La teoria quantistica della radiazione[1]

A. Einstein[2]

L'analogia formale della curva della distribuzione cromatica della radiazione termica con la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell è troppo evidente, perché potesse restare a lungo nascosta. Infatti già W. Wien nell'importante lavoro teorico, nel quale egli derivava la sua legge dello spostamento

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{1}$$

è stato portato da questa analogia ad una determinazione ulteriore della formula della radiazione. È noto che egli ha trovato la formula

$$\rho = \alpha\nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \tag{2}$$

che anche oggi si riconosce giusta come legge limite per grandi valori di ν/T (formula della radiazione di Wien). Oggi sappiamo che nessuna trattazione che sia costruita con la meccanica e con l'elettrodinamica classiche può produrre una formula della radiazione valida, ma che la teoria classica porta necessariamente alla formula di Rayleigh

$$\rho = \frac{k\alpha}{h}\nu^2 T. \tag{3}$$

Siccome poi Planck nella sua ricerca fondamentale ha basato la sua formula della radiazione

$$\rho = \alpha\nu^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \tag{4}$$

sull'ipotesi di elementi d'energia discreti, dalla quale la teoria dei quanti si è sviluppata in rapida successione, quella considerazione di Wien, che aveva portato all'equazione (2), è naturalmente ritornata nell'oblio. Ho trovato da poco una derivazione della formula della radiazione di Planck che utilizza l'originaria trattazione di Wien[3] e che si basa sull'ipotesi fondamentale della teoria dei quanti, nella quale ci si avvale della relazione tra la curva di Maxwell e la curva di distribuzione cromatica. Questa derivazione merita attenzione non solo per la sua semplicità, ma in particolare perché sembra portare una qualche chiarezza sul processo per noi così oscuro dell'emissione e dell'assorbimento della radiazione da parte della materia. Basandomi su alcune ipotesi, naturali dal punto di vista della teoria dei quanti, sull'emissione e sull'assorbimento di radiazione da parte delle molecole, mostro che molecole con una distribuzione di stati all'equilibrio termico secondo la teoria dei quanti stanno in equilibrio dinamico con la radiazione di Planck; si ottiene per

[1] Zur Quantentheorie der Strahlung, Physik. Zeitschr. **18**, 121-128 (1917).

[2] Stampato per la prima volta nelle Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich, Nr. **18**, 1916.

[3] Verh. d. Deutschen physikal. Gesellschaft Nr. **13/14**, 1916, p. 318. Nella presente ricerca sono ripetute le considerazioni della su citata dissertazione.

questa via la formula di Planck (4) in un modo sbalorditivamente semplice e generale. Essa risulta dalla condizione che la distribuzione tra gli stati dell'energia interna delle molecole prescritta dalla teoria dei quanti si deve stabilire solo a causa dell'assorbimento e dell'emissione di radiazione.

Se le ipotesi introdotte sull'azione reciproca di radiazione e materia toccano nel giusto, esse non devono fornire soltanto la giusta ripartizione statistica dell'energia interna delle molecole. Per assorbimento ed emissione di radiazione ha luogo infatti anche uno scambio d'impulso con le molecole; ne consegue che per la pura interazione della radiazione con le molecole si stabilisce una determinata distribuzione delle velocità di queste ultime. Essa deve evidentemente essere la stessa di quella distribuzione delle velocità, che le molecole assumono per l'azione esclusiva degli urti reciproci, cioè deve coincidere con la distribuzione di Maxwell. Si deve richiedere che l'energia cinetica media (per grado di libertà) che una molecola assume nel campo di radiazione di Planck di temperatura T sia uguale a $kT/2$; ciò deve valere indipendentemente dalla natura della molecola considerata e indipendentemente dalle frequenze da essa assorbite ed emesse. In questa dissertazione dimostreremo che questa importante condizione è effettivamente soddisfatta del tutto in generale; da ciò le nostre semplici ipotesi sui processi elementari di emissione e assorbimento ricevono un nuovo sostegno.

Perché il suddetto risultato valga occorre tuttavia una certa estensione delle ipotesi prima scelte a fondamento, che si riferiscono soltanto allo scambio dell'energia. Si pone la domanda: la molecola subisce un urto, quando assorbe o emette l'energia ε? Trattiamo a mo' d'esempio l'*Ausstrahlung* dal punto di vista dell'elettrodinamica classica. Quando un corpo irraggia l'energia ε, esso riceve un impulso di rinculo ε/c, quando tutta la quantità di radiazione ε è irraggiata nella stessa direzione. Ma se l'irraggiamento avviene con un processo spazialmente simmetrico, per esempio onde sferiche, non ha luogo alcun rinculo. Questa alternativa gioca un ruolo anche nella teoria quantistica della radiazione. Se una molecola per transizione da uno stato possibile secondo la teoria dei quanti ad un altro riceve l'energia ε sotto forma di radiazione, oppure cede l'energia in forma di radiazione, un siffatto processo elementare può esser pensato come parzialmente o totalmente orientato in senso spaziale, oppure come simmetrico (non orientato). *Ora si dimostra che perveniamo ad una teoria esente da contraddizioni solo se assumiamo quei processi elementari come processi totalmente orientati*; in ciò sta il risultato principale della trattazione che segue.

§1. Ipotesi fondamentale della teoria dei quanti. Distribuzione canonica degli stati.

Secondo la teoria dei quanti una molecola d'un certo tipo, a prescindere dalla sua orientazione e dal moto di traslazione, può ammettere solo una serie discreta di stati $Z_1, Z_2 \ldots Z_n \ldots$, la cui energia (interna) è $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_n \ldots$. Se molecole di questo tipo appartengono ad un gas di temperatura T, la frequenza relativa W_n dello stato Z_n è data dalla corrispondente formula della distribuzione canonica della meccanica statistica

$$W_n = p_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right). \tag{5}$$

In questa formula $k = R/N$ è la nota costante di Boltzmann, p_n un numero, indipendente da T, caratteristico per la molecola e per l'n-esimo stato quantico della stessa, che può essere indicato come il "peso" statistico di questo stato. La formula (5) può essere derivata dal principio di Boltzmann oppure per via puramente termodinamica. L'equazione (5) è l'espressione della generalizzazione più completa della legge della distribuzione delle velocità di Maxwell.

Gli ultimi progressi nei principi della teoria dei quanti si riferiscono alla determinazione teorica degli stati Z_n possibili secondo la teoria dei quanti, e dei loro pesi p_n. Per la presente ricerca di principio una determinazione più precisa degli stati quantici non è necessaria.

§2. Ipotesi sullo scambio d'energia mediante radiazione.

Siano Z_n e Z_m, secondo la teoria dei quanti, due stati possibili della molecola di gas, le cui energie ε_n e ε_m soddisfino alla diseguaglianza

$$\varepsilon_m > \varepsilon_n.$$

La molecola può essere in grado di passare dallo stato Z_n allo stato Z_m con l'assorbimento dell'energia della radiazione $\varepsilon_m - \varepsilon_n$; parimenti è possibile una transizione dallo stato Z_m allo stato Z_n con l'emissione di questa energia di radiazione. La radiazione in tal modo assorbita o emessa dalla molecola ha la frequenza ν caratteristica della combinazione di indici (m, n) considerata.

Riguardo alle leggi che sono competenti per questa transizione introduciamo alcune ipotesi che si ottengono trasferendo il comportamento noto secondo la teoria classica di un risuonatore di Planck a quello ancora sconosciuto della teoria dei quanti.

a) *Ausstrahlung.* Un risuonatore di Planck, che si trovi in oscillazione, secondo Hertz irraggia energia indipendentemente dal fatto che sia eccitato da un campo esterno o meno. Corrispondentemente una molecola può passare dallo stato Z_m allo stato Z_n per emissione dell'energia di radiazione $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ di frequenza μ senza eccitazione mediante cause esterne. La probabilità che ciò avvenga veramente nel tempo elementare dt è

$$dW = A_m^n dt, \tag{A}$$

dove A_m^n indica una costante caratteristica per la combinazione di indici considerata.

La legge statistica assunta corrisponde a quella di una reazione radioattiva, il processo elementare supposto a quello di una reazione di quel tipo, in cui vengano emessi solo raggi γ. Non occorre assumere che questa transizione non richieda alcun tempo; questo tempo deve solo essere trascurabile rispetto ai tempi durante i quali la molecola è negli stati Z_1 eccetera.

b) *Einstrahlung.* Se un risuonatore di Planck si trova in un campo di radiazione, l'energia del risuonatore cambia perché il campo elettromagnetico della radiazione trasferisce lavoro sul risuonatore; questo lavoro può essere positivo o negativo a seconda delle fasi del risuonatore e del campo oscillante. In corrispondenza introduciamo le seguenti ipotesi di teoria dei quanti. Sotto l'azione della densità di radiazione ρ di frequenza ν una molecola può passare dallo stato Z_n allo stato Z_m, mentre la molecola riceve l'energia di radiazione $\varepsilon_m - \varepsilon_n$, secondo la legge di probabilità

$$dW = B_n^m \rho dt. \tag{B}$$

Per azione della radiazione è parimenti possibile una transizione $Z_m \to Z_n$, durante la quale viene liberata l'energia $\varepsilon_m - \varepsilon_n$, secondo la legge di probabilità

(B') $$dW = B_m^n \rho dt.$$

B_n^m e B_m^n sono costanti. Chiamiamo entrambi i processi "variazioni di stato per *Einstrahlung*".

Ci si interroga ora sull'impulso che viene scambiato dalla molecola nelle variazioni di stato considerate. Se un fascio di radiazione con una certa direzione compie lavoro su un risuonatore di Planck, al fascio di radiazione sarà sottratta l'energia corrispondente. A questa sottrazione d'energia corrisponde secondo la legge dell'impulso anche un trasferimento d'impulso dal fascio di radiazione al risuonatore. Quest'ultimo dà quindi luogo ad una forza nella direzione dei raggi del fascio di radiazione. Se l'energia trasferita è negativa anche l'azione della forza sul risuonatore è nella direzione opposta. Nel caso dell'ipotesi dei quanti ciò significa evidentemente quanto segue. Se per *Einstrahlung* con un fascio di radiazione ha luogo il processo $Z_n \to Z_m$ verrà trasferito alla molecola l'impulso $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$ nella direzione di propagazione del fascio. Nel processo di *Einstrahlung* $Z_m \to Z_n$ l'impulso trasferito ha lo stesso valore, ma la direzione opposta. Nel caso che la molecola sia esposta simultaneamente a più fasci di radiazione, assumiamo che l'intera energia $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ di un processo elementare sia ricevuta o ceduta da uno di questi fasci di radiazione, in modo che anche in questo caso sia trasferito alla molecola l'impulso $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$.

Nell'emissione d'energia per *Ausstrahlung* nel caso del risuonatore di Planck in totale non viene trasferito alcun impulso al risuonatore, poiché secondo la teoria classica l'*Ausstrahlung* ha luogo con un'onda sferica. Ma si deve notare in proposito che possiamo arrivare ad una teoria quantistica esente da contraddizioni solo se assumiamo che anche il processo di *Ausstrahlung* sia un processo orientato. In ogni processo elementare di *Ausstrahlung* ($Z_m \to Z_n$) sarà trasferito alla molecola un impulso di valore $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$. Se quest'ultima è isotropa dobbiamo assumere che tutte le direzioni di *Ausstrahlung* siano equiprobabili. Se la molecola non è isotropa perveniamo alla stessa affermazione, quando l'orientamento in funzione del tempo venga scelto secondo la legge del caso. Un'ipotesi di questo tipo andrà fatta del resto anche per le leggi statistiche (B) e (B'), perché altrimenti le costanti B_n^m e B_m^n dovrebbero dipendere dalla direzione, cosa che possiamo evitare con quest'ipotesi di isotropia o di pseudoisotropia (in seguito a media temporale) della molecola.

§3. Derivazione della legge della radiazione di Planck.

Ci chiediamo ora quale densità attiva di radiazione ρ debba essere presente perché lo scambio di energia tra radiazione e molecole secondo le leggi statistiche (A), (B) e (B') non disturbi la distribuzione degli stati delle molecole secondo l'equazione (5). Per questo è necessario e sufficiente che in media nell'unità di tempo avvengano tanti processi elementari di tipo (B) quanti di tipo (A) e (B') insieme. Questa condizione porta secondo le (5), (A), (B), (B') per il processo elementare che corrisponde alla combinazione degli indici (m, n) all'equazione

$$p_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) B_n^m \rho = p_m \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \left[B_m^n \rho + A_m^n\right].$$

Se inoltre ρ deve andare all'infinito con T, come assumeremo, tra le costanti B_n^m e B_m^n dovrà sussistere la relazione

(6) $$p_n B_n^m = p_m B_m^n.$$

Otteniamo quindi come condizione dell'equilibrio dinamico l'equazione

$$\rho = \frac{\frac{A_m^n}{B_m^n}}{\exp\left[\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_n}{kT}\right]-1}. \tag{7}$$

Questa è la dipendenza della densità di radiazione dalla temperatura secondo la legge di Planck. Per la legge dello spostamento di Wien (1) ne consegue immediatamente che dev'essere

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha\nu^3 \tag{8}$$

e

$$\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu, \tag{9}$$

dove α ed h sono costanti universali. Per determinare il valore numerico della costante α si deve avere una teoria esatta dei processi elettrodinamici e meccanici; ci si accontenta provvisoriamente di ricorrere alla trattazione del caso limite di Rayleigh delle alte temperature, per la quale la teoria classica vale nel limite.

L'equazione (9) rappresenta notoriamente la seconda regola fondamentale nella teoria di Bohr degli spettri, la quale con il completamento di Sommerfeld ed Epstein si può ben ritenere faccia parte del patrimonio sicuro della nostra scienza. Come ho mostrato, essa contiene implicitamente anche la legge dell'equivalenza fotochimica.

§4. Metodo per il calcolo del moto delle molecole in un campo di radiazione.

Ci rivolgiamo ora allo studio dei moti che le nostre molecole eseguono sotto l'influenza della radiazione. Ci serviamo di un metodo che è ben noto dalla teoria del moto browniano, e che da noi è stato più volte utilizzato in calcoli per lo studio dei moti in un campo di radiazione. Per semplificare il calcolo applichiamo quest'ultimo esclusivamente al caso in cui i moti avvengano solo in una direzione, la direzione X del sistema di coordinate. Ci accontentiamo inoltre di calcolare il valor medio dell'energia cinetica del moto, e quindi rinunciamo a dimostrare che queste velocità v sono distribuite secondo la legge di Maxwell. La massa M delle molecole sia sufficientemente grande perché le potenze superiori di v/c siano trascurabili rispetto alle inferiori; possiamo quindi applicare alla molecola la meccanica consueta. Senza una effettiva riduzione della generalità possiamo inoltre eseguire il calcolo come se gli stati con gli indici m ed n fossero i soli che la molecola può assumere.

L'impulso Mv di una molecola sperimenta nel tempo breve τ variazioni di due specie. Malgrado il fatto che la radiazione si comporti egualmente in tutte le direzioni, la molecola a causa del suo moto sperimenterà una forza che deriva dalla radiazione e che agisce opponendosi al moto. Sia questa uguale ad Rv, dove R è una costante da calcolare in seguito. Questa forza porterebbe la molecola alla quiete se l'irregolarità dell'azione della radiazione non avesse per conseguenza che nel tempo τ viene trasmesso alla molecola un impulso Δ di segno e di grandezza mutevole; l'azione non sistematica di questo, contrariamente a quanto accennato prima, manterrà un certo moto della molecola. Alla fine del tempo breve τ considerato l'impulso della molecola avrà il valore

$$Mv - Rv\tau + \Delta.$$

Poiché la distribuzione delle velocità deve rimanere costante nel tempo, il valore assoluto medio della quantità anzidetta deve essere uguale a quello della quantità Mv; i valori medi dei quadrati delle due quantità, estesi ad un tempo lungo o ad un gran numero di molecole, devono essere tra loro uguali:

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}.$$

Poiché abbiamo tenuto conto separatamente nel calcolo dell'influenza sistematica di v sull'impulso della molecola, dobbiamo considerare trascurabile il valor medio $\overline{v\Delta}$. Sviluppando il primo membro dell'equazione si ottiene quindi

$$\overline{\Delta^2} = 2RM\overline{v^2}\tau. \tag{10}$$

Il valor medio $\overline{v^2}$, che la radiazione di temperatura T produce nelle nostre molecole mediante la sua interazione con esse deve essere uguale a quel valor medio $\overline{v^2}$ che spetta alla molecola di gas alla temperatura T secondo le leggi date dalla teoria cinetica dei gas. Infatti la presenza delle nostre molecole disturberebbe in caso contrario l'equilibrio termico tra la radiazione termica ed un gas dato a piacere della stessa temperatura. Dev'esser quindi

$$\frac{M\overline{v^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \tag{11}$$

L'equazione (10) diventa quindi

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RkT. \tag{12}$$

Lo studio sarà ora sviluppato come segue. Per una data radiazione $(\rho(\nu))$, $\overline{\Delta^2}$ e R saranno calcolabili con le nostre ipotesi sull'interazione tra radiazione e molecole. Sostituendo i risultati nella (12), quest'equazione dev'essere soddisfatta identicamente, quando ρ è espressa in funzione di ν e T secondo l'equazione di Planck (4).

§5. Calcolo di R.

Una molecola del tipo considerato si muova uniformemente con la velocità v lungo l'asse X del sistema di coordinate K. Chiediamo quale sia l'impulso trasmesso in media dalla radiazione alla molecola nell'unità di tempo. Per poterlo calcolare, dobbiamo valutare la radiazione da un sistema di coordinate K' che sia in quiete rispetto alla molecola considerata. Infatti le nostre ipotesi sull'emissione e sull'assorbimento le abbiamo formulate solo per molecole a riposo. La trasformazione al sistema K' è stata sviluppata più volte in letteratura, in particolare nella Berliner Dissertation di Mosengeil. Tuttavia ripeterò qui per completezza queste semplici considerazioni.

Relativamente a K la radiazione è isotropa, cioè la radiazione associata ad un certo angolo solido infinitesimo $d\kappa$ corrispondente alla direzione della radiazione, compresa nell'intervallo di frequenza $d\nu$ e per volume unitario è

$$\rho d\nu \frac{d\kappa}{4\pi}, \tag{13}$$

dove ρ dipende solo dalla frequenza ν, non dalla direzione. Questa radiazione così individuata corrisponde rispetto al sistema di coordinate K' ad una radiazione che è parimenti caratterizzata mediante un intervallo di frequenza $d\nu'$ e mediante un certo angolo solido $d\kappa'$. La densità di volume di questa radiazione così individuata è

$$\rho'(\nu', \varphi')\, d\nu' \frac{d\kappa'}{4\pi}. \tag{13'}$$

ρ' è così definito. Esso dipende dalla direzione, la quale è definita in modo consueto mediante l'angolo φ' con l'asse X' e mediante l'angolo ψ' tra la proiezione sul piano $Y' - Z'$ e l'asse Y'. Questi angoli corrispondono agli angoli φ e ψ che in modo analogo fissano la direzione di $d\kappa$ rispetto a K.

È chiaro che tra la (13) e la (13') deve valere la stessa legge di trasformazione che vale per i quadrati delle ampiezze A^2 e A'^2 di un'onda piana della corrispondente direzione. Pertanto con l'approssimazione richiesta si ha

$$\frac{\rho'(\nu', \varphi')\, d\nu' d\kappa'}{\rho(\nu)\, d\nu d\kappa} = 1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi \tag{14}$$

ovvero

$$\rho'(\nu', \varphi') = \rho(\nu)\, \frac{d\nu}{d\nu'} \frac{d\kappa}{d\kappa'} \left[1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi\right]. \tag{14'}$$

La teoria della relatività dà inoltre le formule, valide all'approssimazione richiesta

$$\nu' = \nu\left[1 - \frac{v}{c}\cos\varphi\right] \tag{15}$$

$$\cos\varphi' = \cos\varphi - \frac{v}{c} + \frac{v}{c}\cos^2\varphi \tag{16}$$

$$\psi' = \psi. \tag{17}$$

Dalla (15) segue con l'approssimazione corrispondente,

$$\nu = \nu'\left(1 + \frac{v}{c}\cos\varphi'\right).$$

Quindi, ancora con l'approssimazione richiesta, risulta

$$\rho(\nu) = \rho\left(\nu' + \frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'\right)$$

ovvero

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial\rho}{\partial\nu}(\nu') \cdot \frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'. \tag{18}$$

Inoltre secondo le (15), (16) e (17) è

$$\frac{d\nu}{d\nu'} = 1 + \frac{v}{c}\cos\varphi'$$

$$\frac{d\kappa}{d\kappa'} = \frac{\sin\varphi d\varphi d\psi}{\sin\varphi' d\varphi' d\psi'} = \frac{d(\cos\varphi)}{d(\cos\varphi')} = 1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi'.$$

In seguito a queste due relazioni e alla (18) la (14') diventa

$$\rho'(\nu', \varphi') = \left[(\rho)_\nu + \frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)_\nu\right]\left(1 - 3\frac{v}{c}\cos\varphi'\right). \tag{19}$$

Per mezzo della (19) e delle nostre ipotesi sull'*Ausstrahlung* e sull'*Einstrahlung* delle molecole possiamo facilmente calcolare l'impulso trasmesso in media alla molecola nell'unità di tempo. Prima di far questo dobbiamo tuttavia dire qualcosa a giustificazione della via intrapresa. Si può obiettare che le equazioni (14), (15), (16) sono fondate sulla teoria di Maxwell del campo elettromagnetico, non compatibile con la teoria dei quanti. Quest'obiezione riguarda tuttavia più la forma che la sostanza della questione. Infatti comunque si configuri la teoria dei processi elettromagnetici dovranno in ogni caso rimanere validi il principio di Doppler e la legge dell'aberrazione, quindi anche le equazioni (15) e (16). Inoltre la validità della relazione sull'energia (14) va sicuramente al di là della teoria ondulatoria; secondo la teoria della relatività questa legge di trasformazione vale per esempio anche per la densità d'energia di una massa, con densità a riposo infinitamente piccola, che si muova con velocità quasi pari a quella della luce. L'equazione (19) può quindi pretendere validità per ogni teoria della radiazione. -

Per la (B) la radiazione che corrisponde all'angolo solido $d\kappa'$ sarà per secondo

$$B_n^m \rho'(\nu', \varphi')\frac{d\kappa'}{4\pi}.$$

Processi elementari di *Einstrahlung* del tipo $Z_n \to Z_m$ danno luogo al fatto che la molecola dopo ognuno di tali processi ritorni immediatamente nello stato Z_n. Ma in realtà il tempo di permanenza in un secondo nello stato Z_n per la (5) è uguale a

$$\frac{1}{S}\, p_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right),$$

dove si è posto per brevità

$$S = p_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) + p_m \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \tag{20}$$

Il numero di questi processi al secondo risulta quindi in realtà

$$\frac{1}{S}\, p_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) B_n^m \rho'(\nu', \varphi')\frac{d\kappa'}{4\pi}.$$

Per ognuno di questi processi elementari sarà comunicato all'atomo nella direzione positiva dell'asse X' l'impulso

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c}\cos\varphi'.$$

In modo analogo troviamo, fondandoci sulla (B), che il corrispondente numero di processi elementari di *Einstrahlung* del tipo $Z_m \to Z_n$ è per secondo

$$\frac{1}{S}\, p_m \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) B_m^n \rho'(\nu', \varphi')\frac{d\kappa'}{4\pi},$$

e per ogni siffatto processo elementare sarà comunicato alla molecola l'impulso

$$-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c}\cos\varphi'.$$

L'impulso complessivamente comunicato per unità di tempo alla molecola per *Einstrahlung* è quindi, tenendo conto delle (6) e (9)

$$\frac{h\nu'}{cS}\, p_n B_n^m \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)\right] \int \rho'\left(\nu', \varphi'\right)\cos\varphi' \frac{d\kappa'}{4\pi},$$

dove l'integrazione va estesa su tutti gli angoli solidi elementari. Con l'esecuzione di quest'ultima si ottiene per la (19) il valore

$$-\frac{h\nu}{c^2 S}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right) p_n B_n^m \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)\right]\cdot v.$$

La frequenza effettiva è indicata di nuovo con ν (al posto di ν').

Ma questa espressione rappresenta l'impulso complessivo ceduto in media nell'unità di tempo alla molecola che si muova con velocità v. È chiaro poi che i processi elementari di *Ausstrahlung* che hanno luogo senza l'intervento della radiazione, considerati dal sistema K', non possiedono una direzione privilegiata, e che quindi in media non possono trasmettere alla molecola nessun impulso. Otteniamo quindi come risultato finale della nostra trattazione:

$$R = \frac{h\nu}{c^2 S}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right) p_n B_n^m \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]. \tag{21}$$

§6. Calcolo di $\overline{\Delta^2}$.

È molto più facile calcolare l'effetto dell'irregolarità dei processi elementari sul comportamento meccanico delle molecole. Infatti si può utilizzare per questo calcolo una molecola a riposo con il grado di approssimazione che sin dall'inizio abbiamo tenuto per sufficiente.

Immaginiamo che accada un qualche evento, che trasmetta ad una molecola un impulso λ nella direzione X. Questo impulso è in casi diversi di segno diverso e di grandezza diversa. Vale tuttavia per λ una legge statistica tale che il valor medio $\overline{\lambda}$ è nullo. Siano λ_1, $\lambda_2\ldots$ i valori dell'impulso che più cause che agiscono indipendentemente tra loro trasmettono nella direzione dell'asse X alla molecola, in modo che l'impulso complessivo trasmesso Δ sia dato da

$$\Delta = \sum \lambda_v.$$

Allora, poiché per i singoli λ_v i valori medi $\overline{\lambda_v}$ sono nulli:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\sum \lambda_v^2}. \tag{22}$$

Siano i valori medi $\overline{\lambda_v^2}$ dei singoli impulsi tra loro uguali ($= \overline{\lambda^2}$), e sia l il numero complessivo dei processi che producono impulso; allora vale la relazione

$$\overline{\Delta^2} = l\overline{\lambda^2}. \tag{22a}$$

Secondo le nostre ipotesi in ogni processo di *Einstrahlung* e di *Ausstrahlung* si comunica alla molecola l'impulso

$$\lambda = \frac{h\nu}{c} \cos\varphi.$$

Si indica con φ l'angolo tra l'asse X e una direzione scelta secondo la legge del caso. Si ottiene quindi

$$\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2. \tag{23}$$

Poiché assumiamo che tutti i processi elementari che hanno luogo siano da assumersi come eventi indipendenti, possiamo avvalerci della (22a). l è allora il numero di processi elementari che avvengono complessivamente nel tempo τ. Questo è il doppio del numero di processi di *Einstrahlung* $Z_n \to Z_m$ nel tempo τ. Risulta quindi

$$l = \frac{2}{S}\, p_n B_n^m \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \rho\tau. \tag{24}$$

Dalle (23), (24) e (22) risulta

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 p_n B_n^m \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \rho. \tag{25}$$

§7. Risultato.

Per mostrare ora che gli impulsi esercitati dalla radiazione sulle molecole non disturbano affatto l'equilibrio termodinamico ci basta sostituire i valori calcolati (25) e (21) di $\overline{\Delta^2}/\tau$ e di R, e inoltre nella (21) la quantità

$$\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]$$

secondo la (4) va sostituita con $\rho h\nu/(3kT)$. Si mostra immediatamente che la nostra equazione fondamentale (12) è soddisfatta identicamente. -

Le considerazioni oramai concluse portano un forte sostegno alle ipotesi avanzate nel §2 sull'interazione tra materia e radiazione mediante processi di assorbimento e di emissione, ovvero mediante *Einstrahlung* e *Ausstrahlung.* A queste ipotesi sono stato portato dal tentativo di postulare nel modo possibilmente più semplice un comportamento della molecola secondo la teoria quantistica, che sia l'analogo di quello di un risuonatore di Planck della teoria classica. Dalle ipotesi quantiche generali per la materia si ottengono spontaneamente la seconda regola di Bohr (equazione (9)) e la formula della radiazione di Planck.

Della più grande importanza mi pare tuttavia il risultato relativo all'impulso trasmesso alla molecola per *Einstrahlung* e *Ausstrahlung.* Se si mutassero le nostre ipotesi riguardo a quest'ultimo, ne deriverebbe una violazione dell'equazione (12); non mi pare possibile restare in accordo con questa relazione imposta dalla teoria del calore altrimenti che in base alle nostre ipotesi. Possiamo considerare quanto segue come abbastanza sicuramente provato.

Si abbia un fascio di radiazione che fa assorbire o cedere (*Einstrahlung*) da una molecola la quantità d'energia $h\nu$ sotto forma di radiazione in un processo elementare; allora in ogni caso viene trasmesso alla molecola l'impulso $h\nu/c$, e precisamente nel caso di assorbimento di energia nella direzione di propagazione del fascio, nel caso di cessione nella direzione opposta. Se la molecola si trova sotto l'azione di più fasci di radiazione orientati, in un processo elementare l'*Einstrahlung* è sempre appartenente solo ad uno stesso fascio; questo fascio soltanto determina quindi la direzione dell'impulso trasmesso alla molecola.

Se la molecola subisce senza eccitazione esterna una perdita d'energia della quantità $h\nu$, cedendo quest'energia sotto forma di radiazione (*Ausstrahlung*), anche questo è un processo orientato. Non si ha *Ausstrahlung* in onde sferiche. La molecola subisce a causa del processo elementare di *Ausstrahlung* un impulso di rinculo dell'entità $h\nu/c$ in una direzione che nello stato attuale della teoria è determinata solo dal "caso".

Queste proprietà dei processi elementari imposte dall'equazione (12) fanno apparire la costruzione di un'autentica teoria quantistica della radiazione pressoché inevitabile. Il debole della teoria sta da un lato nel fatto che non ci porta più vicino alla connessione con la teoria ondulatoria, e dall'altro che lascia al "caso" il tempo e la direzione dei processi elementari; nonostante ciò io nutro piena fiducia nella validità della via intrapresa.

Qui deve trovar posto ancora un'osservazione generale. Quasi tutte le teorie della radiazione termica si fondano sulla considerazione delle interazioni tra radiazione e materia. Ma in generale ci si accontenta di considerare gli scambi di energia, senza tener conto degli scambi di impulso. Ci si sente facilmente autorizzati a ciò, poiché la piccolezza dell'impulso scambiato mediante la radiazione porta con sè che nella realtà quest'ultimo passa in seconda linea rispetto alle altre cause che provocano il moto. Ma per la trattazione teorica quelle piccole azioni sono da considerarsi completamente della stessa importanza di quelle cospicue dello scambio d'energia mediante la radiazione, poiché energia ed impulso sono tra loro collegati nel modo più stretto; si può perciò considerare corretta una teoria solo quando si è mostrato che l'impulso secondo essa trasmesso dalla radiazione alla materia porta a moti tali da essere consentiti dalla teoria del calore.

(ricevuto il 3 marzo 1917)