

9. La teoria di Planck della radiazione e la teoria del calore specifico;^{*}

di A. Einstein.

In due precedenti lavori¹⁾ ho mostrato che l'interpretazione della legge di partizione dell'energia della radiazione di corpo nero, nel senso della teoria di Boltzmann della seconda legge della termodinamica, ci porta a una nuova interpretazione dei fenomeni dell'emissione e dell'assorbimento della luce, che ancora certo non possiede in nessun modo il carattere di una teoria completa, ma che è tuttavia degna di nota in quanto facilita la comprensione di una serie di regolarità (empiriche, NdT). Nel presente lavoro verrà mostrato che la teoria della radiazione — e in special modo la teoria di Planck — conduce a una modificazione della teoria molecolare-cinetica del calore, attraverso la quale vengono rimosse alcune difficoltà che finora ostacolavano la realizzazione di quella teoria. Risulterà anche una certa relazione tra i comportamenti termici e ottici dei corpi rigidi.

Vogliamo per prima cosa fornire una deduzione dell'energia media del risonatore di Planck che permetta di riconoscere in maniera chiara la sua relazione con la meccanica molecolare.

Usiamo a tal proposito alcuni risultati della teoria molecolare generale del calore.¹⁾ Sia lo stato di un sistema, nel senso della teoria molecolare, completamente determinato dalle (moltissime) variabili $P_1, P_2 \dots P_n$. Lo svolgersi dei processi molecolari avviene secondo l'equazione

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2 \dots P_n), \quad (\nu = 1, 2 \dots n)$$

e sia valida per tutti i valori delle P_ν la relazione

$$\sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0. \quad (1)$$

Sia inoltre una parte del sistema dei P_ν determinata dalle variabili $p_1 \dots p_m$ (che appartengono ai P_ν), e si assuma che l'energia dell'intero sistema si possa pensare con grande approssimazione composta di due parti, delle quali una (E) dipenda

^{*}Titolo originale: *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Pubblicato in: *Annalen der Physik* **22** (1907): 180–190. Tradotto da Oliver F. Piattella.

¹A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **17**, p. 132. 1905 e **20**, p. 199. 1905.

solo dalle $p_1 \dots p_m$, mentre l'altra ne sia indipendente. Sia inoltre E infinitamente piccola rispetto all'energia totale del sistema.

La probabilità dW per cui le p_ν si trovino in un istante di tempo arbitrario in una regione infinitamente piccola ($dp_1, dp_2 \dots dp_m$) è quindi data dall'equazione²⁾

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} dp_1 \dots dp_m . \quad (2)$$

Qui C è una funzione della temperatura assoluta (T), N è il numero delle molecole in una mole, R è la costante dell'equazione dei gas riferita alla mole.

Scrivendo

$$\int_{dE} dp_1 \dots dp_m = \omega(E) dE , \quad (3)$$

dove l'integrale è da estendersi su tutte le combinazioni delle p_ν che corrispondono a energie tra E e $E + dE$, si ottiene così

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE . \quad (4)$$

Impiegando come variabili P_ν le coordinate del centro di gravità e le componenti delle velocità delle masse puntiformi (atomi, elettroni), e ipotizzando che le accelerazioni dipendano solo dalle coordinate, ma non dalle velocità, si arriva così alla teoria molecolare-cinetica del calore. La relazione (1) è qui soddisfatta, cosicché vale anche l'equazione (2).

In particolare, immaginando di scegliere come sistema delle p_ν una particella elementare che possa eseguire oscillazioni sinusoidali lungo una retta, e indicando con x e ξ , rispettivamente, la sua distanza istantanea dalla posizione di equilibrio e la velocità, si ottiene così

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} dx d\xi . \quad (2a)$$

e, siccome $\int dx d\xi = \text{costante } dE$, dunque è da fissare $\omega = \text{costante}$ ³⁾:

$$dW = \text{costante } e^{-\frac{N}{RT}E} dE . \quad (3a)$$

Il valore medio dell'energia della particella è dunque:

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E} dE} = \frac{RT}{N} . \quad (5)$$

La formula (4) può evidentemente essere applicata anche ad uno ione in movimento oscillatorio rettilineo. Facendo ciò e considerando che tra il valore medio dell'energia e la densità ϱ_ν della radiazione di corpo nero per una data frequenza deve valere, secondo Planck⁴⁾, la relazione

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^3} \varrho_\nu , \quad (6)$$

²⁾A. Einstein, Ann. d. Phys. **11**. p. 170 e seguenti, 1903.

³⁾Poiché bisogna fissare $E = ax^2 + b\xi^2$.

⁴⁾M. Planck, Ann. d. Phys. **1**. p. 99. 1900.

si arriva, eliminando $\bar{E}$ dalla (4) e dalla (5), alla formula di Rayleigh

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T ,$$

la quale, com'è noto, ha senso solo come legge limite per grandi valori di T/ν .

Per arrivare alla legge di Planck della radiazione del corpo nero si può procedere come segue.⁵⁾ Si mantiene l'equazione (5), si suppone dunque che la relazione tra la densità di radiazione e $\bar{E}$ sia data correttamente dalla teoria di Maxwell dell'elettricità. D'altra parte, si abbandona l'equazione (4), cioè si suppone che l'utilizzo della teoria molecolare-cinetica causi la contraddizione con l'esperimento. Ci atteniamo tuttavia alle formule (2) e (3) della teoria molecolare generale del calore. Invece di porre, secondo la teoria molecolare-cinetica,

$$\omega = \text{costante} ,$$

mettiamo $\omega = 0$ per tutti i valori di E che non si trovano straordinariamente vicini ai valori $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$, etc. Sia ω diverso da zero solamente tra 0 e $0 + \alpha$, tra ε e $\varepsilon + \alpha$, tra 2ε e $2\varepsilon + \alpha$, etc. (dove α è infinitamente piccolo rispetto a ε), in tal modo da avere

$$\int_0^\alpha \omega dE = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \dots = A .$$

Questa imposizione implica, come si vede dall'equazione (3), l'ipotesi che l'energia del sistema fisico elementare considerato assuma solamente quei valori che si trovano infinitamente vicini a $0, \varepsilon, 2\varepsilon$, etc.

Utilizzando l'ipotesi per ω appena descritta si ottiene, con l'aiuto della (3):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE} = \frac{0 + A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A.2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots}{A + A e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots} \\ &= \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1} . \end{aligned}$$

Mettendo ora $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ (secondo l'ipotesi dei quanti), si ottiene:

$$\bar{E} = \frac{\frac{R}{N}\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} , \tag{7}$$

e, con l'aiuto della (5), la formula di radiazione di Planck:

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi}{L^3} \cdot \frac{R\beta}{N} \frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} .$$

L'equazione (7) dà la dipendenza dell'energia media del risonatore di Planck dalla temperatura.

⁵Cf. M. Planck, Lezioni sulla teoria dell'irraggiamento del calore, J. Ambr. Barth. 1906. §§ 149, 150, 154, 160, 166.

Da sopra risulta chiaro in che senso vada modificata la teoria molecolare-cinetica del calore, in modo che venga ricondotta in armonia con la legge di partizione della radiazione di corpo nero. Mentre finora infatti si pensava che i movimenti molecolari fossero soggetti alle medesime leggi che valgono per il movimento dei corpi del nostro mondo sensibile (ci aggiungiamo essenzialmente solo il postulato della completa reversibilità), adesso abbiamo bisogno, per ioni in grado di oscillare con una data frequenza che possano mediare uno scambio di energia tra materia e radiazione, di fare l'ipotesi per cui la varietà degli stati che sono in grado di assumere sia minore di quella dei corpi macroscopici. Dovremmo infatti supporre che il meccanismo di trasferimento dell'energia sia tale per cui l'energia della struttura elementare possa assumere esclusivamente i valori 0 , $(R/N)\beta\nu$, $2(R/N)\beta\nu$, etc.⁶)

Ora io credo che non possiamo ritenerci soddisfatti di questo risultato. Esso infatti impone la domanda: se nella teoria dello scambio di energia tra radiazione e materia non si può interpretare la presupposta struttura elementare nel senso della odierna teoria molecolare-cinetica, non dovremmo allora modificare la teoria anche per le altre strutture periodicamente oscillanti, che impiegano la teoria molecolare del calore? Secondo me la risposta non è dubbiosa. Se la teoria di Planck centra il nocciolo della questione, allora dobbiamo aspettarci di trovare contraddizioni anche in altre aree della teoria del calore tra la teoria molecolare-cinetica e l'esperimento, che si possono rimuovere come mostrato. Secondo la mia opinione questo è proprio quello che succede, come proverò a mostrare in quanto segue.

La più semplice supposizione che si possa fare sul movimento termico nei copri rigidi è che i singoli atomi contenuti in quelli eseguano oscillazioni armoniche intorno alla posizione di equilibrio. Sotto questa ipotesi si ottiene, attraverso l'uso della teoria molecolare-cinetica (equazione (4)), considerando che a ogni atomo si debbano attribuire tre gradi di libertà di movimento, per il calore specifico della sostanza riferito a una mole

$$c = 3Rn$$

o — espresso in calorie per grammo —

$$c = 5,94n ,$$

quando n denota il numero degli atomi in una molecola. È noto che questa relazione è soddisfatta con notevole precisione per la maggior parte degli elementi e per molte leghe in uno stato di aggregazione solido (legge di Dulong-Petit, regola di F. Neumann e Kopp).

Considerando però i fatti in maniera più esatta, si incontrano due difficoltà che sembrano porre un limite stretto all'uso della teoria molecolare.

1. Ci sono elementi (carbonio, boro e silicio) che allo stato solido alle temperature usuali possiedono un calore specifico atomico notevolmente minore di

⁶È d'altra parte chiaro che queste presupposizioni si debbano estendere anche a corpi che sono in grado di oscillare e che sono composti di un numero arbitrariamente grande di strutture elementari.

5,94. Inoltre tutte le leghe solide in cui sono presenti ossigeno, idrogeno o almeno uno degli elementi menzionati prima hanno un calore specifico per mole minore di 5,94n.

2. Il Sig. Drude ha mostrato⁷⁾ che i fenomeni ottici (la dispersione) portano a concludere che a ogni atomo in una lega corrispondano molte masse elementari in movimento indipendente l'una dall'altra, in quanto egli ha ricondotto con successo le frequenze proprie nell'infrarosso alle oscillazioni dell'atomo (ioni atomici), mentre quelle ultraviolette alle oscillazioni degli elettroni. Da qui sorge una seconda importante difficoltà per la teoria molecolare-cinetica del calore poiché il calore specifico — giacché il numero delle masse puntiformi in movimento per molecola è maggiore di quello degli atomi — dovrebbe oltrepassare di molto il valore 5,94n.

Secondo quanto sopra bisogna notare quanto segue. Se consideriamo ciò che trasporta il calore nei corpi rigidi come una struttura che oscilla periodicamente e la cui frequenza non dipende dalla sua energia di oscillazione, non possiamo aspettarci, secondo la teoria di Planck della radiazione, che il calore specifico abbia sempre il valore 5,94n. Dobbiamo anzi usare la (7)

$$\bar{E} = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

L'energia di N siffatte strutture elementari, misurata in calorie, ha quindi il valore:

$$5,94 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

cosicché ogni struttura elementare di quel tipo contribuisce al calore specifico per mole con il valore

$$5,94 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8)$$

Sommando su tutti i tipi di strutture elementari in oscillazione che si trovano nella sostanza solida in questione, otteniamo quindi per il calore specifico per mole l'espressione⁸⁾

$$c = 5,94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8a)$$

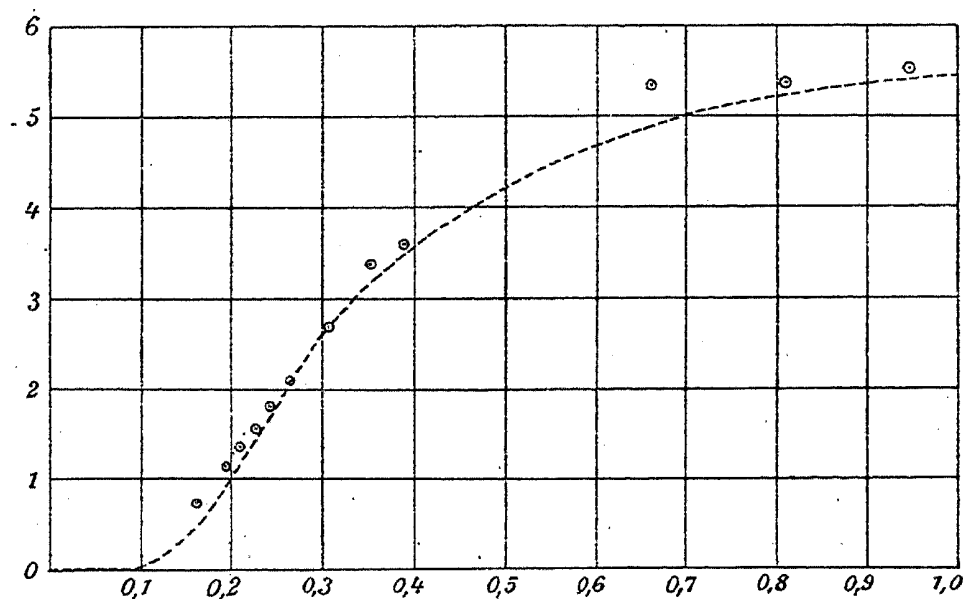
La figura sotto mostra il valore dell'espressione (8) in funzione di $x = (T/\beta\nu)$.⁹⁾ Quando $(T/\beta\nu) > 0,9$ il contributo della struttura al calore specifico molecolare non si discosta molto dal valore 5,94, che si ottiene anche dalla teoria molecolare-cinetica finora accettata; questo succede, tanto minore è ν , per temperature altrettanto basse. D'altra parte se $(T/\beta\nu < 0,1)$ la struttura elementare in questione non contribuisce in modo rilevante al calore specifico. Per valori intermedi si trova una crescita inizialmente brusca, poi lenta dell'espressione (8).

Da quanto detto segue per prima cosa che gli elettroni in grado di oscillare, ipotizzati per la spiegazione delle frequenze proprie ultraviolette, non posso

⁷⁾P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, p. 677. 1904.

⁸⁾Il ragionamento si può estendere facilmente a corpi anisotropici.

⁹⁾cf. la linea tratteggiata.



contribuire in maniera rilevante al calore specifico per temperature usuali ($T = 300$); questo perché la disuguaglianza $(T/\beta\nu) < 0,1$ diventa, per $T = 300$, la disuguaglianza $\lambda < 4,8\mu$.¹⁰ Se, d'altra parte, una struttura elementare soddisfa la condizione $\lambda > 48\mu$ allora secondo quanto sopra deve portare un contributo al calore specifico prossimo a 5,94 per mole, a temperatura usuale.

Siccome per le frequenze proprie infrarosse si ha in generale che $\lambda > 4,8\mu$, queste devono, secondo la nostra interpretazione, portare un contributo al calore specifico, tanto più significativo quanto maggiore è il λ in questione. Secondo le ricerche di Drude, queste frequenze proprie sono da attribuirsi agli stessi atomi ponderabili (ioni atomici). Se ne deduce quindi che bisogna considerare solamente gli ioni atomici positivi come portatori del calore nei corpi rigidi (isolanti).

Quando le frequenze di oscillazione proprie infrarosse ν di un corpo rigido sono conosciute, allora secondo quanto detto anche il suo calore specifico sarebbe completamente determinato, così come la dipendenza di questo dalla temperatura, attraverso l'equazione (8a). Deviazioni importanti dalla relazione $c = 5,94n$ sarebbero da aspettarsi a temperature usuali se la sostanza in questione presenta una frequenza propria nell'ottico, per cui $\lambda < 48\mu$; per temperature sufficientemente basse i calori specifici di tutti i corpi rigidi dovrebbero ridursi notevolmente col ridursi della temperatura. Inoltre, la legge di Dulong-Petit, così come la legge generale $c = 5,94n$, deve valere per tutti i corpi a temperature sufficientemente alte, se a queste temperature non si manifestano nuovi gradi di

¹⁰NdT. Qui μ rappresenta l'unità di misura del micron (μm). Facendo il conto: in notazione moderna abbiamo $\lambda < (hc)/(kT)$, dove h è la costante di Planck e k quella di Boltzmann. Usando $T = 300$ si trova effettivamente $48\mu\text{m}$, non 4,8. Dev'esserci quindi un errore di digitazione, anche perché subito dopo viene usato il valore corretto, 48.

libertà di movimento (ioni elettronici).

Entrambe le difficoltà menzionate sopra vengono rimosse dalla nuova interpretazione, e mi pare probabile che questa debba essere mantenuta in principio. Non si deve pensare naturalmente che quella corrisponda esattamente ai fatti. I corpi rigidi soffrono, quando riscaldati, di variazioni della struttura molecolare (per esempio variazioni di volume) che sono legate a variazioni del contenuto energetico; tutti i corpi rigidi conduttori contengono masse elementari libere di muoversi che apportano un contributo al calore specifico; le oscillazioni termiche caotiche sono forse di frequenza distinta da quelle proprie delle strutture elementari nei processi ottici. Infine, l'ipotesi che le strutture elementari considerate possiedono una frequenza di oscillazione indipendente dall'energia (temperatura) è senza dubbio inammissibile.

Ciononostante è interessante confrontare le nostre conseguenze con l'esperienza. Siccome si tratta ora di una rozza approssimazione, ipotizziamo ora secondo la regola di F. Neumann-Kopp che ogni elemento, anche se individualmente non possiede un calore specifico anormalmente piccolo, apporta in tutte le sue leghe solide lo stesso contributo al calore specifico molecolare. Le cifre nella tabella che segue sono riportate dal libro di testo di chimica di Roscoe. Notiamo che tutti gli elementi di calore specifico atomico anormalmente piccolo possiedono un piccolo numero atomico; questo è da aspettarsi secondo la nostra teoria, dato che *ceteris paribus* a piccoli pesi atomici corrispondono grandi frequenze di oscillazione. Nell'ultima colonna della tabella sono dati i valori di λ in micron che si ottengono da queste cifre sotto l'ipotesi che le ultime valgano per $T = 300$, con l'aiuto della relazione presentata tra x e c .

Element	Spezifische Atomwärme	$\lambda_{\text{ber.}}$
S und P	5,4	42
Fl	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

Prendiamo inoltre dalle tabelle di Landolt e Börnstein alcuni dati sulle

frequenze di oscillazione proprie infrarosse (riflessione metallica, radiazione di riposo) di alcuni corpi rigidi trasparenti; i λ osservati sono nella tabella seguente dati sotto “ λ osservato”; le cifre sotto “ λ calcolato” sono prese dalla tabella sopra, fintanto che si riferiscono ad atomi di calore specifico atomico anormalmente piccolo; per i restanti è $\lambda > 48\mu$.

Körper	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
CaFl	24; 31,6	33; > 48
NaCl	51,2	> 48
KCl	61,2	> 48
CaCO ₃	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; > 48
SiO ₂	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

Nella tabella solamente NaCl e KCl contengono atomi di calore specifico normale; infatti le lunghezze d'onda delle loro oscillazioni proprie sono maggiori di 48μ . Le restanti sostanze contengono solamente atomi con un calore specifico anormalmente basso (eccetto Ca); infatti le frequenze proprie di queste sostanze si trovano tra $4,8\mu$ e 48μ . In generale i λ determinati teoricamente dai calori specifici sono notevolmente maggiori di quelli osservati. Queste discrepanze trovare la loro spiegazione forse in una forte variabilità della frequenza della struttura elementare con la sua energia. Sia come sia, ad ogni modo la concordanza tra i λ osservati e quelli calcolati, sia riguardo alla successione che all'ordine di grandezza, è davvero notevole.

Vogliamo ora applicare la teoria ai diamanti. La frequenza propria infrarossa di questi non è conosciuta, però si può calcolare con base nella teoria esposta se per un valore di T il calore specifico molecolare c è conosciuto; l' x che appartiene a c si può calcolare immediatamente dalla curva e da qui si determina λ secondo la relazione $(TL/\beta\lambda) = x$.

Uso i risultati dell'osservazione di H. F. Weber, che ho preso dalle tabelle di Landolt e Börnstein (si veda la tabella). Per $T = 331,3$ si ha $c = 1,838$; da qui segue secondo il metodo dato $\lambda = 11,0\mu$. Con base in questo valore quelli nella terza colonna della tabella sono calcolati secondo la formula $x = (TL/\beta\lambda)$ ($\beta = 4,86 \cdot 10^{-11}$).

T	c	x
222,4	0,762	0,1679
262,4	1,146	0,1980
283,7	1,354	0,2141
306,4	1,582	0,2312
331,3	1,838	0,2500
358,5	2,118	0,2705
413,0	2,661	0,3117
479,2	3,280	0,3615
520,0	3,631	0,3924
879,7	5,290	0,6638
1079,7	5,387	0,8147
1258,0	5,507	0,9493

I punti le cui ascisse sono x e le cui ordinate sono date in tabella, sono i valori di c determinati dalle osservazioni di Weber, e dovrebbero giacere sulla curva x, c rappresentata. Abbiamo introdotto — denotati con degli anelli — questi punti nella figura sopra; effettivamente giacciono prossimi alla curva. Dobbiamo quindi supporre che i portatori elementari del calore nei diamanti sono strutture approssimativamente monocromatiche.

Secondo la teoria bisogna anche aspettarsi che il diamante mostri un massimo di assorbimento per $\lambda = 11\mu$.

Berna, novembre 1906.

(Ricevuto il 9 novembre 1906.)

Errata del mio lavoro: “La teoria di Planck della radiazione etc.”; di A. Einstein.

Nel lavoro menzionato, pubblicato nel volume di gennaio di quest'anno ho scritto: “Secondo le ricerche di Drude, queste frequenze proprie sono da attribuirsi agli stessi atomi ponderabili (ioni atomici). Se ne deduce quindi che bisogna considerare solamente gli ioni atomici positivi come portatori del calore nei corpi rigidi (isolanti).”

Questa frase è da considerarsi incorretta per due motivi. Prima di tutto bisogna supporre non solo ioni atomici positivi ma anche negativi. In secondo luogo — e questo è il punto essenziale — dalle ricerche di Drude non viene giustificata l'ipotesi che ogni struttura capace di oscillare che entri come portatrice di calore possieda sempre una carica elettrica. Si può quindi concludere dall'esistenza di una regione di assorbimento (sotto le restrizioni date) l'esistenza di una specie di strutture elementari che apportano un contributo al calore specifico con una dipendenza caratteristica dalla temperatura; la conclusione opposta però non vale, dato che ci possono benissimo essere portatori di calore senza carica, cioè tali che non si manifestino otticamente. L'ultima circostanza è da aspettarsi in modo particolare per atomi non chimicamente legati.

La conclusione tratta nell'ultima frase della trattazione delle proprietà del calore specifico dei diamanti è quindi incorretta. Dovrebbe essere:

“Secondo la teoria bisogna anche aspettarsi che il diamante mostri un massimo di assorbimento per $\lambda = 11\mu$ o che il medesimo non possieda affatto alcuna frequenza propria infrarossa otticamente rivelabile.”

(Ricevuto il 3 marzo 1907.)