

## La teoria quantistica dell'equilibrio radiativo<sup>1</sup>

A. Einstein a Berlino e P. Ehrenfest a Leida

In un lavoro, che apparirà prossimamente in questo giornale, sulla conciliabilità della formula della radiazione di Planck con la teoria quantistica della diffusione della radiazione da parte di elettroni liberi, W. Pauli ha proposto un'interessante legge statistica per la probabilità con la quale secondo la teoria di Compton e Debye hanno luogo possibili atti elementari della diffusione quantistica in un campo di radiazione (isotropo). Si tratta qui di un processo elementare di diffusione, nel quale da un lato un quanto viene trasferito da un intorno di direzione  $d\mathbf{k}$  e da un intorno di frequenza  $d\nu$  a un intorno di direzione  $d\mathbf{k}'$  e ad un intorno di frequenza  $d\nu'$ , dall'altro lato contemporaneamente un elettrone viene trasferito per urto da un intorno  $d\omega$  della velocità (ovvero dell'impulso) tridimensionale in un altro intorno  $d\omega'$  da esso distinto in modo finito, in modo tale che in questa transizione la legge dell'impulso e dell'energia resta verificata. Per la probabilità di tali "transizioni di un certo tipo" Pauli ha introdotto in modo ipotetico la legge di probabilità

$$dW=(A\rho+B\rho\rho')dt . \quad (1)$$

Qui  $\rho$  indica la densità di radiazione corrispondente a  $\nu$ ,  $\rho'$  quella corrispondente a  $\nu'$ , mentre A e B indicano quantità dipendenti dagli intorni elementari, ma indipendenti da  $\rho(\nu)$ . Pauli dimostra che con la validità di una legge statistica di questa forma un gas d'elettroni con distribuzione maxwelliana delle velocità resta in equilibrio statistico con un campo di radiazione di Planck di uguale temperatura.

Ciò che appare paradossale in questa equazione è il secondo termine della parentesi, in conseguenza del quale il numero degli atti elementari di diffusione che hanno luogo nell'unità di tempo per un elettrone (all'incirca a riposo) cresce più che proporzionalmente alla densità della radiazione, e dipende dalla densità di radiazione  $\rho'$  con quella frequenza  $\nu'$ , che il quanto

---

<sup>1</sup>Zeitschr. f. Phys. **19**, 301 (1923).

modificato a seguito dell'atto elementare esibisce. Ma Pauli dimostra che se si tralascia questo termine deve valere all'equilibrio termico la formula di Wien invece che la formula della radiazione di Planck, e scorge in questi termini l'espressione secondo la teoria dei quanti per quelle proprietà della radiazione, che appaiono nella teoria ondulatoria come fluttuazioni da interferenza.

Uno di noi in un lavoro precedente<sup>2</sup> ha proposto delle leggi statistiche elementari per l'assorbimento e l'emissione di radiazione per un atomo di Bohr, dalle quali segue la formula della radiazione di Planck. Ci proponiamo il compito di collegare quelle leggi elementari prima proposte con la formula (1) in modo tale che i fondamenti di entrambe le trattazioni teoriche si possano derivare da un punto di vista unitario e più generale. Si mostra infatti che in questo modo si può ottenere un certo approfondimento della nostra comprensione dell'interazione tra radiazione e particelle materiali. Nell'esposizione partiremo dalle leggi elementari originarie e le generalizzeremo gradualmente.

**§1. Le ipotesi statistiche originarie ed il loro rapporto con la formula della radiazione di Planck<sup>3</sup>.**

Si consideri una molecola o un atomo, che sia capace di certi stati quantici  $Z$ . Siano  $Z$  e  $Z^*$  due siffatti stati quantici con le energie  $\varepsilon$  ovvero  $\varepsilon^*$  ( $\varepsilon^* > \varepsilon$ ), che possano andare l'uno nell'altro mediante l'assorbimento o l'emissione di un quanto  $\varepsilon^* - \varepsilon = h\nu$ . Essa si trovi in un campo di radiazione isotropo, la cui densità di radiazione  $\rho$  sia una funzione di  $\nu$  per il momento arbitraria. Per la transizione tra gli stati  $Z$  e  $Z^*$  saranno determinanti le seguenti leggi di probabilità: 1. Per la transizione di una molecola che si trovi nello stato  $Z$  allo stato  $Z^*$  per assorbimento di un quanto  $h\nu$  (irraggiamento positivo)

---

<sup>2</sup>A. Einstein, Phys. Zeitschr. **18**, 121-128 (1917).

<sup>3</sup>*Questo paragrafo non contiene niente di nuovo rispetto alla trattazione precedente citata.*

$$dW = b\rho dt \quad (2)$$

2. Per la transizione di una molecola che si trovi nello stato  $Z^*$  a  $Z$  per emissione di un quanto  $h\nu$  sotto l'azione del campo di radiazione (irraggiamento negativo)

$$dW = b\rho dt \quad (3)$$

3. Per la transizione di una molecola che si trovi nello stato  $Z^*$  a  $Z$  per emissione di un quanto  $h\nu$  senza l'influenza del campo di radiazione (radiazione spontanea)

$$dW = a dt \quad (4)$$

La probabilità complessiva per una transizione  $Z^* \rightarrow Z$  di una molecola che si trovi in  $Z^*$  è quindi

$$dW = (a + b\rho) dt \quad (5)$$

I pesi ovvero le probabilità degli stati quantici sono qui assunti tutti come uguali (=1). Assumiamo che stati quantici di peso più alto si possano sempre interpretare come la totalità di più stati quantici discreti distinti di uguale energia.

Se nella radiazione si trovano molte siffatte molecole, tra il numero  $n$  delle molecole che si trovano nello stato  $Z$  e il numero  $n^*$  delle molecole che si trovano nello stato  $Z^*$  vale la relazione di Boltzmann

$$n^*/n = \exp[-(\epsilon^* - \epsilon)/kT] = \exp[-h\nu/kT] \quad (6)$$

Perchè questa ripartizione non si modifichi per scambi radiativi del tipo considerato, secondo la (2) e la (5) dev'essere soddisfatta la condizione

$$nb\rho = n^*(a + b\rho) \quad (7)$$

Dalle (6) e (7) segue

$$\rho = (a/b) / [\exp(h\nu/kT) - 1] \quad (8)$$

quindi la formula della radiazione di Planck, purchè i

coefficienti a e b soddisfino sempre la relazione

$$a/b = 8\pi h\nu^3/c^3 . \quad (9)$$

**§2. Estensione di questa trattazione al caso che la molecola si muova liberamente.**

Prima di tutto un'osservazione, che è utile per la comprensione del seguito, e che si trova anche in Pauli. Per la derivazione del § 1 non è essenziale che la molecola sia capace solo di stati ovvero di valori dell'energia discreti. Sia infatti la densità degli stati una funzione continua nello spazio delle fasi, allora sostituiamo gli stati  $Z, Z^*$  con regioni di stati infinitamente piccole di uguale probabilità a priori, tra i quali sia possibile una transizione radiativa con il soddisfacimento della condizione  $\epsilon^* - \epsilon = h\nu$ . Allora possono valere equazioni della medesima forma delle equazioni (2), (3), (4). Poichè vale anche l'equazione (6), nulla di importante muta nella nostra trattazione.

Se inoltre la molecola considerata è anisotropa rispetto all'interazione radiativa, il processo elementare considerato ovvero la sua probabilità dipenderà anche dall'orientazione della molecola e dalla direzione e polarizzazione del fascio di radiazione, che risulta in interazione con la molecola nel processo elementare considerato. Per i processi elementari specializzati secondo questo punto di vista e per i loro "inversi" varrà ancora la trattazione del § 1. C'è tuttavia una circostanza da considerare, alla quale finora non abbiamo avuto bisogno di dedicare alcuna attenzione, ma che ora dobbiamo considerare.

Non dobbiamo trattare la transizione  $Z^* Z$  semplicemente come l'inversione temporale del processo  $Z Z^*$ . Non solo in questo caso il secondo processo deve inviare il quanto nella direzione opposta a quella assunta nel primo processo, di modo che i due processi non si potranno ritenere uguali relativamente alla loro influenza sull'equilibrio statistico, ma in certi casi, per esempio in presenza di un campo magnetico costante e di un atomo di idrogeno nel senso della teoria di Bohr addirittura non esistono i processi

inversi tra  $Z$  e  $Z^*$ . Dobbiamo inoltre assumere per la nostra trattazione che per ogni transizione  $Z-Z^*$  esista una transizione  $Z^*-Z$ , in modo che nel primo processo sia assorbito un quanto della stessa direzione e soprattutto dello stesso tipo di quello che viene emesso nel secondo. Le leggi statistiche date nel § 1 dovranno valere per le transizioni così definite.

Passiamo ora al caso che la molecola sia mobile e che cambi la sua velocità sotto l'influenza del processo radiativo. In questo caso lo stato della molecola è determinato anche dalle componenti della velocità del suo baricentro, cioè le regioni degli stati  $Z$  e  $Z^*$  anche dall'intervallo elementare di queste componenti della velocità.  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon^*$  indicano allora i valori dell'energia totale comprendente l'energia cinetica. I processi elementari di un certo tipo allora riguardano sempre solo l'interazione con radiazione di un cono di direzioni determinato. Le costanti  $a$  e  $b$  dipendono ora anche evidentemente dalla scelta del processo elementare considerato. Se la condizione (9) è soddisfatta per tutti i processi elementari di un certo tipo, l'equilibrio termico resta sempre verificato, comunque a possa dipendere dalla scelta particolare del processo elementare.

### **§3. Estensione della legge elementare statistica al caso che al processo elementare partecipino più quanti della radiazione.**

Per il processo elementare della diffusione è caratteristico che in esso partecipino due quanti della radiazione, uno incidente ed uno diffuso, che hanno direzione diversa e in generale (per molecole, atomi od elettroni diffondenti mobili) frequenza diversa. Per considerare processi di questo tipo e comprendere il loro rapporto con la formula della radiazione generalizzeremo lo schema del § 1. Nel processo elementare considerato possono essere assorbiti dalla molecola i quanti di radiazione  $h\nu_1, h\nu_2, \dots$ , e possono essere emessi dalla molecola i quanti  $h\nu'_1, h\nu'_2, \dots$  che come i precedenti appartengono a fasci di radiazione di direzione data, particolare per ogni quanto. I corrispondenti valori della densità di radiazione li indichiamo con  $\rho_1, \rho_2, \dots$  ovvero  $\rho'_1, \rho'_2, \dots$ . Pensiamo associato a ciascun processo parziale di assorbimento o di emissione di questo tipo del processo elementare i coefficienti

$a_{11}b_{11}, a_{22}b_{22}..$  ovvero  $a'_1b'_1, a'_2b'_2...$

Le formule (2) e (5), generalizzate in modo naturale, le scriviamo per questo processo come

$$dW = \prod b_{11} \rho_{11} \cdot \prod (a'_1 + b'_1 \rho'_1) dt, \quad (10)$$

dove il prodotto  $\Pi$  va esteso sugli indici 1,2,3.., ed i coefficienti  $a_{11}b_{11}$  a priori non dipendono soltanto dagli stati molecolari particolari di uguale probabilità, tra i quali ha luogo il processo elementare, ma anche dalle regioni di frequenza e di direzione, alle quali appartengono i singoli quanti della radiazione.

La probabilità per il processo "inverso" è allora determinata dalla formula

$$dW = \prod (a_{11} + b_{11} \rho_{11}) \cdot \prod b'_1 \rho'_1 dt \quad (11)$$

Inoltre

$$\varepsilon^* - \varepsilon = \sum h\nu_{11} - \sum h\nu'_{11}, \quad (12)$$

e di conseguenza all'equilibrio termodinamico

$$n^*/n = \exp[-(\sum h\nu_{11} - \sum h\nu'_{11})/kT], \quad (13)$$

dove  $n^*$  ed  $n$  indicano il numero di molecole che si trovano nello stato di energia più alto o più profondo. Come condizione per l'equilibrio radiativo si ottiene dalle (10) e (11)

$$n \cdot \prod b_{11} \rho_{11} \prod (a'_1 + b'_1 \rho'_1) = n^* \cdot \prod (a_{11} + b_{11} \rho_{11}) \prod b'_1 \rho'_1. \quad (14)$$

Vogliamo dimostrare che questa condizione è soddisfatta per la formula della radiazione di Planck, purchè tra tutti i coefficienti  $a$  e  $b$  sia soddisfatta sempre la condizione (9).

Si ponga

$$b_{11} \rho_{11} / (a_{11} + b_{11} \rho_{11}) \exp(-h\nu_{11}/kT) = f_{11} \text{ etc. },$$

$$b'_1 \rho'_1 / (a'_1 + b'_1 \rho'_1) \exp(-h\nu'_{11}/kT) = f'_1 \text{ etc. },$$

allora la condizione (14) assume la forma

$$(f_1 f_2 \dots) / (f'_1 f'_2 \dots) = 1 . \quad (14a)$$

Ma poichè in base alla formula della radiazione di Planck con riguardo alla (9) tutti i fattori  $f$  sono uguali a 1, anche la (14a) e quindi la (14) sono soddisfatte. La legge elementare (10) assunta per generalizzazione è quindi compatibile con la formula della radiazione di Planck.

Per ottenere dalla (10) la legge elementare di Pauli per la diffusione della radiazione da parte di elettroni si deve solo considerare che i due prodotti in questo caso si riducono ad un solo fattore, di modo che si ottiene

$$dW = b\rho(a + b\rho') dt ,$$

formula che, a prescindere dalla notazione, coincide con la (1).