

ma anche per quelli legati al calore. In particolare sarebbe molto importante sapere come varia il fattore di assorbimento con la temperatura.

Questi notevoli risultati non devono farci dimenticare che non sappiamo nulla sulle vere leggi del moto periodico degli atomi, soprattutto nel caso in cui velocità relativamente basse sono accompagnate da grandi accelerazioni. Questa ignoranza diventa palese non appena cerchiamo di estendere ad altri meccanismi i ragionamenti che ci permettono di stabilire la dipendenza dell'energia media dalla temperatura nei sistemi a oscillazioni periodiche semplici. Invariabilmente siamo posti di fronte alla necessità di cercare l'energia media assunta, in un campo di radiazione di corpo nero, da un sistema dotato di cariche elettriche. E questo problema non possiamo risolverlo senza far ricorso alla meccanica, la cui insufficienza è stata accertata in maniera incontestabile! Nella situazione attuale dobbiamo considerare una combinazione fortunata che la [1], alla quale conducono, o sembrano condurre, le considerazioni di Planck, sia esatta, come dimostra la teoria dei calori specifici. Infatti, in altri casi, considerazioni analoghe portano a risultati falsi.

Consideriamo un risonatore; per esempio una molecola monoatomica con frequenza propria nell'ultravioletto, libera di muoversi in un campo di radiazione. Studiando le azioni esercitate dalla radiazione sul risonatore possiamo calcolare l'energia cinetica media del moto d'insieme che compie quest'ultimo.¹² In queste condizioni si deve trovare, per questa energia cinetica, il valore previsto dalla teoria cinetica dei gas per una molecola. Partendo dalle leggi empiriche della radiazione espresse dalla formula di Planck, si ottengono invece valori decisamente troppo piccoli per l'energia cinetica del moto d'insieme. Occorre dunque una certa cautela nel ricavare le proprietà termiche della materia dalla formula della radiazione; in tutte le applicazioni del genere ci si deve basare sulla mecca-

¹² A. Einstein e L. Hopf, *Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld*, in «Annalen der Physik», xxxiii (1910), pp. 1105-15.

nica, la cui validità non è certo generale, e sull'elettrodinamica, che dovrà probabilmente essere anch'essa abbandonata.

Malgrado queste difficoltà di principio è necessario verificare i risultati del metodo in questione nel caso dei moti di rotazione di una molecola biatomica rigida intorno a un asse perpendicolare alla congiungente i due atomi.

È necessario supporre che i due atomi abbiano cariche elettriche opposte e limitarsi a considerare rotazioni intorno a un asse fisso. Ho tentato di risolvere il problema, ma non ci sono riuscito a causa di difficoltà di natura matematica. La soluzione indicherebbe sotto quale temperatura ci si deve aspettare di trovare un rapporto tra i calori specifici inferiore a $7/5$.¹³

2. Considerazioni teoriche sull'ipotesi dei quanti

Arriviamo ora a un problema d'importanza capitale, ma purtroppo non ancora risolto nei suoi punti essenziali: come si deve modificare la meccanica per metterla in accordo con la legge della radiazione e con le proprietà termiche della materia?

Ciò che sappiamo di più preciso in proposito è già contenuto nel fondamentale lavoro di Planck sulla legge della radiazione:¹⁴ si giunge a una legge conforme all'esperienza, per la variazione dell'energia cinetica d'un oscillatore in funzione della temperatura, supponendo che l'oscillatore non possa assumere valori di energia che non siano multipli interi di un quanto $h\nu$.

In base alla meccanica statistica, la probabilità dW che alla temperatura T l'energia di un oscillatore lineare sia compresa fra E e $E+dE$ è data da

$$dW = \text{cost.} \exp(-E/kT)dE.$$

In base all'ipotesi dei quanti, questo risultato dovrebbe essere

¹³ Nemst ha cercato la soluzione di questa equazione per altra via (cf. *Zur Theorie der spezifischen Wärme* cit., p. 270). Torneremo sull'argomento nel paragrafo 4.

¹⁴ M. Planck, *Über irreversible Strahlungsvorgänge*, in «Annalen der Physik», I (1900), p. 69.

sostituito dalla formula

$$W = \text{cost.} \cdot \exp(-E/kT),$$

per quei valori di E che sono multipli interi di $h\nu$, e da $W=0$ per tutti gli altri valori.

Per l'energia media d'un oscillatore se ne ricava $\bar{E} = \sum EW$, ovvero, dovendo essere $\sum W = 1$,

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum EW}{\sum W} = \frac{0 \cdot \exp(-0/kT) + h\nu \exp(-h\nu/kT) + 2h\nu \exp(-2h\nu/kT) + \dots}{\exp(-0/kT) + \exp(-h\nu/kT) + \dots} \\ &= \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \end{aligned}$$

Questa espressione è quella destinata, in base alla teoria di Planck, a sostituire la [2], e, insieme con l'equazione [1], porta alla formula della radiazione dello stesso Planck. Per quanto semplice sia questa ipotesi, per quanto semplicemente essa consenta di ottenere la formula di Planck, essa, nondimeno, quando la si esamina più da vicino, appare singolare e sconcertante.

Consideriamo un atomo di diamante alla temperatura di 73 K; che cosa ci indica la formula di Planck per lo stato di oscillazione di questo atomo? Poniamo, con Nernst, $\nu = 27,3 \times 10^{12}$; allora la formula dell'energia media fornisce¹⁵

$$\frac{\bar{E}}{h\nu} = e^{-18,6}.$$

L'energia media dell'oscillatore diventa così una frazione piccolissima, circa 10^{-8} , del quanto d'energia $h\nu$. A ogni istante deve dunque oscillare un solo atomo su 10^8 , mentre gli altri sono in quiete assoluta. Pur convinti dell'inadeguatezza della nostra meccanica per fenomeni siffatti, un risultato di questo genere appare estremamente singolare.

Vorrei aggiungere ancora un'osservazione. Da una comunica-

¹⁵ Per una più semplice interpretazione teorica, impiego la formula originaria e non quella perfezionata da Nernst. Ciò è permesso, in quanto qui si tratta solo di una valutazione grossolana.

zione personale di Eucken e Nernst,¹⁶ mi risulta che alle basse temperature il diamante conduce il calore più o meno come il rame e che la variazione della conducibilità con la temperatura non è molto rapida. Cerchiamo di interpretare questo fatto dal punto di vista della teoria dei quanti. Per questo dobbiamo farci un'idea del modo in cui circolano i quanti di energia. Alle basse temperature, essendo estremamente distanti l'uno dall'altro, essi dovranno circolare in modo affatto indipendente. Inoltre, per poter parlare di oscillazioni periodiche semplici degli atomi, un quanto deve restare legato allo stesso atomo per un tempo almeno pari a una semioscillazione. Se poi passerà a un altro atomo, si tratterà di un vicino del primo e naturalmente il passaggio avverrà secondo le leggi del caso. Omettendo il semplice calcolo relativo a queste ipotesi, mi limiterò a osservare che il flusso di calore dev'essere proporzionale al gradiente della distribuzione dei quanti nello spazio. Di conseguenza, alle basse temperature, il flusso di calore è proporzionale a

$$-\frac{\partial \exp(-h\nu/kT)}{\partial x}$$

e cioè a

$$-\frac{\exp(-h\nu/kT) \partial T}{T^2 \partial x}$$

mentre la conducibilità termica dev'essere proporzionale a

$$\frac{\exp(-h\nu/kT)}{T^2};$$

essa dovrebbe perciò, contro i risultati di Eucken, tendere essenzialmente a zero alle basse temperature.¹⁷

Per sfuggire a questa conclusione si dovrebbero fare, sullo spostamento dei quanti, ipotesi del tutto inverosimili. Si vede

¹⁶ [Cfr. A. Eucken, *Die Wärmeleitfähigkeit einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen*, in «*Physikalische Zeitschrift*», XII (1911), 22-23, pp. 1005-08.]

¹⁷ Il calcolo fornisce, come limite superiore della conducibilità termica, $\frac{2}{3} \rho^{-1/2} N^{-2/3} \nu c$, ma i valori che di qui si ricavano sono troppo piccoli, a paragone di quelli sperimentali; tale espressione, d'altronde, si può ottenere senza ricorrere all'ipotesi dei quanti.

che la teoria dei quanti, nella sua forma più semplice, difficilmente sarà in buon accordo con l'esperienza.

In queste condizioni è naturale cercar di trarre conclusioni relative alle leggi statistiche dei fenomeni termici dalle proprietà termiche della materia, ottenute per via sperimentale. A questo scopo ci serviamo del teorema generale di Boltzmann che lega la probabilità statistica all'entropia di uno stato assegnato:

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

Questo teorema fornisce immediatamente la probabilità statistica di uno stato determinato assunto da un sistema isolato, quando è nota l'entropia S corrispondente.

Applichiamo il teorema a un corpo solido di capacità termica c in contatto termico con un serbatoio di capacità termica infinita a temperatura T . Nello stato di equilibrio termico, questo corpo possiede un'energia media E ; a un dato istante la sua energia si discosterà da E di una quantità ϵ , in generale molto piccola, e si può indicare con $T + \tau$ la sua temperatura allo stesso istante. Queste fluttuazioni dell'energia e della temperatura sono conseguenze necessarie dell'assenza di coordinazione dell'agitazione termica. L'entropia che corrisponde a un valore determinato di ϵ o di τ si ottiene mediante l'equazione

$$dS = \frac{c d\tau}{T + \tau} - \frac{c d\epsilon}{T}$$

Scegliendo in modo opportuno la costante d'integrazione e trascurando le potenze di τ superiori alla seconda, si ricava

$$S = - \frac{c\tau^2}{2T^2} = \frac{-\epsilon^2}{2cT^2},$$

e il teorema di Boltzmann fornisce

$$W = \text{cost. exp}(-\epsilon^2/2kcT^2).$$

La media quadratica $\bar{\epsilon}^2$ della fluttuazione dell'energia rispetto al valore medio E è dunque

$$\bar{\epsilon}^2 = kcT^2.$$

Quest'equazione è del tutto generale. Appliciamola al caso di un corpo semplice allo stato solido di frequenza ν e contenente n grammoatomi. Si deve porre

$$c = 3nR \frac{(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2}$$

Introducendo questa espressione nell'equazione precedente ed eliminando T mediante la relazione

$$E = 3nN \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1},$$

si ottiene la semplice relazione

$$\left(\frac{\epsilon}{E}\right)^2 = \frac{h\nu}{E} + \frac{1}{3Nn} = \frac{1}{Z_g} + \frac{1}{Z_f},$$

dove con $Z_g = E/h\nu$ abbiamo indicato il numero dei quanti di Planck presenti in media nel corpo e con $Z_f = 3nN$ il numero totale dei gradi di libertà di tutti gli atomi del sistema. L'equazione mostra che le fluttuazioni relative dell'energia del sistema dovute all'agitazione termica irregolare dipendono da due cause completamente distinte, corrispondenti ai due termini del secondo membro. La fluttuazione relativa corrispondente al secondo termine, l'unica che dovrebbe esistere in base alla meccanica ordinaria,¹⁸ deriva dal fatto che il numero di gradi di libertà del sistema è finito; essa esprime l'esistenza degli atomi ed è indipendente dall'energia contenuta nel sistema. La fluttuazione relativa corrispondente al primo termine non dipende in alcun modo dal numero dei gradi di libertà, ma solo dalla frequenza propria e dalla quantità di energia presente in media, e si annulla quando questa energia diventa molto grande. Data la sua forma, questa fluttuazione corrisponde esattamente all'ipo-

¹⁸ Ciò si ricava facilmente dall'equazione

$$dW = \text{cost. exp}(-E/kT) dE_1 dE_2 \dots dE_n,$$

dove gli indici corrispondono ai diversi gradi di libertà.

*** Nota: l'U della parte di Einstein: la quantizzazione è una proprietà generale dell'insieme e non una proprietà di singoli sistemi.*

RICERCA

tesi che l'energia sia composta di quanti di grandezza $h\nu$ che vengono trasferiti indipendentemente l'uno dall'altro.

In effetti, trascurando il secondo termine, si può scrivere l'equazione nella forma

$$\sqrt{(\epsilon/E)^2} = 1/\sqrt{Z_0}$$

ma come abbiamo visto, tale concezione mal si concilia con i dati sperimentali sulla conducibilità termica.

Dalla formula si vede che la fluttuazione corrispondente al termine indicato non dipende dalla grandezza degli atomi. Tale fluttuazione potrebbe derivare dal fatto che, quali che siano i portatori dell'energia, il numero delle distribuzioni possibili di questa energia diminuisce al diminuire dell'energia stessa. Per un basso valore dell'energia totale la coordinazione del moto molecolare dovrebbe essere non diversa da quella che si avrebbe se il numero dei gradi di libertà fosse piccolo. Ciò che v'è d'inesatto, nella forma attuale della teoria dei quanti, discende forse dal fatto che in essa questa limitazione del numero degli stati possibili è stata considerata come una proprietà dei gradi di libertà presi individualmente. Ma sembra che l'essenza della teoria dei quanti sia salva: se E diventa dell'ordine di $h\nu$, la fluttuazione relativa diventa dell'ordine dell'unità; in altri termini, la fluttuazione dell'energia è dell'ordine di grandezza dell'energia stessa, ovvero l'energia totale è alternativamente presente o assente, e si comporta di conseguenza come se non fosse divisibile indefinitamente. Non è indispensabile, peraltro, ipotizzare l'esistenza di elementi di energia distinti di grandezza determinata.

Ci si può domandare se l'equazione appena ottenuta per le fluttuazioni esaurisca il contenuto termodinamico della formula della radiazione di Planck o della formula [2a], che fornisce l'energia media d'un oscillatore. Si vede facilmente che è proprio così.

Se, in effetti, nell'equazione delle fluttuazioni sostituiamo $\bar{\epsilon}^2$ con l'espressione che abbiamo ricavato dal teorema di

PROBLEMA DEI CALORI SPECIFICI

Boltzmann,

$$\bar{\epsilon}^2 = kcT^2 = kT^2 \frac{\partial E}{\partial T},$$

otteniamo per integrazione l'equazione [2a]. Una meccanica compatibile con l'equazione della fluttuazione dell'energia di un corpo solido ideale deve dunque condurre necessariamente alla formula di Planck per l'energia di un oscillatore.

Domandiamoci ora fino a che punto sia necessario attribuire anche alla radiazione una struttura discontinua nel senso più ampio del termine. Ho esaminato questo problema in molti modi e sono sempre giunto a risultati concordanti.

Consideriamo, di nuovo, un corpo K di capacità termica c che sia in uno stato di scambio continuo di calore con un ambiente U di capacità termica infinita a temperatura T . A causa dell'irregolarità dei fenomeni termici elementari, l'energia di K presenta fluttuazioni intorno al suo valor medio E , discostandosi da esso di una quantità variabile ϵ . Dal principio di Boltzmann risulta che la media quadratica di questa fluttuazione è data da

$$\bar{\epsilon}^2 = kcT^2.$$

Supponiamo ora che lo scambio di calore tra U e K avvenga esclusivamente tramite radiazione. Faremo l'ipotesi che la superficie di K sia perfettamente riflettente, eccetto che nella piccola porzione f , che si supponrà completamente assorbente nel dominio di frequenza ν e completamente riflettente per il resto dello spettro. La superficie f riceve di continuo radiazione da U e gliene invia. L'energia radiante emessa da f in un tempo assegnato è maggiore o minore dell'energia assorbita a seconda che la temperatura di K sia più alta o più bassa di T . Ne segue che la temperatura di K tende ad avvicinarsi a tale valore U . Le fluttuazioni di temperatura e di energia di K , determinate in base al principio di Boltzmann, sono dovute alle fluttuazioni irregolari dei fenomeni d'irraggiamento. Queste ultime debbono essere tali che ne risultino le fluttuazioni note della temperatura di K , e di conseguenza sono calcolabili.