la teoria dei calori specifici*” [22] dimostra che quelle piccole eccezioni erano in realtà comuni a tutti i materiali, a patto di scendere a temperature sufficientemente basse. A prima vista potrebbe sembrare arbitrario l'interesse di Einstein per i calori specifici e potrebbe sembrare fortuita la sua scoperta. Einstein invece, mosso dall'ipotesi di comprendere il significato della sperimentalmente confermata relazione di Planck (2.16), afferma:

“Se gli oscillatori elementari che sono usati nella teoria dello scambio di energia tra radiazione e materia non possono essere interpretati nel senso attuale della teoria cinetico-molecolare, non dobbiamo forse modificare anche la teoria per gli altri oscillatori che sono usati nella teoria molecolare del calore?”

Il percorso di Einstein è questo: chiarire il significato della legge di corpo nero, dandone una dimostrazione non contraddittoria, per poi estendere il suo ragionamento al problema del calore specifico dei solidi. Tutto ciò è fatto nel citato articolo di Einstein del 1907; l'importanza di questo articolo è duplice: oltre a risolvere il problema del calore specifico dei solidi, questo è il primo articolo in cui si propone che la meccanica debba essere davvero quantizzata. Einstein, infatti, dimostra la formula di Planck supponendo che l'energia di oscillatore armonico possa assumere solo valori multipli della sua frequenza propria e che la probabilità di uno stato dinamico sia data dalla solita statistica di Boltzmann. Viene ora riportata la dimostrazione [23][24]. Si vuol calcolare l'integrale:

$$\varepsilon = \frac{\iint dq dp H(p, q) e^{-\beta H(p, q)}}{\iint dq dp e^{-\beta H(p, q)}}$$

dove:

- $\beta = \frac{1}{kT}$,
- $H(p, q) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m}$.

Tuttavia l'ipotesi che l'energia possa assumere solo valori discreti rende le variabili p e q non più indipendenti; un modo analitico di tenere conto di questa condizione è usare la formula:

$$\varepsilon = \frac{\iint dq dp H(p, q) \sum_{n=0}^{\infty} \delta(H(p, q) - n \hat{\varepsilon}) e^{-\beta H(p, q)}}{\iint dq dp e^{-\beta H(p, q)}}$$

Si procede ora con il cambiamento di variabili:

$$q = \sqrt{2 \frac{A}{m\omega}} \cos t$$

$$p = -\sqrt{2m\omega A} \sin t$$

perché in questo modo l'hamiltoniana assume la forma $H(t, A) = \omega A$. Si calcola lo Jacobiano della trasformazione e si trasforma l'integrale in questo modo:

$$\varepsilon = \frac{\iint dA dt H(t, A) \sum_{n=0}^{\infty} \delta(H(t, A) - n \hat{\varepsilon}) e^{-\beta H(t, A)}}{\iint dA dt e^{-\beta H(t, A)}}$$

Ora si integra su t a numeratore e denominatore e si ottiene:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hat{\varepsilon} e^{-\beta n \hat{\varepsilon}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hat{\varepsilon}}} = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hat{\varepsilon}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hat{\varepsilon}}} = \frac{\hat{\varepsilon}}{e^{\beta \hat{\varepsilon}} - 1}$$

Ora, se si pone $\hat{\varepsilon} = h\nu$, si ottiene che l'energia media di un oscillatore vale

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

oscillatore di campo: "oscillatore" è ogni sistema con la nota hamiltoniana

quadratica. Si noti l'importanza di utilizzare la distribuzione canonica, supposta vera anche nella nuova teoria per il suo significato probabilistico [25].

Storicamente, tuttavia, Einstein considerò vera la relazione (2.11), cioè $u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 \varepsilon$, con ε energia media dell'oscillatore di parete, dimostrata da Planck con la teoria classica, e sostituì la nuova formula per l'energia media dell'oscillatore. Così facendo ottenne ovviamente la formula corretta: tuttavia questa dimostrazione non si può considerare del tutto soddisfacente perché basata ancora sulla formula (2.11), che è incompatibile con le energie discrete. Una dimostrazione non contraddittoria sarebbe quella di considerare la dimostrazione di Planck sul modello di Rayleigh Jeans: si contano i modi con frequenze tra ν e $\nu + d\nu$ e si moltiplicano per l'energia media di un oscillatore prima ricavata. In questo modo si ottiene la relazione di Planck in modo non contraddittorio¹⁶.

4.3 La quantizzazione dell'oscillatore armonico risolve il problema dei calori specifici

A questo punto il programma di Einstein prosegue rispondendo alla domanda prima riportata: “*non dobbiamo forse modificare anche la teoria per gli altri oscillatori che sono usati nella teoria molecolare del calore?*” Quello che Einstein fa è applicare la formula per l'energia media di un oscillatore alla temperatura T agli oscillatori atomici del solido. Qui occorrono delle precisazioni. Innanzitutto non bisogna scordare che il 1907, anno in cui Einstein scrive l'articolo citato, non vi è ancora accordo generale sull'esistenza degli atomi, per cui appare chiaro che ben

¹⁶ Un'altra dimostrazione che, assunta quantizzata l'energia degli oscillatori di campo, conduca alla corretta legge di corpo nero è stata data nel capitolo 2, con l'argomento statistico di Planck.

poco si sapeva sulla struttura dei solidi. Einstein propose che un solido fosse composto da una struttura tridimensionale di oscillatori armonici, oscillanti tutti alla stessa frequenza [2]: questo significava trascurare l'accoppiamento tra gli oscillatori, ed Einstein era ben consapevole della provvisorietà del suo lavoro. Nonostante ciò, Einstein ottenne notevoli risultati. Il procedimento seguito da Einstein è il seguente: partendo dalle equazioni ovvie:

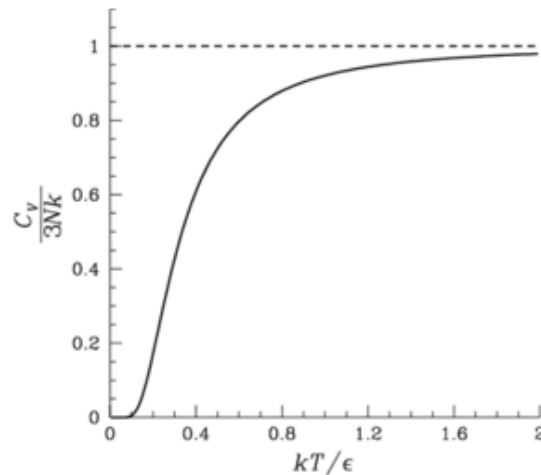
$$U = 3N \varepsilon$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T};$$

dove ε è l'energia media di un oscillatore unidimensionale, Einstein applica la formula precedentemente ricavata per l'energia media di un oscillatore e ottiene la funzione:

$$C_V = 3 N k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}$$

che viene riportata in funzione della variabile adimensionale $\frac{kT}{h\nu} = \frac{kT}{\varepsilon}$



4.4 Osservazioni, possibili miglioramenti teorici, conferme sperimentali

Sono necessarie alcune osservazioni. Primo: la relazione precedente permette, nota la temperatura ed il calore specifico, di calcolare la frequenza di oscillazione degli atomi. Si ottiene, a temperatura ambiente, un valore nell'infrarosso, valore per cui il solido manifesta un picco di assorbimento: ciò costituisce una prima conferma della bontà di una così bizzarra teoria sugli oscillatori armonici [22]. Secondo: il calore specifico va a zero, quando la temperatura va a zero. Questa proprietà, ancora vera in teorie più raffinate [26][27][28], non era nuova nella fisica ma era in accordo con il terzo principio della termodinamica, formulato da Nernst nel 1906, prima del lavoro di Einstein. Per la verifica sperimentale dell'andamento dei calori specifici a basse temperature occorre ovviamente strumenti adeguati. Afferma con chiarezza Tagliaferri [13]:

“Nernst si dispose ad effettuare nel suo istituto in Berlino misure precise sull'andamento dei calori specifici con la temperatura. La motivazione iniziale di Nernst non ebbe dunque nulla a che vedere con la quantistica: né si ha notizia che prima della fine del 1909 Nernst abbia prestato attenzione alla teoria di Einstein. Solo quando, nel febbraio del 1910, poté disporre di un primo consistente gruppo di dati sperimentali (che, a causa del non facile approntamento delle tecniche necessarie, avevano richiesto oltre tre anni di lavoro), Nernst riferì di aver osservato un accordo qualitativo con le previsioni di Einstein.”

Nel 1911 Nernst aggiungerà [13]:

“Io credo che nessuno che abbia acquisito, attraverso lunghi anni di pratica, una ragionevolmente attendibile sensibilità per il vaglio sperimentale di una teoria... potrà riflettere su questi risultati [si riferisce alle misure di calore specifico a basse temperature] senza essere persuaso dalla grande potenza

logica della teoria quantistica, che chiarisce immediatamente tutti gli aspetti essenziali.”

Da un punto di vista storico, il primo passo per l'affermazione della meccanica quantistica è stata la prima attendibile conferma sperimentale della teoria dei calori specifici. Non che l'effetto fotoelettrico non fosse di per sè una conferma poco attendibile, ma le misure a primo novecento non avevano lo stesso grado di precisione che quelle sui calori specifici [13]. La strumentazione sperimentale per le misure di calore specifico, a loro volta, non era stata sviluppate per confermare la teoria quantistica ma in un contesto di studi applicato per l'industria chimica: questo è un chiaro esempio di come le forze di produzione influiscono sullo sviluppo della scienza [2].

Da un punto di vista teorico, probabilmente, il motivo per cui il calore specifico è così importante è il seguente; per dedurre teoricamente la relazione $\frac{\partial U}{\partial T}$ si calcola l'energia meccanica del sistema con le leggi della microfisica e si deriva la relazione trovata per ottenere una quantità macroscopicamente misurabile: si ottiene così una verifica macroscopica dell'attendibilità della meccanica microscopica.

Capitolo 5

Nuova caratterizzazione dell'equilibrio radiazione materia

5.1 La questione aperta

Dopo il fallimento della dimostrazione di Planck sull'equilibrio radiazione materia analizzata nel capitolo 2, l'introduzione dell'idea di Bohr degli stati stazionari e l'ipotesi di Einstein dei quanti di luce analizzata nel capitolo 3, occorre una deduzione della formula di corpo nero che poggiasse su questi nuovi concetti; ciò sarebbe stata un' importante conferma della loro plausibilità.

Questo capitolo è il punto di arrivo della tesi. Si vuol provare come, l'ipotesi del quanto di luce introdotta da Einstein nel 1905, e l'idea di Bohr del 1913 degli stati stazionari riescano, con qualche ipotesi aggiuntiva, a caratterizzare l'equilibrio radiazione materia. In questo paragrafo introduttivo si ripeteranno brevissimamente le

idee principali di Bohr e si darà uno sguardo al consenso circa ipotesi quantistica attorno al 1917, anno dell'articolo di Einstein *“La teoria quantica della radiazione”* [28], cuore di questo capitolo.

Per quanto riguarda il consenso del mondo scientifico sull'ipotesi dei quanti di Einstein, si comprende bene la situazione leggendo le parole con cui, nel 1913, Planck e Nernst presentarono Einstein all'Accademia di Prussia:

“In breve si può dire che non ci sia quasi nessuno dei grandi problemi di cui tutta la fisica moderna è così ricca al quale Einstein non abbia dato un contributo rilevante. Che possa delle volte aver mancato il bersaglio nelle sue congetture, come, per esempio, nel caso dell'ipotesi del quanto di luce, non può essere in realtà considerato troppo grave: è impossibile infatti introdurre idee veramente nuove, neppure nelle più esatte scienze, senza correre a volte qualche rischio.”

E' chiaro da queste parole che la comunità scientifica, nel 1917, non aveva ancora accettato l'idea di Einstein. Il motivo è chiaro ed è stato chiaramente espresso da Millikan nella sua Nobel Lecture del 1924:

“Finchè essa [la concezione dei quanti di Einstein] non spiegherà i fatti dell'interferenza... dobbiamo trattenerci da dare il nostro pieno assenso.”

Queste parole sono ancora più gravi se si tiene a mente la data, il 1924, e si ricorda il lavoro di Compton del 1923, che fu una grande conferma dell'idea di fotone. Per quanto riguarda il lavoro di Bohr, invece, ciò che è sufficiente ora ricordare è che in esso si descrivono gli atomi idrogenoidi con le seguenti ipotesi. Primo: esistono degli *stati stazionari*, in cui gli elettroni atomici non irradiano; secondo: nel passaggio da uno stato ad un altro un atomo emette energia luminosa $h\nu$ pari alla differenza di energia tra i due stati elettronici ¹⁷.

¹⁷ Si noti comunque che Bohr non parla di direzionalità di tale emissione: questo sarà fatto da Einstein proprio nel citato articolo del 1917.

5.2 I coefficienti di Einstein: necessità e significato

Si vuol ora analizzare in dettaglio la parte dell'articolo di Einstein in cui si introducono i coefficienti di assorbimento, di emissione ed emissione stimolata.

Il contesto in cui Einstein introduce i famosi coefficienti che portano il suo nome è quello di una nuova deduzione della legge di Planck. Einstein considera molecole di gas in equilibrio con la radiazione e, con certe ipotesi analizzate in seguito, si propone di calcolare la densità di energia elettromagnetica all'equilibrio. Un'osservazione introduttiva deve essere questa: nella deduzione della legge di corpo nero alla Planck data al capitolo 2 si è trattato dell'equilibrio tra gli oscillatori planckiani che componevano le pareti della cavità e la radiazione, qui Einstein considera l'equilibrio tra radiazione e molecola di gas: ciò non ha alcuna importanza visto che l'equilibrio radiazione materia è un *problema locale* e nessun ruolo gioca lo stato di aggregazione della materia¹⁸. A sostegno di ciò si osservi che Einstein non fa nessuna ipotesi su *cosa sia* una molecola eccetto una: una molecola è un sistema che possiede un insieme di cosiddetti “stati stazionari” di energia; qui la parola stazionario è sinonimo di “stabile per un tempo sufficientemente lungo”. Questa è la prima ipotesi di Einstein, ed è chiara la sua generalità: anche gli oscillatori usati da Planck nelle sue deduzioni possono essere considerati delle molecole! Prima di proseguire si puntualizza che gli stati delle molecole saranno denotati con dei numeri: 1, 2, ecc, e le loro rispettive energia con E_1 , E_2 , ecc.

Per quanto riguarda le transizioni tra due stati stazionari Einstein assume (seconda ipotesi) che esse si accompagnino all'emissione di radiazione di frequenza dipendente dalla coppia di indici considerati; si noti che questa ipotesi è molto meno restrittiva di una generalizzazione della relazione di Bohr: $E_2 - E_1 = h\nu$.

La terza ipotesi è la validità, all'equilibrio, della classica statistica di Boltzmann, secondo la quale il numero n_i di molecole con energia E_i , sia dato da:

¹⁸ Questo ovviamente è vero solo ad un primo livello di descrizione.

$$n_i = N C p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

dove:

- C è una costante di normalizzazione,
- N è il numero totale di molecole,
- p_i è la molteplicità dello stato di energia E_i .

Sull'importanza di questa terza ipotesi si osserva che è un'ipotesi molto forte decidere quale sia la distribuzione di equilibrio delle molecole, pur non sapendo quale sia il meccanismo di scambio di energia tra molecole e radiazione, mediante il quale l'equilibrio viene raggiunto. Per corroborare questa ipotesi Einstein cita argomenti di natura probabilistica: la distribuzione di Maxwell è quella più probabile, e la probabilità è indipendente da quale sia il meccanismo con cui l'equilibrio viene raggiunto.

A questo punto la quarta ipotesi di Einstein, probabilmente la più innovativa, descrive la dinamica di transizione da uno stato ad un altro. Einstein assume la seguente descrizione. Quando la molecola è in uno stato ha certe probabilità per unità di tempo di transire verso stati energia più elevata e certe probabilità di transire verso stati energia meno elevata. Prima di studiare in dettaglio questi meccanismi, occorre citare le parole con cui Einstein spiega in che senso utilizza il concetto di probabilità:

“La legge statistica qui assunta corrisponde alla legge di una reazione radioattiva, e il processo elementare assunto corrisponde ad una reazione in cui sono emessi raggi γ .”

Einstein non spiega perché le transizioni tra gli stati stazionari di una molecola avvengono; assume che esse avvengono con certe frequenze; ciò gli consente di attribuire una probabilità per unità di tempo ad ogni transizione. Ci si può chiedere se l'introduzione della descrizione probabilistica sia conseguenza necessaria della discretizzazione degli stati. Infatti, l'assumere livelli di energia discreti rende problematica la descrizione del passaggio da uno stato dato ad un altro: poiché l'insieme delle energie non è più continuo perde di significato la funzione $E(t)$ che

misura l'energia del sistema in funzione del tempo. In questo contesto la descrizione probabilistica, lasciando incompleta la descrizione spazio-temporale del transitorio, pare l'unico metodo per ottenere una descrizione del sistema, seppur incompleta, senza risolvere il delicato problema del transitorio.

Adesso si descrivono in dettaglio i processi di transizione introdotti, di cui si è sottolineato il carattere probabilistico [30][31]. Il discorso che segue non dipende da quale sia la coppia di livelli in questione; questi per convenzione saranno denotati con i numeri 1 e 2. La prima transizione che sarà descritta è l'assorbimento di radiazione: in presenza di radiazione di frequenza ν associata alla transizione dal livello 1 al livello 2, l'atomo o la molecola esegue, nel tempo dt , la transizione in questione con probabilità:

$$dw_{12} = B_{12}u dt$$

Si noti che si è assunta la probabilità per unità di tempo proporzionale alla densità di energia; questa è una circostanza intuitiva che forse si può comprendere ancora meglio se si ricorda che, a fissata frequenza di transizione, assegnare una densità una energia è equivalente ad assegnare il numero di quanti di energia presenti per unità di volume. In formule si può scrivere:

$$dw_{12} = B_{12}u dt = B_{12}h \nu n dt = \overline{B_{12}} n dt$$

dove, ovviamente, $B_{12}h \nu = \overline{B_{12}}$. Questa osservazione resta valida per il secondo tipo di processo introdotto da Einstein: l'emissione stimolata. Einstein assume che, in presenza di radiazione di densità u e frequenza ν , la molecola possa emettere energia di frequenza ν e transitare dal livello 2 al livello 1 con probabilità:

$$dw_{21} = B_{21}u dt$$

Il terzo processo introdotto da Einstein è l'emissione spontanea: un atomo in uno stato di energia E_2 transisce spontaneamente verso uno stato 1 di energia più bassa E_1 con probabilità per unità di tempo:

$$d\overline{w_{21}} = A_{21} dt$$

Si noti che questa emissione, essendo spontanea, non dipende dalla densità di energia presente.

A questo punto ci si dovrebbe chiedere sia perché ci sono due processi di emissione ed uno di assorbimento e come sarebbe possibile visualizzare tali processi. La risposta alla prima domanda è molto semplice: un processo di eccitazione non è possibile in assenza di radiazione per il principio di conservazione dell'energia. La risposta alla seconda domanda è più delicata. Infatti questi processi non sono pensabili in termini completamente classici per il semplice fatto che l'esistenza stessa degli stati stazionari è in contrasto con l'elettrodinamica classica: a meno che il moto delle cariche dei sistemi atomici non sia rettilineo uniforme, non si può spiegare perché gli stati stazionari siano più o meno stabili. Si può tuttavia trovare un'analogia, piuttosto astratta, tra i processi di assorbimento ed emissione stimolati e la fisica classica. E' noto infatti che se si sottopone un oscillatore armonico all'azione di una forzante sinusoidale, questi può aumentare o diminuire la sua energia a seconda della differenza di fase tra forzante e velocità: questi due casi possono portare un'immagine dei primi due processi [13]. Il processo di emissione spontanea è, un concetto per cui l'unica analogia che si poteva trovare nel 1917 era quello della citata radioattività, un processo dal meccanismo non compreso a pieno, esattamente come accadeva con quello di emissione della luce da parte degli atomi: non si comprendeva perché l'energia fosse emessa ad un istante e non ad un altro, allo stesso modo per cui non si comprendeva perché un nucleo decadesse proprio ad un istante di tempo [32].

5.3 La deduzione “chiusa” della legge di corpo nero con i coefficienti di Einstein

Una volta introdotti questi processi e le loro frequenze per caratterizzare l'equilibrio radiazione materia occorre scrivere un'equazione di bilancio che lo caratterizzi [30]. Quello che bisogna imporre è, ovviamente, che le transizioni 1->2 siano in ugual numero alle transizioni 2->1. Si denota con dN_{12} le transizioni per unità di tempo dal livello 1 al livello 2, e con dN_{21} quelle dal livello 2 al livello 1. Poiché valgono le uguaglianze:

$$dN_{12} = n_1 dw_{12} = N C p_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} dw_{12} = N C p_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} B_{12} u dt$$

$$\begin{aligned} dN_{21} &= n_2 (d\bar{w}_{21} + dw_{21}) = N C p_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} (d\bar{w}_{21} + dw_{21}) = \\ &= N C p_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} (B_{21} u + A_{21}) dt \end{aligned}$$

Si ottiene:

$$dN_{12} = dN_{21} \Leftrightarrow p_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} B_{12} u = p_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} (B_{21} u + A_{21})$$

Dall'equazione precedente si potrebbe già ricavare u che sarebbe una $u(\nu, T)$ visto che ad ogni coppia di stati si è supposta associata una frequenza. Tuttavia per eliminare i parametri non noti p_1 e p_2 si può seguire quest'idea di Einstein espressa chiaramente nel citato articolo del 1917: si prende il limite per T tendente all'infinito dell'equazione precedente e si suppone, ragionevolmente, che anche u diverga in questo limite. In queste condizioni il termine con A_{21} diviene trascurabile e ciò è fisicamente chiaro: in abbondanza di energia elettromagnetica prevalgono le transizioni stimulate; si ottiene così:

$$p_1 B_{12} = p_2 B_{21}$$

Facendo uso di questa relazione l'equazione di bilancio diviene:

$$e^{-\frac{E_1}{kT}} B_{21} u = e^{-\frac{E_2}{kT}} (B_{21} u + A_{21})$$

Da cui:

$$u(\nu, T) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} - 1}$$

Si noti che l'espressione precedente perde di significato qualora A_{21} oppure B_{21} siano uguali a zero: per dedurre la legge di Planck occorre sia l'emissione spontanea che quella stimolata. E' chiaro che questa legge assomiglia a quella di Planck qualora si ponga:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = 8 \frac{\pi}{c^3} h \nu^3$$

$$E_2 - E_1 = h \nu$$

Per dimostrare la legge di Planck e la generalizzazione della condizione di Bohr, Einstein assume valide la legge di Wien¹⁹ e la legge classica di Rayleigh-Jeans nel limite $\frac{\nu}{T} \rightarrow 0$.

Imponendo la prima condizione si ottiene la generalizzazione della legge di Bohr, $E_2 - E_1 = \bar{h}\nu$, con \bar{h} costante ancora incognita, e si ottiene $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \alpha \nu^3$, con α pure incognita. Imponendo la seconda condizione si ottiene un'espressione di α in funzione di \bar{h} , che è:

$$\alpha = 8 \frac{\pi}{c^3} \bar{h}$$

¹⁹ Si ricorda che la legge di Wien, dimostrata con termodinamica ed elettromagnetismo classici prevedeva che $u(\nu, T) = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$.

Per questo la relazione trovata si può scrivere:

$$u(\nu, T) = 8 \frac{\pi}{c^3} \frac{\bar{h} \nu^3}{e^{\frac{\bar{h}\nu}{kT}} - 1}$$

che è proprio la relazione di Planck qualora si ponga $\bar{h} = h$, con h costante di Planck.

In questo paragrafo si è dedotta la relazione di Planck caratterizzando l'equilibrio radiazione materia, portando a termine il tentativo di Planck nel 1900. Questo è stato possibile assumendo una nuova dinamica probabilistica descrivente i processi di assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata.

Il probabilismo, introdotto qui per la prima volta nella nuova meccanica, diventerà lo strumento principale della nuova teoria.

Appendice

Dimostrazione elettromagnetica dell'equazione di stato della cavità

Si vuole dimostrare direttamente dalle equazioni di Maxwell l'equazione di stato di una cavità, seguendo la dimostrazione del Boltzmann. Il calcolo dell'equazione di stato della cavità procede in questo modo: si calcola la forza media per unità di volume lungo una direzione prescelta, per una qualsiasi forma analitica dei campi. Per ottenere la forza media per unità di superficie si integra la forza per unità di volume lungo una direzione, che nel seguito sarà denotata con x .

Dalle equazioni di Maxwell si ha che la forza media per unità di volume si può scrivere²⁰:

²⁰ Si seguirà qui il sistema di Gauss.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{f} &= \rho \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{j} \times \mathbf{B} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \left\{ (\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + \left(\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \times \mathbf{B} \right\} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \left\{ (\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + (\nabla \cdot \mathbf{B}) \mathbf{B} + (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) + \frac{1}{c} \mathbf{E} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right\},
 \end{aligned}$$

da cui:

$$\mathbf{f} = \frac{1}{4\pi} \left\{ (\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + (\nabla \cdot \mathbf{B}) \mathbf{B} + (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + (\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \right\},$$

A questo punto occorrono tre ipotesi importanti: l'operazione di media si fa su tempi molto lunghi rispetto al periodo di oscillazione del campo; il valor medio del prodotto di componenti diverse dei campi (per esempio $E_x E_y$) è nullo; tutte le direzioni sono equivalenti, cioè:

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{3} \overline{E^2},$$

$$\overline{B_x^2} = \overline{B_y^2} = \overline{B_z^2} = \frac{1}{3} \overline{B^2},$$

$$\begin{aligned}
 \overline{f_x} &= \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{E_x^2}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{B_x^2}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{B_z^2}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{B_y^2}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{E_z^2}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{E_y^2}}{\partial x} \right\} \\
 &= \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial \overline{E_x^2}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{B_x^2}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (\overline{E^2} + \overline{B^2}) \right\},
 \end{aligned}$$

e infine:

$$\begin{aligned}
 \overline{f_x} &= -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial x} \{ \overline{E^2} + \overline{B^2} \} \\
 &= -\frac{1}{3} \frac{\partial U}{\partial x},
 \end{aligned}$$

APPENDICE

Per ottenere la pressione occorre, come anticipato, integrare questa densità di forza lungo lo spessore della parete, che si supporrà infinito per comodità di calcolo:

$$\begin{aligned} p &= \int_0^{\infty} \overline{f_x} dx \\ &= \frac{1}{3} U. \end{aligned}$$

Bibliografia

- [1] G. KIRCHHOFF, *Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht*. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie, 1860, v. 109, 275–301 [English translation - *On the relation between the radiating and the absorbing powers of different bodies for light and heat*. Phil. Mag., 1860, ser. 4, v. 20, 1–21]
- [2] A. BARACCA, *Manuale critico di meccanica statistica*, a cura di A. Baracca, G. Parisi, L. Peliti, M. Rasetti, M. VDACCHINA, Cooperativa Universitaria Libreria Catanese, Catania, 1980.
- [3] W. WIEN, et al., *La radiazione di un “corpo nero” tra 100°C e 1300°C*, Annalen der Physik **63** (1897) 395-410.
- [4] RAYLEIGH, *The dynamical theory of gases and radiation*, trad in Bergamaschini et al., in *L'indagine del mondo fisico*, Carlo Signorelli Editore, 2001.

BIBLIOGRAFIA

- [5] A. EINSTEIN, *Autobiografia scientifica*, Universale Scientifica Boringhieri.
- [6] C. A. GEARHART, *Planck, the Quantum, and the Historians*, Phys. Perspect. 4 (2002), 170-215
- [7] T.S. KUHN, *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912*, University of Chicago Press, 1978
- [8] G. GIULIANI, *La teoria della radiazione di corpo nero: il percorso di Planck*, Dipartimento di Fisica “Volta” – Università di Pavia.
- [9] I. TOMONAGA, *Quantum Mechanics, Volume 1, Old Quantum Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
- [10] R. FEYNMAN, *La fisica di Feynman*, Zanichelli, Bologna, 2001.
- [11] A. EINSTEIN, *Un punto di vista euristico relativo alla generazione e alla trasformazione della luce*, trad. in E. Bellone, *Einstein, Opere Scelte*, Boringhieri, Torino 1988. [Titolo originale *Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*, *Annalen der Physik* **17**, 132–148, 1905].
- [12] A. PAIS, *Einstein and the quantum theory*, *Reviews of Modern Physics*, Vol.51, No.4, October 1979.
- [13] G. TAGLIAFERRI, *Storia della Fisica Quantistica, dalle origini alla meccanica ondulatoria*, Franco Angeli, Milano, 1985.
- [14] M. JAMMER, *The conceptual development of quantum mechanics*, Mc Graw Hill, 1966.

BIBLIOGRAFIA

- [15] A. CARATI, L. GALGANI, *Einstein nonconventional conception of the photon and the modern theory of dinamica systems*, in *Chance in Physics*, J. Bricmont et al. eds., *Lecture Notes in Physics* n. 574, Springer (Berlin 2001).
- [16] D. AMIT, Y. VERBIN, *Statistical Physics*, World Scientific Publishing, Singapore, 1995.
- [17] R. KELLY, *Thermodynamics of blackbody radiation*, *Am. J. Phys.* **49** (8), 1981.
- [18] H.S. LEFF, *Teaching the photon gas in introductory physics*, *Am. J Phys.* **70** (8), 2002.
- [19] J. MEHRA, H. RECHENBERG, *The Historical Development of Quantum Theory, Vol 1, part 1, The Quantum Theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: Its Foundation and the Rise of Its Difficulties 1900-1925*, Springer, New York, 1982.
- [20] D. ROGERS, *Einstein Other's Theory, The Planck-Bose-Einstein Theory of Heat Capacity*, Princeton University Press, Princeton, 2005.
- [21] P. CALDIROLA, R. CIRELLI, G. M. PROSPERI, *Introduzione alla fisica teorica*, UTET, Torino 1982.
- [22] A. EINSTEIN, *La teoria planckiana della radiazione e la teoria dei calori specifici*, 1907, trad. in E. Bellone, *Einstein, Opere Scelte*, Boringhieri, Torino 1988. [Titolo originale: *Planckshe Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme*, *Annalen der Physik* (ser. 4), **22**, 180–190].
- [23] S. BOFFI, *Da Heisenberg a Landau: un'introduzione alla fisica dei sistemi a molte particelle*, Bibliopolis, Napoli, 2004.

BIBLIOGRAFIA

- [24] A. EINSTEIN et al., *La teoria quantistica del calore specifico*, Introduzione e cura di Armin Hermann, Newton Compton editori, 1974.
- [25] R. RESNICK, R. EISBERG, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, Seconda edizione, John Wiley and Sons, 1985.
- [26] D.M. GREENBERGER , et al., *Compendium of Quantum Physics*, Springer, Berlino, 2009.
- [27] ALONSO FINN, *Fundamental University Physics, vol 3*, Addison- Wesley, 1968.
- [28] M. BORN, *Fisica atomica*, Boringhieri, Torino, 1968
- [29] A. EINSTEIN, *La teoria quantica della radiazione*, trad. in E. Bellone, *Einstein, Opere Scelte*, Boringhieri, Torino 1988. [Titolo originale: *Zur Quantentheorie der Strahlung*, *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121–128, 1917]
- [30] F. SELLERI, *Dispense di Istituzioni di fisica teorica*, Dipartimento di Fisica - Università di Bari, a.a. 1995/96.
- [31] R. LOUDON, *The quantum theory of light*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [32] L. LOY, *Verso la quantizzazione del campo: teoria quantistica dell'emissione e dell'assorbimento della radiazione*, in *La Fisica nella scuola*, Bollettino trimestrale dell'Associazione per l'insegnamento per la Fisica, Quaderno 19, "L'evoluzione del concetto di campo dall'Ottocento ai giorni nostri", 2009, pp. 11-14.