

Spettro di emissione del corpo nero

Vediamo come la densità di energia ρ possa essere ottenuta dal trattamento statistico della radiazione. Poiché ρ non dipende dal tipo di cavità ma solo dalla temperatura, svolgiamo il calcolo per una cavità particolarmente semplice: una cavità cubica di lato L con pareti metalliche perfettamente conduttrici.

- In questa cavità si possono formare delle onde elettromagnetiche stazionarie, che corrispondono ai modi normali di oscillazione dei campi;
- La radiazione termica nella cavità sarà data da una sovrapposizione di tali onde stazionarie;
- Calcolando il numero di modi normali nella cavità in un intervallo di frequenze $[\nu, \nu + d\nu]$ e calcolando l'energia media di ogni modo normale, potremo calcolare la densità di energia specifica $\rho(\nu, T)$ nella cavità .

1 Calcolo dei modi normali nella cavità

Poniamo la cavità cubica nel primo ottante, con uno spigolo nell'origine e lati paralleli agli assi. Le equazioni per il campo elettrico nel vuoto sono

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

$$\square E^i = \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E^i(t, x, y, z) = 0 \quad (2)$$

Usando il metodo di separazione delle variabili, cerchiamo una soluzione della forma

$$E^i(t, x, y, z) = \mathcal{T}(t)\mathcal{X}(x)\mathcal{Y}(y)\mathcal{Z}(z) . \quad (3)$$

Sostituendo nella (2) e dividendo per E^i otteniamo

$$\frac{1}{c^2} \frac{\mathcal{T}''(t)}{\mathcal{T}(t)} - \frac{\mathcal{X}''(x)}{\mathcal{X}(x)} - \frac{\mathcal{Y}''(y)}{\mathcal{Y}(y)} - \frac{\mathcal{Z}''(z)}{\mathcal{Z}(z)} = 0 \quad (4)$$

$$- \omega^2 \quad - k_1^2 \quad - k_2^2 \quad - k_3^2 \quad (5)$$

$\mathcal{T}''(t)/\mathcal{T}(t)$ può dipendere solo da t . Dal momento che gli altri termini non dipendono da t , neanche $\mathcal{T}''(t)/\mathcal{T}(t)$ può dipendere da t , e quindi deve essere una costante, che chiamiamo $-\omega^2$. Analogamente gli altri termini devono essere singolarmente delle costanti, che chiamiamo $-k_i^2$. Abbiamo quindi

$$\mathcal{T}(t) = \mathcal{T}_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (6)$$

$$\mathcal{X}(x) = \mathcal{X}_0 \sin(k_1 x + \alpha) \quad (7)$$

$$\mathcal{Y}(y) = \mathcal{Y}_0 \sin(k_2 y + \beta) \quad (8)$$

$$\mathcal{Z}(z) = \mathcal{Z}_0 \sin(k_3 z + \gamma) \quad (9)$$

Ragionando allo stesso modo per le altre due componenti del campo elettrico, otteniamo

$$E^i(t, x, y, z) = \mathcal{E}^i \sin(\omega_i t + \phi_i) \sin(k_1 x + \alpha_i) \sin(k_2 y + \beta_i) \sin(k_3 z + \gamma_i) \quad (10)$$

Alla superficie di un conduttore, la componente tangenziale del campo elettrico deve essere nulla:

$$E^1(x, 0, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \beta_1 = 0 \quad E^1(x, y, 0) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \gamma_1 = 0 \quad (11)$$

$$E^2(0, y, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \alpha_2 = 0 \quad E^2(x, y, 0) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \gamma_2 = 0 \quad (12)$$

$$E^3(0, y, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \alpha_3 = 0 \quad E^3(x, 0, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \beta_3 = 0. \quad (13)$$

inoltre

$$E^{2,3}(L, y, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad k_1 L = \pi n_1 : n_1 \in \mathbb{N}^* \quad (14a)$$

$$E^{1,3}(x, L, z) = 0 \quad \Longrightarrow \quad k_2 L = \pi n_2 : n_2 \in \mathbb{N}^* \quad (14b)$$

$$E^{1,2}(x, y, L) = 0 \quad \Longrightarrow \quad k_3 L = \pi n_3 : n_3 \in \mathbb{N}^*. \quad (14c)$$

La condizione di divergenza nulla (1) implica inoltre

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 \equiv \omega \\ \alpha_1 = \beta_2 = \gamma_3 = \frac{\pi}{2} \\ \mathcal{E} \cdot \mathbf{k} = 0 \end{cases} \quad (15)$$

Le soluzioni con n_i negativi differiscono da quelle con n_i positivi al più per il segno, e quindi non sono linearmente indipendenti. Inoltre, se uno solo degli n_i è nullo, il campo elettrico di quel modo sarebbe nullo. Possiamo quindi restringerci al primo ottante strettamente positivo per i vettori d'onda

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_1, n_2, n_3). \quad (16)$$

Fissato il vettore d'onda \mathbf{k} , ci sono due soluzioni linearmente indipendenti per il vettore $\mathcal{E} \equiv (\mathcal{E}^1, \mathcal{E}^2, \mathcal{E}^3)$, corrispondenti alle due possibili polarizzazioni dell'onda elettromagnetica.

Concludiamo che, per ogni cubetto elementare di lato π/L , ci sono 2 modi normali per il campo elettrico. Quindi, il numero di modi normali per unità di volume nello spazio \mathbf{k} è

$$dn = 2 \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 d^3 k = 2 \frac{V}{\pi^3} k^2 dk d\Omega, \quad (17)$$

in cui V è il volume della cavità, $k \equiv |\mathbf{k}|$ è il modulo ed Ω la direzione di \mathbf{k} , ossia l'angolo di propagazione dell'onda. Dato che la radiazione è isotropa, possiamo integrare sull'angolo solido (primo ottante, di "area" $4\pi/8$), trovando

$$dn = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk. \quad (18)$$

La relazione tra k , lunghezza d'onda λ e frequenza ν è

$$\begin{cases} k\lambda = 2\pi \\ \lambda\nu = c \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad k = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (19)$$

Quindi, il numero di modi normali con frequenza in $[\nu, \nu + d\nu]$ è

$$dn = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2\pi}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (20)$$

La densità di energia del campo elettromagnetico è data da

$$\rho(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}^2(t, \mathbf{x}) + \mathbf{B}^2(t, \mathbf{x})] \quad (21)$$

Fissato il campo elettrico di un modo normale, il campo magnetico $\mathbf{B}(t, \mathbf{x})$ dello stesso modo è univocamente determinato, ed è sfasato tanto nel tempo che nello spazio di $\pi/2$. Abbiamo in particolare che

- L'andamento dei campi nel tempo è periodico, anzi, armonico;
- L'energia di un modo normale si trasferisce da energia elettrica a energia magnetica ad ogni quarto di periodo di oscillazione, e viceversa; il fenomeno è analogo alla conversione di energia cinetica in potenziale nell'oscillatore armonico;
- L'energia (21) è quadratica nell'ampiezza dei campi;
- I modi normali sono indipendenti, cioè l'energia totale ottenuta sovrapponendo vari modi tra loro è pari alla somma delle energie dei singoli modi. Questo perché le funzioni d'onda (10) con le condizioni (14) sono ortogonali.

Possiamo quindi pensare che ogni modo normale del campo di radiazione nella cavità corrisponda ad un oscillatore armonico indipendente dagli altri.

All'equilibrio termodinamico, la cavità conterrà un campo di radiazione in cui i modi normali del campo sono in equilibrio termico tra loro. L'energia di ogni modo varierà nel tempo, a volte cedendo e a volte acquistando energia dagli altri modi e dalle pareti della cavità. Se saremo capaci di determinare quale sia l'energia media che compete ad i vari modi normali, potremo determinare la densità di energia nella cavità.

2 Statistica di Boltzmann

Per stabilire l'energia media di un oscillatore armonico in equilibrio termico, dimostriamo un risultato molto più generale di meccanica statistica, che permette di determinare la probabilità che un elemento (oscillatore, particella) del sistema termodinamico a temperatura T abbia una certa energia ε .

Consideriamo un sistema chiuso, formato da un certo numero di N particelle uguali (molecole di un gas, atomi in un cristallo, oscillatori armonici, momenti magnetici in un magnete, ecc.). Facciamo ora le seguenti ipotesi:

- a) Energia totale e numero totale delle particelle sia costante

$$E = \text{cost} , \quad N = \text{cost} . \quad (22)$$

- b) I parametri rilevanti che determinano i livelli energetici siano costanti. Per un gas ad esempio, $V = \text{cost}$; per un paramagnete $B = \text{cost}$ ecc..
- c) Le particelle siano identiche ma distinguibili, come se avessero un'etichetta. Possiamo sapere, in linea di principio, se una sta in un posto o nell'altro del recipiente.
- d) Si conoscano gli stati che ogni particella può occupare e la loro energia. Noti gli stati e le loro energie supponiamo che le particelle interagiscano tra loro in modo da scambiarsi energia, ma molto debolmente, in modo che gli stati e le energie delle singole particelle, quando sono assemblate nel sistema di N particelle, siano ancora con ottima approssimazione gli stati di particella singola.

e) *Ipotesi del caos molecolare*: tutti gli stati di particella singola hanno la stessa probabilità a priori di essere occupati, a patto che i vincoli 22 siano rispettati. Non ci sono stati preferenziali.

Il nostro problema da risolvere è questo: come si ripartiscono le N particelle tra i vari stati possibili? Qual è il numero medio di particelle negli stati di energia ε ?

Vi sono vari metodi per dare una risposta a questo problema. Impiegheremo quello che sembra il più semplice, o per lo meno, il più intuitivo, anche se non è il più generale e il più completo.

Dividiamo l'asse delle energie in un certo numero L di intervalli di ampiezza $\Delta E_i : i = 1, \dots, L$, in ciascuno dei quali cadranno un certo numero S_i di stati di particella singola (S_i è anche detto *degenerazione* del livello l -esimo). Scegliamo l'ampiezza ΔE_i dei livelli in modo tale che $\Delta E_i \ll E_i$, in modo che l'energia sia sufficientemente ben definita. Allo stesso tempo prendiamo ΔE_i abbastanza ampio da contenere un grande numero S_i di stati. Si può dimostrare che tale compromesso è possibile. Supporremo note le quantità E_i ed S_i .

Le proprietà fisiche e chimiche del sistema sono correlate alla distribuzione media delle particelle tra i vari livelli energetici. Questa distribuzione dipende naturalmente dalla temperatura del sistema, che ne determina l'energia totale.

Una distribuzione, o **macrostato**, è identificata dai numeri di particelle N_i nei vari livelli energetici.

livello energetico	1	2	3	...	L
energia	E_1	E_2	E_3	...	E_L
numero di stati	S_1	S_2	S_3	...	S_L
numero di occupazione	N_1	N_2	N_3	...	N_L

Il numero totale di particelle e l'energia totale del sistema sono dati da

$$N = \sum_{i=1}^L N_i \quad (23)$$

$$E = \sum_{i=1}^L E_i N_i \quad (24)$$

e sono anch'essi supposti noti.

Un **microstato** corrisponde invece ad un particolare modo di disporre le particelle del sistema tra i vari stati dei livelli. Ci sono molti microstati diversi che corrispondono allo stesso macrostato. Per esempio, scambiando di posto due particelle, o spostando una particella da uno stato ad un altro nello stesso livello, modifica il microstato, ma lascia inalterato il macrostato.

In questa terminologia, l'ipotesi di caos molecolare significa che tutti i microstati sono equiprobabili, compatibilmente con i vincoli (22). Pertanto, la probabilità che si realizzi un certo macrostato è proporzionale al numero di differenti microstati che lo realizzano. Se i microstati si realizzano in maniera casuale ed equiprobabile, viene spontanea la seguente

Ipotesi: Lo stato di equilibrio macroscopico del sistema è quello più probabile, ossia quello realizzato dal maggior numero di microstati.

Vogliamo individuare questo macrostato. Fissiamo dunque l'attenzione su un macrostato, e calcoliamo in quanti modi può essere realizzato. Innanzitutto, mettiamo N_1 particelle nel primo

livello. Il numero di modi di scegliere un sottoinsieme di N_1 particelle da un insieme di N particelle è

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} . \quad (25)$$

Infatti, la prima particella può essere scelta tra le N particelle disponibili, la seconda tra le $N - 1$ rimaste, la terza tra le restanti $N - 2$, e così via, fino alla N_1 -esima. Ci sono quindi

$$N(N - 1)(N - 2) \cdots (N - N_1 + 1) = \frac{N!}{(N - N_1)!} \quad (26)$$

modi di scegliere le particelle *in un dato ordine*. Ma l'ordine delle particelle non è rilevante per lo stato microscopico. È una convenzione nostra indicare le particelle come “prima”, “seconda”, “terza”, ecc.. Pertanto dobbiamo dividere il risultato (26) per il numero di ordinamenti tra le N_1 particelle, cioè per il numero di permutazioni di un insieme di N_1 elementi, che è $N_1!$, ottenendo il risultato (27).

A loro volta, ciascuna di queste N_1 particelle si troverà in uno dei S_1 stati di particella singola. Abbiamo quindi S_1 modi di posizionare la prima particella, S_1 modi di posizionare la seconda, S_1 modi di posizionare la N_1 -esima. Quindi, abbiamo $S_1^{N_1}$ modi di distribuire le particelle all'interno degli stati del primo livello energetico. In totale abbiamo

$$W_1 = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} S_1^{N_1} \quad (27)$$

modi di ripartire N_1 particelle nei S_1 stati del livello 1.

Dal mucchio delle $N - N_1$ rimaste ne possiamo estrarre N_2 da mettere nel secondo livello, in

$$W_2 = \binom{N - N_1}{N_2} S_2^{N_2} = \frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} S_2^{N_2} \quad (28)$$

modi. Per ciascuna delle W_1 possibilità della prima assegnazione, ne abbiamo W_2 per la seconda. Quindi posso mettere N_1 particelle nel primo livello ed N_2 nel secondo in $W_{12} = W_1 \cdot W_2$ modi distinguibili:

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2 = \frac{N! S_1^{N_1}}{N_1!(N - N_1)!} \frac{(N - N_1)! S_2^{N_2}}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} = \frac{N!}{N_1! N_2! (N - N_1 - N_2)!} S_1^{N_1} S_2^{N_2} . \quad (29)$$

Andando avanti così fino a mettere le ultime N_L particelle nell'ultimo livello, avremo

$$W = W_1 \cdots W_L = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_L! (N - N_1 - N_2 \cdots - N_L)!} S_1^{N_1} \cdots S_L^{N_L} . \quad (30)$$

Se avremo rispettato la condizione $\sum_i N_i = N$, allora $(N - N_1 - N_2 \cdots - N_L) = 0$, e siccome $0! = 1$ avremo infine

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_L!} S_1^{N_1} \cdots S_L^{N_L} . \quad (31)$$

La (31) ci dà il numero di modi fisicamente distinguibili (microstati) in cui si può realizzare il macrostato in esame.

A questo punto, determiniamo il macrostato più probabile. Vogliamo determinare, noti E_i , S_i , N ed E , la successione di numeri (N_1, \dots, N_L) che massimizzano la funzione W , e che al tempo stesso soddisfa le condizioni (23) e (24). Massimizzare W equivale a massimizzare il suo logaritmo

$$\ln W = \ln(N!) + \sum_{i=1}^L N_i \log(S_i) - \ln(N_i!) . \quad (32)$$

Avendo a che fare con insiemi termodinamici, e quindi con un numero enorme di particelle, possiamo usare la formula di Stirling per approssimare i fattoriali:

$$\ln(N!) \simeq N \log(N) - N \quad (N \gg 1) \quad (33)$$

Formula di Stirling Vogliamo dare un'approssimazione analitica al fattoriale di un numero intero $N!$. Con riferimento alla fig. 1, abbiamo

$$\ln(N!) = \ln \left(\prod_{k=1}^N k \right) = \sum_{k=1}^N 1 \cdot \ln(k) . \quad (34)$$

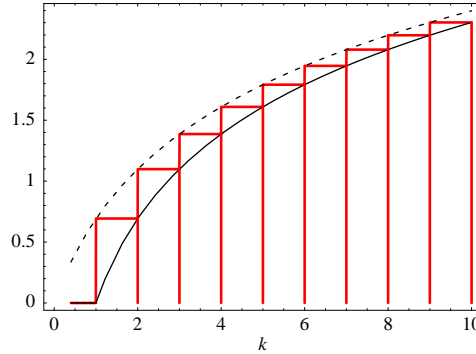


Figura 1:

Si può dare un'interpretazione geometrica alla somma ad ultimo membro nella precedente equazione: essa è la somma delle aree dei rettangoli disegnati in figura. Per N grande, l'ampiezza degli scalini diventa piccola rispetto all'altezza dei rettangoli. La spezzata si confonde con la curva che rappresenta $\ln(k)$ con $k \in \mathbb{R}$ variabile continua. Per grandi N l'area sarà circa quella sottesa dalla curva continua, cioè

$$\ln(N!) \simeq \int_1^N \ln k \, dk . \quad (35)$$

Integrando per parti, si ottiene

$$\int_1^N \ln k \, dk = \left[k \ln(k) \right]_1^N - \int_1^N k \frac{1}{k} \, dk = N \ln(N) - N + 1 . \quad (36)$$

Per grandi N , la costante $+1$ si può trascurare rispetto agli altri termini, e otteniamo la formula di Stirling (33).

Osservando la figura, l'eq. (36) in realtà ci dà una minorazione per il fattoriale, in quanto la curva continua $\ln(k)$ sta sotto la spezzata, per cui

$$\ln(N!) > N \ln(N) - N + 1 . \quad (37)$$

Traslando il logaritmo a sinistra di un'unità, otteniamo una curva $\ln(k-1)$ (quella tratteggiata) che sta al di sopra della spezzata. Quindi, integrando questa curva tra 1 ed N otteniamo una maggiorazione per il fattoriale:

$$\ln(N!) < (N-1) \ln(N-1) - N + 1 . \quad (38)$$

Quindi, la funzione da massimizzare diventa

$$\ln(W) \simeq N \ln(N) - N + \sum_{i=1}^L N_i \log(S_i) - N_i \log(N_i) + N_i \quad (39)$$

sempre tenendo conto dei vincoli sul numero di particelle e dell'energia totali (23) e (24). Abbiamo quindi un problema di ricerca di estremo di una funzione $W(N_1, \dots, N_L)$, rispetto alle L variabili (N_1, \dots, N_L) , con due vincoli

$$f(N_1, \dots, N_L) \equiv N_1 + N_2 + \dots + N_L - N = 0 \quad (40)$$

$$g(N_1, \dots, N_L) \equiv N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_L E_L - E = 0. \quad (41)$$

Questo problema si risolve con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange,¹ risolvendo il sistema di $L + 2$ equazioni in $L + 2$ incognite $(N_1, \dots, N_L, \alpha, \beta)$

$$\frac{\partial W}{\partial N_i} = \alpha \frac{\partial f}{\partial N_i} + \beta \frac{\partial g}{\partial N_i} \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{R}) \quad (42)$$

$$f = 0$$

$$g = 0$$

che dà

$$\begin{aligned} \ln(S_i) - \ln(N_i) &= \alpha + \beta E_i \\ \implies \ln(N_i) &= \ln(S_i) - \alpha - \beta E_i \\ \implies N_i &= S_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \end{aligned} \quad (43)$$

Dimostrazione alternativa:

In corrispondenza del massimo valore di $\ln(W)$, una variazione infinitesima degli N_i che rispetti i vincoli

$$\delta f = \sum_{i=1}^L \delta N_i = 0 \quad (44)$$

$$\delta g = \sum_{i=1}^L E_i \delta N_i = 0 \quad (45)$$

non dovrà modificare $\ln(W)$:

$$\delta \ln(W) = \sum_{i=1}^L \delta N_i \log(S_i) - \log(N_i) \delta N_i - \delta N_i + \delta N_i = \sum_{i=1}^L [\log(S_i) - \log(N_i)] \delta N_i = 0. \quad (46)$$

Va ricordato che non tutte le variazioni δN_i sono indipendenti, ma solo $L - 2$, per esempio le ultime, con $i = 3, 4, \dots, L$:

$$\begin{cases} \delta N_1 + \delta N_2 &= - \sum_{i=3}^L \delta N_i \\ E_1 \delta N_1 + E_2 \delta N_2 &= - \sum_{i=3}^L E_i \delta N_i \end{cases} \implies \begin{cases} \delta N_1 &= \frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{i=3}^L (E_i - E_2) \delta N_i \\ \delta N_2 &= \frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{i=3}^L (E_1 - E_i) \delta N_i \end{cases} \quad (47)$$

Semplificando la notazione con

$$\delta_i \equiv \delta N_i, \quad \lambda_i \equiv \ln(N_i) - \ln(S_i) \quad (48)$$

abbiamo

$$0 = -\delta \ln(W) = \lambda_1 \delta_1 + \lambda_2 \delta_2 + \sum_{i=3}^L \lambda_i \delta_i = \sum_{i=3}^L \left[\frac{\lambda_1 (E_i - E_2) + \lambda_2 (E_1 - E_i)}{E_2 - E_1} + \lambda_i \right] \delta_i \quad (49)$$

¹L'interpretazione geometrica del metodo dei moltiplicatori di Lagrange è semplice: una funzione W ha un estremo sulla superficie individuata dai vincoli $f = 0, g = 0$, ecc., solo se il gradiente di W è ortogonale alla superficie vincolare, ossia se il gradiente di W è una combinazione lineare dei gradienti delle funzioni che descrivono i vincoli.

in cui i $\delta_i : i = 3, 4, \dots, L$ sono indipendenti. Questo implica che tutti i coefficienti della somma devono essere nulli, e quindi ricaviamo

$$\lambda_i = \frac{E_2\lambda_1 - E_1\lambda_2}{E_2 - E_1} + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{E_2 - E_1}E_i \equiv -\alpha - \beta E_i, \quad (50)$$

in cui abbiamo introdotto i coefficienti

$$\begin{cases} \alpha \equiv -\frac{E_2\lambda_1 - E_1\lambda_2}{E_2 - E_1} \\ \beta \equiv -\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{E_2 - E_1} \end{cases} \implies \begin{cases} \lambda_1 = -\alpha - \beta E_1 \\ \lambda_2 = -\alpha - \beta E_2 \end{cases} \quad (51)$$

Riassumendo, abbiamo stabilito che i numeri di occupazione N_i dell' i -esimo livello sono dati da

$$\ln(N_i) = \ln(S_i) - \alpha - \beta E_i \iff N_i = S_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (52)$$

C.V.D.

I coefficienti α e β — che nell'eq. (51) sono dati in termini di N_1 ed N_2 non ancora noti — sono determinati dai vincoli. Introduciamo la importantissima **funzione di partizione**

$$Z(\beta) \equiv \sum_{i=1}^L S_i e^{-\beta E_i} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{S_i} e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{\{\text{tutti gli stati}\}} e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (53)$$

che dipende solo dalla variabile β , ed è nota, una volta specificato il sistema. In particolare, la funzione di partizione è una *somma su tutti gli stati j* del sistema, ciascuno pesato con l'esponenziale $e^{-\beta \varepsilon_j}$ in cui la dipendenza dallo stato si ha solo tramite la sua energia ε_j . Abbiamo allora

$$N = \sum_{i=1}^L S_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z(\beta) \quad (54)$$

$$E = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^L S_i E_i e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} [-\partial_\beta Z(\beta)]. \quad (55)$$

Il parametro β può essere determinato risolvendo l'equazione

$$\frac{E}{N} = \frac{-\partial_\beta Z(\beta)}{Z(\beta)} = -\partial_\beta \ln Z(\beta) \quad (56)$$

mentre il parametro α si trova risolvendo la (54), che dà

$$\alpha = \frac{\ln Z(\beta)}{N}. \quad (57)$$

Possiamo concludere questo calcolo affermando che il numero di occupazione più probabile del livello energetico i -esimo è

$$N_i = S_i \frac{N}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i} \quad (58)$$

e che quindi il numero di occupazione più probabile n_i per lo stato di particella singola con energia E_i vale

$$n_i = \frac{N_i}{S_i} = \frac{N}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i}, \quad (59)$$

in quanto nessuno degli S_i stati di particella singola nel livello E_i è privilegiato rispetto agli altri.

Dimostrazione: Le N_i particelle nel livello i -esimo potranno essere ripartite così : n_1 nel primo stato, n_2 nel secondo stato, \dots , n_{S_i} nell'ultimo stato di particella singola. Questa ripartizione può essere realizzata in

$$w_i = \frac{N_i!}{n_1! \dots n_{S_i}!} \quad (60)$$

modi diversi. La ripartizione più probabile sarà quella che massimizza

$$\ln(w_i) \simeq N_i \ln(N_i) - N_i - \sum_{j=1}^{S_i} [n_j \ln(n_j) - n_j] \quad (61)$$

con il vincolo

$$h(n_1, \dots, n_{S_i}) \equiv N_i - \sum_{j=1}^{S_i} n_j = 0. \quad (62)$$

Il metodo dei moltiplicatori di Lagrange richiede che il massimo esista in corrispondenza di quel valore $\gamma \in \mathbb{R}$ tale che

$$\frac{\partial \ln(w_i)}{\partial n_j} = \gamma \frac{\partial h}{\partial n_j} \quad \Longleftrightarrow \quad -\ln(n_j) = \gamma(-1) \quad \Longleftrightarrow \quad n_j = e^\gamma. \quad (63)$$

Il valore di γ lo ricaviamo dal vincolo:

$$N_i = \sum_{j=1}^{S_i} n_j = S_i e^\gamma \quad \Longrightarrow \quad e^\gamma = \frac{N_i}{S_i} \quad (64)$$

da cui deduciamo che la ripartizione più probabile all'interno di un livello di energia è quella uniforme:

$$n_j = \frac{N_i}{S_i} \quad (65)$$

Possiamo dare un'interpretazione probabilistica alle relazioni fin qui trovate. Infatti, dividendo i numeri di occupazione per il numero totale di particelle, troviamo che:

- la probabilità che una particella si trovi nel livello di energia E_i è data da

$$P(E_i) \equiv \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z(\beta)} S_i e^{-\beta E_i} = \frac{S_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^L S_i e^{-\beta E_i}}; \quad (66)$$

- la probabilità che una particella si trovi in un determinato stato di energia ε_j è data da

$$p(\varepsilon_j) \equiv \frac{n_j}{N} = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta \varepsilon_j} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_{\{\text{stati}\}} e^{-\beta \varepsilon_j}}. \quad (67)$$

È evidente come entrambe le funzioni di probabilità siano correttamente normalizzate ad 1.

Abbiamo quindi stabilito che il valore medio del numero di occupazione di uno stato dipende in modo esponenziale dalla sua energia ε_j , ovvero è proporzionale al **fattore di Boltzmann** $e^{-\beta \varepsilon_j}$. Vogliamo dimostrare che il parametro β è una funzione universale che dipende solamente dalla temperatura T del sistema termodinamico.

2.1 Il parametro β per sistemi diversi

Consideriamo due sistemi diversi S ed S' (due gas diversi, un gas ed un sistema di oscillatori, ecc.) con N ed N' particelle rispettivamente. Essi sono in contatto, possono scambiare tra loro energia ma non particelle. L'intero sistema è termicamente isolato e quindi si conserva l'energia totale $E + E'$,

ma non E ed E' separatamente. I vincoli sono

$$f(N_i, N'_j) \equiv N - \sum_i N_i = 0 \quad (68)$$

$$f'(N_i, N'_j) \equiv N' - \sum_j N'_j = 0 \quad (69)$$

$$g(N_i, N'_j) \equiv E - \sum_i E_i N_i - \sum_j E'_j N'_j = 0 . \quad (70)$$

Per una generica ripartizione avremo

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_L!} S_1^{N_1} \dots S_L^{N_L} , \quad W' = \frac{N'!}{N'_1! N'_2! \dots N'_{L'}!} S'_1{}^{N'_1} \dots S'_{L'}{}^{N'_{L'}} . \quad (71)$$

A ciascuno dei W modi di ripartire le particelle nel primo sistema possiamo associare W' modi di ripartire le particelle nel secondo sistema. Il numero totale di modi con i quali eseguire la ripartizione considerata è $W_{\text{tot}} = W \cdot W'$. La ripartizione (macrostatò) realizzata con il maggior numero di microstati si ottiene massimizzando W_{tot} , ossia imponendo

$$\delta \ln(W_{\text{tot}}) = \sum_i [\ln(N_i) - \ln(S_i)] \delta N_i + \sum_j [\ln(N'_j) - \ln(S'_j)] \delta N'_j = 0 \quad (72)$$

$$\sum_i \delta N_i = 0 \quad (73)$$

$$\sum_j \delta N'_j = 0 \quad (74)$$

$$\sum_i E_i \delta N_i + \sum_j E'_j \delta N'_j = 0 . \quad (75)$$

Abbiamo 3 vincoli, e dobbiamo usare 3 moltiplicatori di Lagrange: due, α ed α' , per la conservazione (73,74) delle particelle nei due sottosistemi, ma solo uno, β , per la conservazione dell'energia (75). Risolvendo al solito modo si ha

$$\frac{\partial W_{\text{tot}}}{\partial N_i} = -\alpha \frac{\partial f}{\partial N_i} - \alpha' \frac{\partial f'}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial g}{\partial N_i} \quad \Longleftrightarrow \quad \ln \frac{N_i}{S_i} = -\alpha - \beta E_i \quad (76)$$

$$\frac{\partial W_{\text{tot}}}{\partial N'_j} = -\alpha \frac{\partial f}{\partial N'_j} - \alpha' \frac{\partial f'}{\partial N'_j} - \beta \frac{\partial g}{\partial N'_j} \quad \Longleftrightarrow \quad \ln \frac{N'_j}{S'_j} = -\alpha' - \beta E'_j \quad (77)$$

e quindi

$$n_i = \frac{N_i}{S_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} , \quad n'_j = \frac{N'_j}{S'_j} = e^{-\alpha'} e^{-\beta E'_j} . \quad (78)$$

La configurazione più probabile è quella spontanea, ossia quella di equilibrio. Siccome i due sistemi si possono scambiare energia, all'equilibrio avranno la stessa temperatura. Quindi, tutti i sistemi alla stessa temperatura hanno lo stesso β . Ci deve essere una relazione univoca tra β e T .

2.2 Il parametro β per un gas perfetto

Abbiamo stabilito che $\beta(T)$ è una funzione universale (non dipende dal sistema) della sola temperatura. Se riusciamo a determinare $\beta(T)$ per un solo sistema, l'abbiamo determinata per tutti. Consideriamo quindi il sistema termodinamico più semplice: il gas perfetto.

Nel gas perfetto, l'energia di una particella (molecola senza gradi di libertà rotazionali) è tutta cinetica:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{m}{2}v^2. \quad (79)$$

Le molecole si scambiano energia nelle collisioni. La energia di una molecola fluttua nel tempo attorno ai valori medi. La probabilità che una molecola sia in uno stato di energia ε è proporzionale al fattore di Boltzmann $e^{-\beta\varepsilon}$.

Determiniamo i possibili stati dinamici della molecola in una scatola di volume V . Uno stato ad energia ε può essere ottenuto in moltissimi stati dinamici diversi. Nello spazio delle velocità ci sono infiniti punti che corrispondono alla stessa energia. Quindi le somme sugli stati diventeranno integrali sulle variabili dinamiche. Dobbiamo determinare la “misura” di questi integrali, ossia la densità degli stati nello spazio delle velocità. Dall'omogeneità ed isotropia dello spazio, possiamo dire che non ci sono posizioni privilegiate per la molecola, né ci sono direzioni privilegiate della sua velocità. Dalle leggi di trasformazioni di Galileo tra SDR inerziali, possiamo anche stabilire che *la densità degli stati è uniforme nello spazio delle velocità*. Infatti, se la densità degli stati in un SDR non fosse uniforme in $|\mathbf{v}|$, in un altro SDR in moto a velocità \mathbf{V} la densità degli stati non sarebbe neanche isotropa in $\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \mathbf{V}$. Affermiamo dunque che la densità degli stati sia data da

$$dS = k d^3x d^3v \quad (80)$$

in cui la costante k non è nota classicamente (potrà essere determinata in meccanica quantistica), ma si semplificherà alla fine dei conti.

Basandoci sulla formula (43), possiamo affermare che il numero dN di molecole con energia nell'intervallo $[E, E + dE]$ sarà proporzionale al numero degli stati accessibili in tale intervallo, moltiplicato per il numero di occupazione medio di ciascuno stato, che è proporzionale al fattore di Boltzmann.

Siccome l'energia di una particella dipende solo dal modulo della velocità, il numero di stati nel suddetto intervallo di energia sarà dato dal numero di particelle con velocità tra $[v, v + dv]$, con

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad dv = \frac{1}{\sqrt{2mE}} dE. \quad (81)$$

Integrando sulle variabili posizione e sull'angolo solido delle direzioni della velocità ($d^3v = d\Omega_v v^2 dv$) otteniamo il numero di stati nella buccia sferica $[v, v + dv]$:

$$dS([v, v + dv]) = k \int_V d^3x \int_{4\pi} d\Omega_v v^2 dv = kV 4\pi v^2 dv. \quad (82)$$

Il numero di stati nell'intervallo di energia dE è pertanto

$$dS([E, E + dE]) = 4\sqrt{2}\pi k \frac{V}{m^{3/2}} \sqrt{E} dE \quad (83)$$

La funzione di partizione del sistema è data da

$$Z(\beta) = \int dS e^{-\beta E} = 4\sqrt{2}\pi k \frac{V}{m^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{E} e^{-\beta E} dE = kV \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} \quad (84)$$

la quale, tramite l'eq. (56), può essere messa in corrispondenza con l'energia totale del sistema:

$$E_{\text{tot}} = -N \partial_\beta \ln Z(\beta) = -N \partial_\beta \left(\ln(kV) + \frac{3}{2} [\ln(2\pi/m) - \ln \beta] \right) = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}. \quad (85)$$

Sappiamo dagli esperimenti che l'energia totale di un gas perfetto composto da N molecole è

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (86)$$

ove $k_B = R/N_A$ è la costante di Boltzmann. Confrontando i risultati (85) e (86) ricaviamo che

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (87)$$

3 Teorema di equipartizione dell'energia

Supponiamo che un sistema sia descritto da M coordinate generalizzate (q_1, \dots, q_M) , e che l'energia del sistema in funzione di tali coordinate si possa scrivere come somma di due termini

$$E(q_1, \dots, q_M) = \varepsilon(q_1) + E'(q_2, \dots, q_M). \quad (88)$$

In altre parole, il contributo all'energia da parte della coordinata q_1 è indipendente dalle altre coordinate. Poiché

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta \varepsilon} e^{-\beta E'}, \quad (89)$$

il valor medio dell'energia $\bar{\varepsilon}$ della coordinata q_1 sarà dato da

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon(q_1) e^{-\beta \varepsilon(q_1)} dq_1 \int e^{-\beta E'(q_2, \dots, q_M)} dq_2 \dots dq_M}{\int e^{-\beta \varepsilon(q_1)} dq_1 \int e^{-\beta E'(q_2, \dots, q_M)} dq_2 \dots dq_M} = -\partial_\beta \ln \left(\int e^{-\beta \varepsilon(q_1)} dq_1 \right) \quad (90)$$

completamente indipendente dagli altri gradi di libertà del sistema.

Nel caso (molto frequente) che l'energia $\varepsilon(q)$ dipenda da q in maniera quadratica

$$\varepsilon(q) = aq^2, \quad (a \text{ costante}) \quad (91)$$

si ha

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon(q)} dq = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q^2} dq = (a\beta)^{-1/2}, \quad (92)$$

e pertanto

$$\bar{\varepsilon} = -\partial_\beta \left[-\frac{1}{2}(\ln a + \ln \beta) \right] = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T. \quad (93)$$

Va ribadito che la coordinata q considerata può essere una coordinata cartesiana, o una coordinata generalizzata, tanto di posizione (spazio, angolo, ecc.), che di impulso (quantità di moto, momento angolare, ecc.). Formuliamo così il

Teorema di equipartizione dell'energia: Sia dato un sistema in equilibrio termico a temperatura T , la cui energia dipenda in modo quadratico dalle coordinate (generalizzate) dello spazio delle fasi. Se la densità degli stati è uniforme nello spazio delle fasi, allora ad ogni grado di libertà nello spazio delle fasi compete un'energia media pari a $\bar{\varepsilon} = k_B T/2$.

4 L'oscillatore armonico

Consideriamo un oscillatore armonico unidimensionale di massa m e pulsazione ω . L'energia del sistema, espressa in funzione delle variabili (q, p) dello spazio delle fasi, è data da

$$E(q, p) = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2 \omega^2 q^2), \quad (94)$$

ossia ha una dipendenza quadratica da entrambe le coordinate q e p . Assumendo che la densità degli stati sia uniforme sia in q che in p — conseguenza dell'invarianza per traslazioni e per spinte di Galileo nel caso di particella libera — troviamo

$$\overline{E} = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T \quad (95)$$

indipendentemente dalla massa e dalla pulsazione dell'oscillatore.

Interpretando il fattore di Boltzmann come probabilità relativa che l'oscillatore occupi lo stato nel rettangolo $[q, q + dq] \times [p, p + dp]$, abbiamo una densità di probabilità nello spazio delle fasi data da

$$dP = A e^{-\beta[p^2 + m^2 \omega^2 q^2]/2m} dq dp, \quad (96)$$

in cui la costante A si determina dalla condizione di normalizzazione

$$\int dP = 1. \quad (97)$$

Il nostro obiettivo è determinare la densità di probabilità che un oscillatore si trovi nell'intervallo di energia $[E, E + dE]$. Cambiando variabili

$$x \equiv \frac{p}{\sqrt{2m}}, \quad y = \frac{m\omega q}{\sqrt{2m}}, \quad E \equiv r^2 \equiv x^2 + y^2 \quad (98)$$

otteniamo

$$dP = A \frac{2m}{m\omega} e^{-\beta(x^2 + y^2)} dx dy = A \frac{2}{\omega} 2\pi e^{-\beta r^2} r dr = A \frac{2\pi}{\omega} e^{-\beta E} dE \quad (99)$$

da cui ricaviamo

$$1 = \int_0^\infty A \frac{2\pi}{\omega} e^{-\beta E} dE = A \frac{2\pi}{\beta\omega} \implies A = \frac{\beta\omega}{2\pi} \quad (100)$$

ed in definitiva

$$\frac{dP}{dE} = \beta e^{-\beta E} = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}}. \quad (101)$$

La densità di probabilità di trovare l'oscillatore in uno stato ad energia E decresce in modo esattamente esponenziale con l'energia, e "l'energia di decadimento" è data da $k_B T$.

L'energia media è data da

$$\overline{E} = \int E dP = \beta \int_0^\infty E e^{-\beta E} dE = (\xi \equiv \beta E) = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \xi e^{-\xi} d\xi = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (102)$$

come avevamo ottenuto applicando il teorema di equipartizione dell'energia.

5 Formula di Rayleigh e Jeans

Nella sez. 1 abbiamo dimostrato che una cavità metallica cubica di volume V è sede di un'infinità di modi normali di oscillazione del campo elettromagnetico, ciascuno assimilabile ad un oscillatore armonico. Abbiamo stabilito anche che la densità degli stati rispetto alla frequenza è data da

$$dn = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2\pi}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (103)$$

Se consideriamo la cavità in equilibrio termico alla temperatura T , ed in base al teorema di equipartizione dell'energia associamo ad ogni oscillatore (modo normale) un'energia media pari a $\overline{E} = k_B T$

indipendentemente dalla frequenza ν , otteniamo una densità di energia specifica nella cavità data da

$$\rho(\nu, T) \equiv \frac{1}{V} \frac{dE}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\nu} k_B T = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2. \quad (104)$$

Questo risultato, ottenuto da *Rayleigh e Jeans*, predice una densità di energia che cresce con la frequenza, per cavità di qualsiasi tipo, forma e volume. Questo risultato è inaccettabile almeno per due ragioni.

Innanzitutto, il flusso di energia u che esce dal corpo nero, dovendo essere proporzionale alla densità di energia ρ nella cavità (vedi eq. (111) più avanti)

$$u(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) = \frac{2\pi k_B T}{c^2} \nu^2 \quad (105)$$

crescerebbe indefinitamente con la frequenza, in netto contrasto con i risultati sperimentali, per i quali il flusso di radiazione tende a zero a grandi frequenze.

Inoltre, integrando la densità di energia su tutte le frequenze si troverebbe un risultato infinito, in quanto

$$\rho(T) = \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty. \quad (106)$$

Una densità di energia infinita è chiaramente un risultato fisicamente inaccettabile.

Flusso uscente Ci proponiamo di calcolare il flusso di energia u uscente da una cavità all'interno della quale ci sia una densità di energia ρ . Se la radiazione è collimata, cioè si propaga in un'unica direzione, ed incide normalmente alla superficie, come in fig. 2a, da un foro di area dS nell'intervallo di tempo dt esce la radiazione contenuta nel cilindro di base dS e altezza $c dt$, ove c è la velocità della luce. L'energia contenuta in questo cilindro è

$$dE = \rho dS(c dt). \quad (107)$$

Pertanto, il flusso di energia, ossia l'energia che esce dal foro per unità di tempo ed unità di superficie è

$$u = \frac{dE}{dt dS} = c\rho. \quad (108)$$

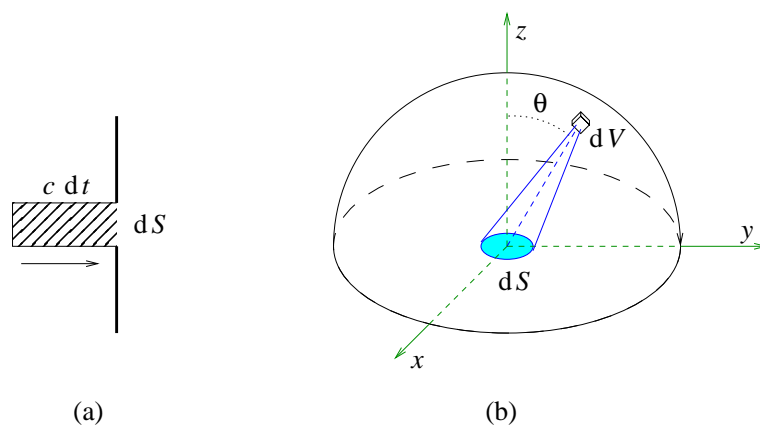


Figura 2: *flusso di energia attraverso un foro dS : a) radiazione collimata; b) radiazione isotropa.*

Se la radiazione non è collimata, né è normale all'apertura, ma è isotropa, ci sarà un coefficiente geometrico che modifica l'eq. (108). Possiamo ricavare il flusso di una radiazione isotropa in questo

modo: nell'intervallo di tempo dt , sulla superficie dS arriverà parte della radiazione contenuta nella semisfera di raggio $c dt$ e centrata in dS . Consideriamo un volumetto dV entro la semisfera, come in fig. 2b, che contiene l'energia $dE' = \rho dV$. Di questa energia, arriverà su dS la porzione che esce da dV entro l'angolo solido $d\Omega$ sotto il quale si vede dS da dV :

$$dE = dE' \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\rho}{4\pi} dV d\Omega = \frac{\rho}{4\pi} (r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi) \left(\frac{\cos \theta dS}{r^2} \right). \quad (109)$$

Integrando su tutta la semisfera, otteniamo

$$dE = \frac{\rho dS}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{c dt} dr \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{\rho dS}{4\pi} (2\pi)(c dt)(1/2) = \frac{c\rho}{4} dS dt \quad (110)$$

da cui otteniamo il flusso di energia

$$u = \frac{dE}{dt dS} = \frac{c\rho}{4}. \quad (111)$$

6 Formula di Planck

La formula di Rayleigh e Jeans è basata sul teorema di equipartizione dell'energia, il quale afferma che tutti i modi normali di oscillazione hanno la stessa energia media $\bar{E} = k_B T$, indipendentemente dalla loro frequenza. Infatti, la probabilità che un oscillatore si trovi in un intervallo di energia $[E, E + dE]$ è data dall'eq. (101), e non dipende dalla frequenza di oscillazione, pertanto l'energia media di ogni oscillatore dipende solo da T e non da ν .

Se il calcolo della densità di modi normali nella cavità è corretto, l'unico modo di avere un flusso di radiazione u e quindi di densità di radiazione ρ che diminuisca ad alte frequenze, è che gli oscillatori ad alte frequenze abbiano un'energia media che decresca con la frequenza ν .

Per ottenere un tale effetto, Planck avanzò l'ipotesi che un oscillatore a frequenza ν non possa assumere tutti i valori dell'energia da 0 a infinito con continuità, ma possa solamente assumere valori dell'energia discreti, in particolare multipli interi di $h\nu$, dove h è una costante, la **costante di Planck**.

Secondo l'ipotesi di Planck, un oscillatore si può trovare solamente in stati di energia ben definiti

$$E_n = n(h\nu) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (112)$$

equispaziati di $h\nu$, tanto più separati quanto maggiore è la frequenza.

Assumendo sempre valido il fatto che la probabilità relativa di occupare stati ad energia diversa sia data dal fattore di Boltzmann, la funzione di partizione di un oscillatore a frequenza ν è data da

$$Z_\nu(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{(-\beta h\nu)n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}, \quad (113)$$

dove abbiamo osservato che la sommatoria è una serie geometrica convergente

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n = \frac{1}{1 - z} \quad \text{con} \quad z \equiv e^{-\beta h\nu} < 1. \quad (114)$$

L'energia media di un oscillatore quantizzato la ricaviamo dall'eq. (56), che in questo caso di una sola particella diventa

$$\bar{E}_\nu = -\partial_\beta \log Z_\nu(\beta) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (115)$$

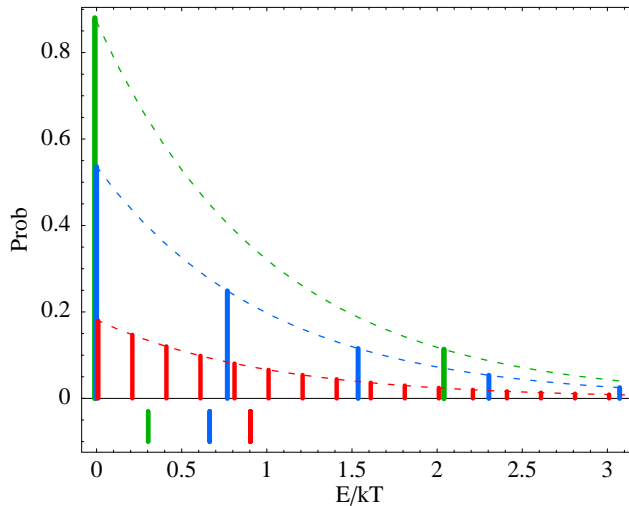


Figura 3: *Distribuzione di probabilità (normalizzata) per oscillatori quantistici secondo l'ipotesi di Planck, in funzione dell'energia (espressa in unità di kT). I valori di $h\nu/kT$ usati per i vari oscillatori sono all'incirca: 0.2 (rosso), 0.75 (blu), 2.0 (verde); sotto l'asse delle ascisse sono indicati i valori medi dell'energia nei tre casi, che valgono rispettivamente 0,90, 0,67 e 0,30.*

A basse frequenze, la formula di Planck riproduce il risultato classico

$$\overline{E}_\nu \xrightarrow{\nu \rightarrow 0} \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} \simeq kT. \quad (116)$$

Questo è dovuto al fatto che i livelli energetici sono così fitti che si confondono con la distribuzione continua classica.

Ad alte frequenze invece, la formula di Planck genera una forte soppressione esponenziale dell'energia media del singolo oscillatore:

$$\overline{E}_\nu \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \rightarrow 0. \quad (117)$$

Questo è dovuto al fatto che per $h\nu \gg kT$ quasi solo lo stato ad energia zero ($n = 0$) è popolato, mentre gli stati con energia non nulla diventano sempre più improbabili al crescere della frequenza.

La cosa notevole — che giustifica a posteriori l'ipotesi di Planck — è che, moltiplicando l'energia media (115) per la densità degli stati (20), si ottiene una densità di energia

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (118)$$

e quindi uno spettro di emissione

$$u(\nu, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (119)$$

che è in accordo strepitoso con i risultati sperimentali, qualora si attribuisca alla costante di Planck il valore

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}. \quad (120)$$