Segunda Parte:

Introducción a la Mecánica Cuántica

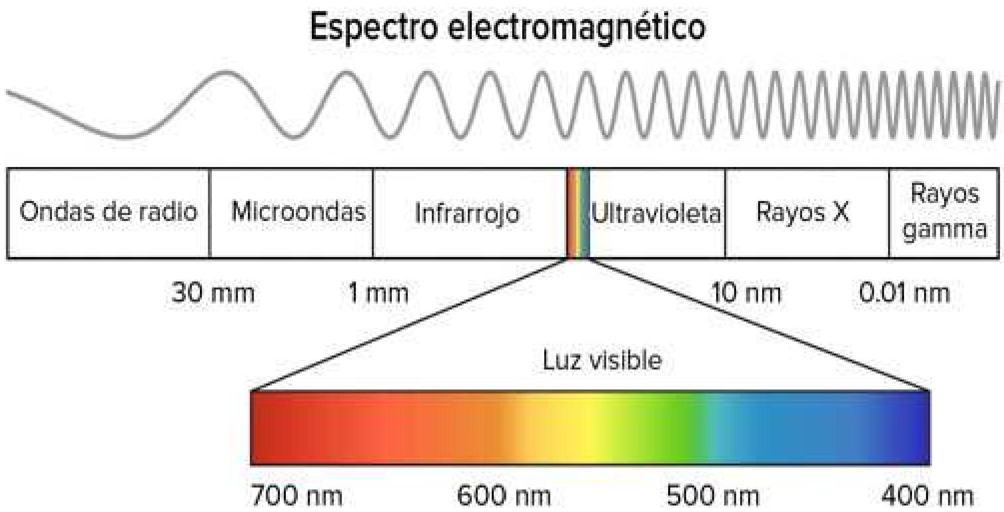
Clase 11: *Radiación de cuerpo negro*

En el transcurso de un intento afortunado de encontrar la solución al problema que presentaba la discrepancia entre el espectro experimental de la radiación térmica y las predicciones de la mecánica clásica, Max Planck dio con la clave de lo que después sería la teoría cuántica. Podría decirse que dio el puntapié inicial a una serie de ideas que, a partir de ahí, se sucedieron en cascada, sin siquiera percatarse de que estaba sentando las bases de una nueva teoría. Una nueva teoría que creció, podría decirse, en forma desordenada, tratando de "tapar los agujeros" de la mecánica clásica, que se iban poniendo cada vez más en evidencia. No vamos nosotros a ver todos los fenómenos que fueron mostrando que la física clásica "no explicaba todo", pero sí vamos a ver algunos que pueden considerarse hitos en el camino hacia la nueva teoría. En suma, vamos a recorrer un poco el camino que siguieron los físicos de esa época (fines del siglo XIX, principios del XX) para dar el gran salto entre la física establecida, lógica y tan afín a su mentalidad, y la forma "ilógica" en la que parecía comportarse la naturaleza.

Empecemos, entonces, por el principio de todo: cuál fue el problema que enfrentó la teoría clásica con relación a la radiación térmica, y cuál fue la solución que Planck planteó.

- *Emisión de radiación electromagnética por cargas aceleradas.*

Del electromagnetismo clásico se sabe que toda carga acelerada emite un campo de radiación, con su consiguiente contenido energético. Así, la superficie de todo cuerpo que se encuentra a una temperatura $T > 0$ irradia energía, generada por el movimiento de las cargas presentes en la materia. Esta radiación consiste de ondas de todas las longitudes de onda (λ's), si bien el rango principal de longitudes de onda depende de la temperatura.



Para $T < 600^{\circ}K$, la radiación no es visible ya que corresponde a λ's mayores que la del espectro visible (por ejemplo, en el infrarrojo). A mediada que el cuerpo se calienta, la radiación se extiende a λ's más cortas. Entre $600^\circ K - 700^\circ K$, hay suficiente emisión en el espectro visible como para que el cuerpo se vea rojo apagado. A temperaturas mayores, se vuelve rojo brillante y, a medida que aumenta la temperatura, se van incorporando $\lambda's$ más cortas, hasta que el cuerpo se ve blanco. Un ejemplo de esto son las estrellas. A esta radiación se la llama *radiación térmica*.

Si un cuerpo está continuamente irradiando, la pregunta es por qué no irradia toda su energía hasta llegar a $T = 0$. La idea es que los objetos de alrededor también irradian y parte de esa energía es absorbida por el cuerpo, y transformada en energía interna. Si un cuerpo está más caliente que sus alrededores, su emisión es mayor que su absorción y el cuerpo se enfría hasta llegar al equilibrio térmico. Si está en equilibrio, emite y absorbe en igual proporción.

Esta radiación electromagnética se debe, como ya dijimos, a las cargas aceleradas, como, por ejemplo, las vibraciones de los átomos en un sólido, o el movimiento térmico de un gas. Sería de esperar que la emisión de la energía dependa, fuertemente, en principio, de la temperatura, y del área del cuerpo emisor. En efecto, una ley experimental de Stefan establece que la energía emitida por unidad de área y por unidad de tiempo, considerando el total de las $\lambda's$, es proporcional a T^4:

$$\boxed{W = \sigma e T^4}$$

donde $W \equiv \textit{energía emitida por u de área y u de tiempo}\ \forall \lambda's$ y se denomina *emitancia*.

$$e \equiv \frac{E_{emitida}}{E_{incidente}} \equiv \textit{emisividad}$$. Es obvio que $0 \le e \le 1$ y depende del cuerpo.

$$\sigma = 0.567 \times 10^{-4} \frac{erg}{cm^2\,{}^\circ K^4 s} \equiv \textit{constante de Stefan-Boltzmann}$$

Esta ley se denomina ley de Stefan-Boltzmann (Stefan la encontró experimentalmente y Boltzmann la demostró con su teoría cinética).

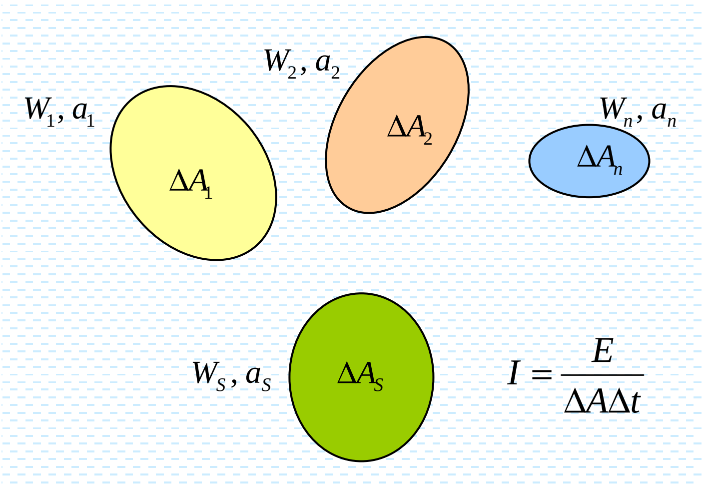
En general, un cuerpo a una cierta temperatura no solo va a emitir radiación sino que también va a absorberla. En ese caso, la energía absorbida va a pasar a ser energía de agitación térmica. Por supuesto, no toda la energía incidente es absorbida, sino que también parte es reflejada. Por lo que decíamos anteriormente, todo lo que se absorbe tiene que ser emitido para que el sistema esté en equilibrio térmico.

Definimos:

$$\left.\begin{array}{l} a \equiv \textit{absorbancia} \equiv \dfrac{E_{absorbida}}{E_{incidente}} \\ r \equiv \textit{reflectancia} \equiv \dfrac{E_{reflejada}}{E_{incidente}} \end{array}\right\} \Rightarrow r + a = 1$$

En realidad, estas cantidades dependen de la longitud de onda (o, equivalentemente, de la frecuencia). Por ejemplo, en el IR, el negro de humo (esa sustancia pegajosa, muy oscura, que se usa para hacer líquido de frenos) tiene una absorbancia $a \cong 0.98$, mientras que el oro, en el mismo rango, tiene $a \cong 0.01$.

- Vamos a ver qué relación hay entre W y a. Supongamos varios cuerpos en equilibrio térmico entre ellos y su entorno. Los cuerpos están bañados en radiación de intensidad uniforme $I = \dfrac{E}{\Delta A \Delta t}$



La radiación total emitida en un cierto Δt por el cuerpo *s*, de área ΔA_S y emitancia W_S es: $W_S \Delta A_S \Delta t$. Esto debe ser igual a la energía absorbida del baño térmico en ese Δt. Es decir:

$$W_S \Delta A_S \Delta t = a_S I \Delta A_S \Delta t \Rightarrow W_S = a_S I \Rightarrow I = \frac{W_S}{a_S}$$

Este balance debe ser el mismo para todos los cuerpos, ya que se encuentran en equilibrio térmico. Por lo tanto:

$$\boxed{\frac{W_1}{a_1} = \frac{W_2}{a_2} = \ldots = \frac{W_S}{a_S} = \ldots \frac{W_n}{a_n}}$$

Esta ley se denomina *ley de Kirchhoff* y establece que la relación $\dfrac{W}{a}$ para cualquier sustancia es constante. Obviamente, depende de la temperatura y del rango de $\lambda's$. Además, puede verse que un cuerpo que es un buen emisor ($W >>$), también es un buen absorbedor ($a >>$). Notemos, además que $e = a$:

$$W = aI \Rightarrow \frac{E_{emitida}}{\Delta A \Delta t} = \frac{E_{absorbida}}{E_{incidente}} \frac{E_{incidente}}{\Delta A \Delta t} \Rightarrow \boxed{\frac{E_{emitida}}{E_{incidente}} = \frac{E_{absorbida}}{E_{incidente}}} \text{ o sea, } \boxed{e = a}$$

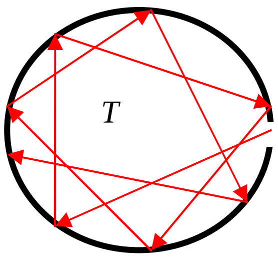
Un cuerpo que tiene la propiedad de absorber toda la radiación incidente, es decir, que tiene una absorbancia $a = 1$ se denomina *cuerpo negro*. De acuerdo a lo anterior, un cuerpo negro también es el mejor emisor. Entonces, la ley de Kirchhoff también puede escribirse:

$$\boxed{\frac{W_1}{a_1} = \frac{W_2}{a_2} = \ldots = \frac{W_S}{a_S} = \ldots \frac{W_n}{a_n} = W_b}$$

donde W_b es la emitancia del cuerpo negro. Pero, qué tipo de cuerpo/sustancia puede ser un cuerpo negro? Ya vimos que el negro de humo tiene $a \cong 0.98$, así que es “bastante negro”, pero no es un cuerpo negro. Cualquier cuerpo cubierto de pigmento negro puede ser un buen absorbedor, pero no se “traga” toda la radiación incidente. Siempre va a haber una parte reflejada. Entonces…?

Los invito a hacer una experiencia. En el cuarto de ustedes, cierren ventanas y puertas, tratando de que la habitación esté lo más oscura posible. Cuando sus ojos se acostumbren a la oscuridad, observen qué es lo más oscuro de la habitación. Si la habitación tiene un placard con una cerradura (saquen la llave), van a ver que lo más oscuro de la habitación es, precisamente, el ojo de la cerradura. Justamente, un cuerpo negro puede simularse por una cavidad (un cuerpo hueco, como el interior del placard) a una cierta temperatura, con un pequeño orificio, sin importar la forma, el material o el color de las paredes interiores.

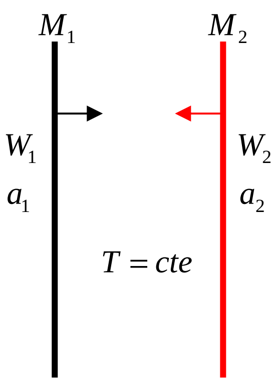
Si bien esto puede demostrarse (Física Teórica 3), solo vamos a dar alguna idea.



Cualquier radiación que incide sobre el orificio es atrapada dentro de la cavidad con una probabilidad de escape despreciable, debido a las múltiples reflexiones en el interior (en cada reflexión, parte de la radiación es absorbida y parte es reflejada para volver a la cavidad y seguir reflejándose). Que es el mejor emisor, puede pensarse de la siguiente manera: si se mira por el orificio de una cavidad a una cierta temperatura, no solo vamos a ver la radiación proveniente de la pared opuesta, sino también la radiación proveniente de otras partes de la cavidad, dirigidas hacia el orificio.

- Para convencernos, vamos a hacer una "mostración" cuantitativa de lo anterior (no es una demostración porque no es totalmente general - la demostración se la dejamos a FT3).

Supongamos una cavidad a $T = cte$ formada por dos planos paralelos de diferente material. Podemos pensarlo como un prisma de tal manera que nos encontramos suficientemente lejos de las tapas como para despreciar el efecto de estas. Lo que vamos a hacer es seguir lo que le pasa a la radiación emitida por un área unidad de cada una de las paredes en un Δt, después de infinitas reflexiones, haremos un orificio en una de las paredes y vamos a ver que la radiación que sale por ahí (o sea, la radiación contenida en la cavidad) es radiación de cuerpo negro.



El área $\Delta A = 1$de la pared 1 emite $W_1 \Delta t$. Lo que se refleja en la pared 2 y vuelve a la cavidad es $W_1 \Delta t\ r_2$. Sucesivamente:

De la pared 1 parte:		De la pared 2 parte:	
$\Downarrow$		$\Downarrow$	
$W_1 \Delta t \rightarrow$	$\leftarrow W_1 \Delta t\ r_2$	$W_2 \Delta t\ r_1 \rightarrow$	$\leftarrow W_2 \Delta t$
$W_1 \Delta t\ r_2 r_1 \rightarrow$	$\leftarrow W_1 \Delta t\ r_2^2 r_1$	$W_2 \Delta t\ r_1^2 r_2 \rightarrow$	$\leftarrow W_2 \Delta t\ r_1 r_2$
$W_1 \Delta t\ r_2^2 r_1^2 \rightarrow$	$\leftarrow W_1 \Delta t\ r_2^3 r_1^2$	$W_2 \Delta t\ r_1^3 r_2^2 \rightarrow$	$\leftarrow W_2 \Delta t\ r_1^2 r_2^2$
……..		………	

Si ahora hacemos un orificio sobre la pared roja vamos a ver la radiación que viaja en sentido $\rightarrow$. Hagamos la suma, dividiendo por Δt:

$$
\begin{aligned}
W_{\rightarrow} = {} & W_1 + W_1 r_1 r_2 + W_1 r_1^2 r_2^2 + W_1 r_1^3 r_2^3 + \ldots. + \\
& W_2 r_1 + W_2 r_1^2 r_2 + W_2 r_1^3 r_2^2 + W_2 r_1^4 r_2^3 + \ldots.
\end{aligned}
$$

Si hacemos $x = r_1 r_2 \ \Rightarrow\ 0 \le x \le 1$:

$$W_{\rightarrow} = W_1 \left(1 + x + x^2 + x^3 + \ldots\right) + W_2 r_1 \left(1 + x + x^2 + x^3 + \ldots\right)$$

Las series entre paréntesis son series geométricas, por lo que su suma es $\dfrac{1}{1-x}$:

$$W_{\rightarrow} = \frac{W_1}{1-x} + \frac{W_2 r_1}{1-x} = \frac{W_1 + W_2 r_1}{1 - r_1 r_2}$$

Escribamos todo en función de a_1 y a_2:

$$r_1 = 1 - a_1 \qquad r_2 = 1 - a_2 \qquad W_1 = a_1 W_b \qquad W_2 = a_2 W_b$$

donde W_b es la emitancia de cuerpo negro y hemos aplicado la ley de Kirchhoff. Entonces:

$$W_{\rightarrow} = \frac{W_b a_1 + W_b (1-a_1) a_2}{1-(1-a_1)(1-a_2)} = W_b \frac{a_1 + a_2 - a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} = W_b$$

Es decir, si se hace un orificio, la radiación que se observa es radiación de cuerpo negro.

- Para un cuerpo negro, la ley de Stefan-Boltzmann es:

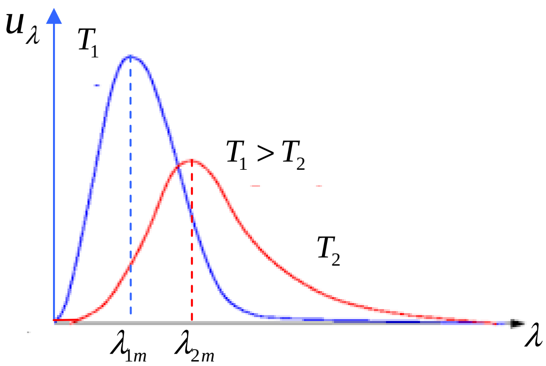
$$\boxed{W_b = \sigma T^4}$$

La radiación espectral para un cuerpo negro se especifica por la cantidad u_λ definida tal que:

$u_\lambda d\lambda \equiv \dfrac{E \ emitida \ entre \ (\lambda, \lambda + d\lambda)}{V \Delta t}$ (energía emitida entre $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, por unidad de volumen y de tiempo. Nótese que:

$W_b \propto \int_0^\infty u_\lambda d\lambda$ a una cierta T.

Experimentalmente se encontró:



$T_1 > T_2$. De la experiencia también se observa que:

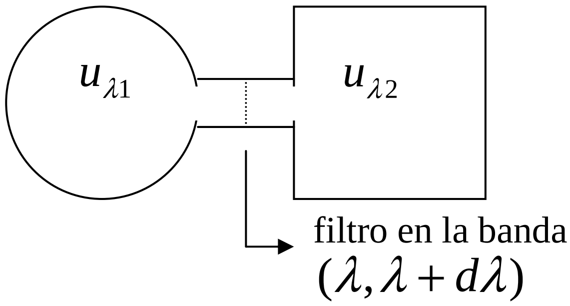
1) $\lambda_m T = cte \Rightarrow$ el máximo se corre hacia λ's mayores al disminuir la temperatura. Esto se llama *ley de corrimientos de Wien.*

2) Además, el área bajo la curva es W_b.

Las características 1) y 2) se ven de la experiencia diaria: los cuerpos emiten más a mediada que aumenta la temperatura y, además, el color va del rojo mate al azul blanco (recordar que $\lambda_R > \lambda_A$).

- Otras características de la densidad de energía espectral:

3) u_λ no depende de la forma de la cavidad.



Supongamos dos recintos de geometría diferente unidos por un pequeño orificio, en equilibrio térmico. Ponemos un filtro pasa banda $(\lambda, \lambda + d\lambda)$.

Supongamos que $u_{\lambda 1} \neq u_{\lambda 2}$:

Si $u_{\lambda 1} > u_{\lambda 2}$, pasa más radiación del recinto 1 al recinto 2 por unidad de tiempo, que de 2 a 1. Esto, evidentemente, no es una situación de equilibrio, es decir, se produce una diferencia de temperatura entre los dos recintos. Por lo tanto: $u_{\lambda 1} = u_{\lambda 2}$.

4) El campo de radiación es homogéneo e isótropo.

Si no fuera así, dos cuerpos idénticos colocados en diferentes posiciones, absorberían diferentes cantidades de energía por unidad de área y de tiempo y, por lo tanto, tendrían diferentes temperaturas. Esto es, no podría existir equilibrio.

- Wilhelm Wien notó la semejanza entre u_λ y la distribución de Maxwell y quiso encontrar algo parecido. Encontró una relación esencialmente empírica, con dos constantes de ajuste para la densidad de energía espectral:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}} d\lambda$$

- ***Teoría de Rayleigh-Jeans (1900)***

James Jeans y John Strutt (más conocido como Lord Rayleigh), también notaron la semejanza entre la curva experimental de u_λ y la distribución de Maxwell, y se propusieron, usando la teoría de Maxwell-Boltzmann, reproducir, en forma teórica, la curva experimental. Vamos a ver el cálculo que hicieron y cuál fue el resultado que obtuvieron.

- El plan es el siguiente: tenemos que calcular cómo se distribuye la energía electromagnética contenida en la cavidad del cuerpo negro, que se encuentra en equilibrio a temperatura *T*, entre todas las ondas de diferentes longitudes de onda. Notemos que, como el sistema está en equilibrio, dentro de la cavidad se forman *ondas estacionarias*. Entonces:

1) Vamos a considerar al campo de radiación como un conjunto de osciladores (≡ osciladores de radiación).
2) Calculamos la energía media de cada oscilador con la estadística de Boltzmann, $\langle \varepsilon \rangle$.
3) Calculamos el *número de osciladores con sus longitudes de onda en* $(\lambda, \lambda + d\lambda) \equiv dN_\lambda$
4) Entonces, la función de distribución espectral va a ser:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{\langle \varepsilon \rangle dN_\lambda}{V}$$

- Para ello, repasemos un poco de electromagnetismo. Tengan en cuenta que, las unidades que vamos a usar son unidades gaussianas, que son más adecuadas que las MKS o cgs para el tipo de fenómenos que vamos a analizar. Por eso, las expresiones, si bien son formalmente iguales a las que ustedes conocen, van a diferir en algunas constantes.

De acuerdo al electromagnetismo clásico, el vacío, conteniendo radiación electromagnética, posee energía. En términos del campo eléctrico $\vec{\mathrm{E}}(\vec{r},t)$ y el magnético $\vec{\mathrm{B}}(\vec{r},t)$, la energía dentro del recinto de volumen *V* es:

$$E = \frac{1}{8\pi}\int_V \left(\mathrm{E}^2 + \mathrm{B}^2\right) dV$$

Por unidad de volumen:

$$u = \frac{1}{8\pi}\left(\mathrm{E}^2 + \mathrm{B}^2\right)$$

Tenemos que ver cómo esa energía se distribuye entre las diferentes longitudes de onda.

Sin entrar en demasiados detalles, vamos a mostrar que, en el vacío (o en un medio, pero en ausencia de fuentes), los campos se propagan en forma de ondas. Recurramos a las ecuaciones de Maxwell:

1) $\nabla \times \vec{\mathrm{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t}$ 3) $\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}} = 0$

2) $\nabla \times \vec{\mathrm{B}} = \frac{\mu\varepsilon}{c}\frac{\partial \vec{\mathrm{E}}}{\partial t}$ 4) $\nabla \cdot \vec{\mathrm{B}} = 0$

donde c es la velocidad de la luz en vacío. Tomando rotor de 1) (ley de inducción de Faraday):

$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{\mathrm{E}}\right) = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla \times \vec{\mathrm{B}}\right)$ (la derivada temporal y el rotor pueden intercambiarse)

Usando la identidad vectorial “vaca – caballo”:

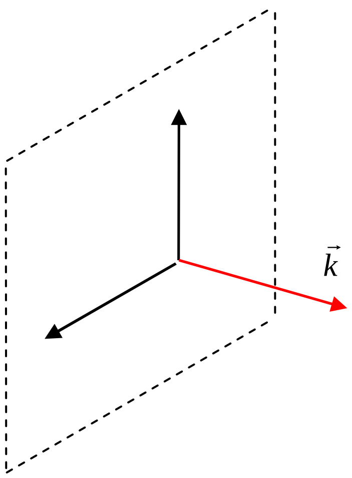
$$\nabla\underbrace{\left(\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}}\right)}_{0} - \nabla^2\vec{\mathrm{E}} = -\frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{\mathrm{E}}}{\partial t^2} \Rightarrow \boxed{\nabla^2\vec{\mathrm{E}} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{\mathrm{E}}}{\partial t^2} = 0} \quad \text{con } v = \frac{c}{\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

Un cálculo similar puede hacerse para $\vec{\mathrm{B}}$.

La solución es:

$$\vec{\mathrm{E}} = \vec{\mathrm{E}}_o e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t\right)}$$

Por $\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}} = 0$ se puede ver, además, que $\vec{k} \cdot \vec{\mathrm{E}} = 0 \Rightarrow \vec{\mathrm{E}} \perp \vec{k}$, lo que muestra que son ondas transversales.



Esto nos muestra, además, que el campo eléctrico y el campo magnético oscilan en un plano perpendicular a la dirección de propagación. O sea que tenemos 2 direcciones de polarización.

Entonces, la idea es considerar las ondas en una única dirección, unidimensionales, y luego multiplicar el número de ondas que hayamos obtenido por 2, para tener en cuenta lo que pasa en las dos direcciones.

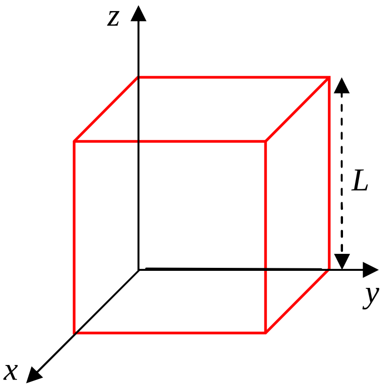
- Como estas ondas que oscilan en una solo dirección se comportan como osciladores armónicos unidimensionales, la energía de cada modo de oscilación va a tener una pinta así (esto no vamos a demostrarlo, aunque es más o menos obvio):

$$\varepsilon = aq^2 + bp^2$$

No importa exactamente la pinta; solo importa que son dos términos cuadráticos. Por lo tanto, la energía media (por el teorema de equipartición) es:

$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = KT}$ (1) (escribo la cte de Boltzmann con K mayúscula para no confundir con el número de onda)

- Ahora vamos a calcular dN_λ. Para eso, vamos a determinar la forma de la cavidad.



Como ya vimos que u_λ no depende de la forma de la cavidad, elegimos la forma más sencilla: un cubo de lado L.

Como las ondas son estacionarias, el campo eléctrico debe tener nodos sobre cada una de las paredes. Por ejemplo, para las paredes paralelas a los planos (x, y) las componentes del campo eléctrico serán:

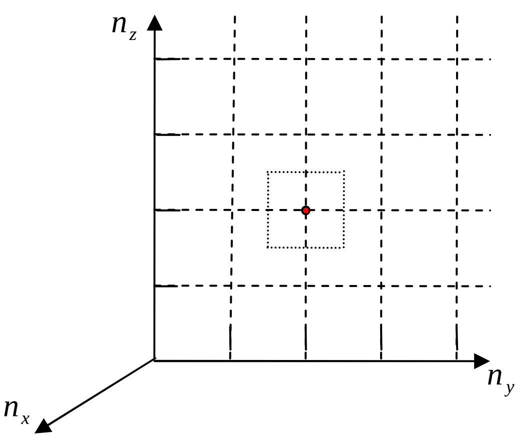
$$E_x = A sen(k_z x)\, sen(\omega t)$$
$$E_y = A sen(k_z y)\, sen(\omega t)$$

La condición de contorno es que las componentes del campo eléctrico paralelas a las paredes se anulen sobre estas. Entonces, resulta:

$$\left.\begin{array}{l} k_x L = n_x \pi \\ k_y L = n_y \pi \\ k_z L = n_z \pi \end{array}\right\} \text{con } n_i \in \mathbb{Z}^+ \quad (2)$$

ya que una onda estacionaria esta formada por una onda con $\vec{k}$ (en un sentido) y otra con $-\vec{k}$ (en sentido contrario).

Cada conjunto (n_x, n_y, n_z) representa un *modo de oscilación*. Calculemos el número de modos de oscilación entre $(n_i, n_i + dn_i)$. Llamemos a ese número d^3N_{xyz}. Este es un infinitésimo macroscópico, es decir, (recordemos) un número que, si bien es grande (y ustedes me dirán, un número entero), frente al total es un número muy chico y, por lo tanto, lo tratamos matemáticamente como un diferencial. Para calcularlo, vamos a considerar un espacio donde representamos los números (n_x, n_y, n_z):



$$d^3N_{xyz} = \rho\, dn_x dn_y dn_z$$

donde ρ es la densidad de puntos (n_x, n_y, n_z) en este espacio:

$$\rho \equiv \frac{\text{número de puntos } (n_x, n_y, n_z)}{dV}$$

(en el esquema lo graficamos solo para el plano (n_y, n_z))

El "dn_i"más chico que se puede tomar sobre cada eje es de longitud unidad, por lo que $dV = dn_x dn_y dn_z = 1$

El número de puntos que entran en dicho volumen es 1. (Noten que tomamos un volumen unidad pero desde la mitad de cada intervalo, porque si no, estaríamos contando puntos que se comparten en otros volúmenes). Entonces:

$$\rho = 1 \;\Rightarrow\; d^3N_{xyz} = dn_x dn_y dn_z$$

- Este número de modos de oscilación queremos expresarlo en función de λ. Para ello, primero expresémoslo en función de las componentes del vector de onda $\vec{k}$, diferenciando las relaciones (2):

$$dn_i = \frac{L}{\pi} dk_i \;\Rightarrow\; d^3N_{xyz} = \frac{L^3}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z \quad (3)$$

- Como nos interesa encontrar el número de modos de oscilación entre $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, planteamos:

$$\left|\vec{k}\right| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La expresión (3) no nos dice cuántos modos de oscilación hay entre $(k.k + dk)$ (que es lo que necesitamos para relacionarlo con la longitud de onda. Hacemos entonces un cambio de variables (como lo que hicimos para pasar de la función vectorial de Maxwell a la función escalar, ver clase 9), pasando a esféricas:

$dk_x dk_y dk_z = k^2 dk d\Omega$ donde $d\Omega \equiv$ diferencial de ángulo sólido en el espacio *k*.

$$d^2N_{k\Omega} = \frac{L^3}{\pi^3} k^2 dk d\Omega$$

Para que solo quede en función del número de onda, integro para todas las direcciones, es decir, para todo valor del ángulo sólido de *k*. Como $k > 0$, solo hay que integrar sobre 1/8 de la esfera (recordar que $n_i \in \mathbb{Z}^+$). Entonces:

$$dN_k = \frac{4\pi}{8} \frac{L^3}{\pi^3} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

donde $V = L^3$ es el volumen del cubo.

- Ahora sí podemos pasar a λ:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \;\Rightarrow\; |dk| = \frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda \quad \text{(en módulo pues } k \text{ y } \lambda > 0\text{)}$$

Entonces:

$$dN_\lambda = \frac{V}{2\pi^2} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda = \frac{4\pi V}{\lambda^4} d\lambda$$

Considerando las dos direcciones de polarización, multiplicamos por 2:

$$\boxed{dN_\lambda = \frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda}$$

Escribámoslo también en función de la frecuencia $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$:

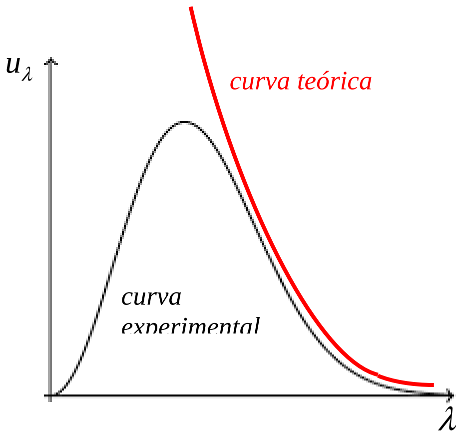
$$dN_\nu = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3}d\nu$$

- Solo falta multiplicar por la energía media de cada modo de oscilación (1) y dividir por el *V*. Entonces:

$$\boxed{u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4}KTd\lambda}$$

o, en función de la frecuencia:

$$\boxed{u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}KTd\nu}$$



- Esto es terrible! Esta distribución se porta razonablemente para valores grandes de λ, concordando bastante bien con la curva experimental, pero para $\lambda \to 0$ diverge y, por lo tanto conduce a energías del campo de radiación $E \to \infty$. Este resultado, calculado en forma estricta desde el punto de vista clásico, fue tan "shoqueante" que pasó a la historia como *la catástrofe del ultravioleta*.

- ***Ley de la radiación de Max Planck (1900)***

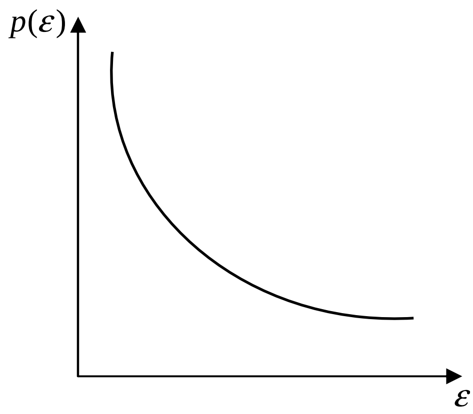
> *Lo que hice solo puede ser descrito, en resumen, como un acto de desesperación*
>
> *Max Planck*

El primer paso de Planck fue empírico. Encontró que, cambiando ligeramente la fórmula de Wien a:

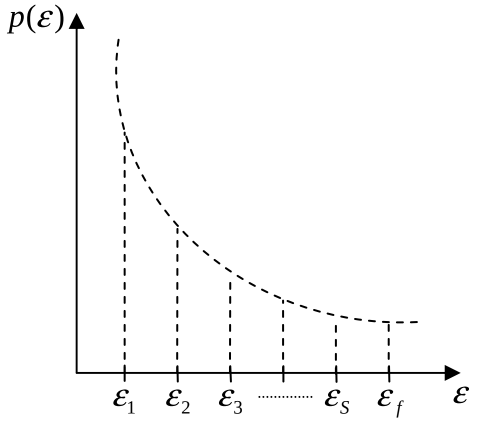
$$u_\lambda d\lambda = \frac{c_1\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}-1}d\lambda \qquad (4)$$

esta se reduce a la fórmula de Rayleigh-Jeans para $\lambda >>$ y ajustaba bien a la experimental. Por lo tanto, concluyó que tenía que haber una teoría detrás.

La derivación de Rayleigh-Jeans era estricta desde el punto de vista clásico, por lo que uno debería verse obligado a pensar que "algo" fallaba en la teoría clásica. La catástrofe del ultravioleta provenía de que las ondas estacionarias tenían infinitos modos de oscilación para $\lambda \to 0$, todos con la misma energía media constante $\langle\varepsilon\rangle = KT$! Tal vez, los modos de oscilación con $\lambda \to 0$ no se excitaban o eran más difíciles de excitar. Esto, en principio, no tenía asidero físico.



En la teoría de Rayleigh-Jeans se supuso que la energía contenida en cada modo podía tener cualquier valor de 0 para arriba (es decir, un *continuo* de estados posibles), y que la probabilidad de encontrar un modo con una determinada energía estaba dada por la distribución de Boltzmann.



Planck postuló que cada modo podía tener solo energías que eran múltiplos de una cierta cantidad u, es decir, un conjunto *discreto* de estados energéticos. (en la próxima sección vamos a ver cuál fue su derivación).

Si calculamos la energía media con esa hipótesis:

$\varepsilon_n = nu$ con $n \in Z^+$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nu\, e^{-\beta nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nu}}$$ (hoy llamamos a $n \equiv$ *número cuántico*)

Como ya sabemos (cf. clase 10):

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta}\left[\ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nu}\right)\right]$$

Llamando $x = e^{-\beta u}$ $(x<1)$:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta}\left[\ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n\right)\right] = -\frac{d}{d\beta}\left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right] = -\frac{d}{d\beta}\left[\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta u}}\right)\right]$$

Finalmente:

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{u}{e^{\frac{u}{KT}}-1}} \qquad (5)$$

Con esta energía media, y usando el número de modos de oscilación de Rayleigh-Jeans:

$$\boxed{u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4}\frac{u}{e^{\frac{u}{KT}}-1}d\lambda} \qquad (6)$$

- Faltaba hallar el valor de esta unidad de energía u. Para determinarla, comparó el "fitteo" experimental (4) con la expresión teórica (6):

$$\frac{c_2}{\lambda T} = \frac{u}{KT} \Rightarrow u = \frac{c_2 K}{\lambda} = \frac{c_2 K}{c}\nu \quad \text{donde expresamos } \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \begin{pmatrix} c = velocidad\ de\ la\ luz \\ \nu \equiv\ frecuencia \end{pmatrix}$$

Al conjunto de constantes $\frac{c_2 K}{c}$ lo agrupamos en una sola constante:

$$\boxed{h = \frac{c_2 K}{c} = 6.6262 \times 10^{-27} erg.s} \qquad (7)$$

Con lo que, la unidad de energía resulta:

$$\boxed{u = h\nu}$$

La constante (7) es una constante universal que se llama *constante de Planck* y, vamos a ver, es fundamental en la teoría cuántica. Con esto, la energía media resulta:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$

- La densidad de energía espectral resulta mejor, entonces, expresarla en función de la frecuencia ν:

$$\boxed{u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} d\nu}$$

Planck llega así al resultado no clásico de que los estados de un oscilador deben ser múltiplos del producto de la constante *h* por la frecuencia de la radiación electromagnética que emite. Es decir, la fuente de radiación (en este caso, las cargas oscilantes en las paredes de la cavidad) emite radiación electromagnética, pasando de un nivel energético $\varepsilon_n = nh\nu$ a un nivel $\varepsilon_{n-1} = (n-1)h\nu$, y por lo tanto, el contenido energético transferido a la radiación electromagnética de frecuencia ν es justamente $u = h\nu$. En realidad, la idea original de Planck no fue "cuantificar" (es decir, considerar valores discretos) las energías de los osciladores de radiación. Supuso que la radiación estaba en equilibrio con los osciladores materiales en las paredes de la cavidad, y que estos osciladores podían ceder o absorber energía radiante solo en múltiplos enteros de esta energía elemental. O sea, una "pequeña modificación a la teoría electromagnética de Maxwell". A decir verdad, Planck tardó 9 años en admitir que su desarrollo implicaba una cuantificación de la energía y no una cuantificación de los modos de los osciladores.

Einstein y los calores específicos de los sólidos

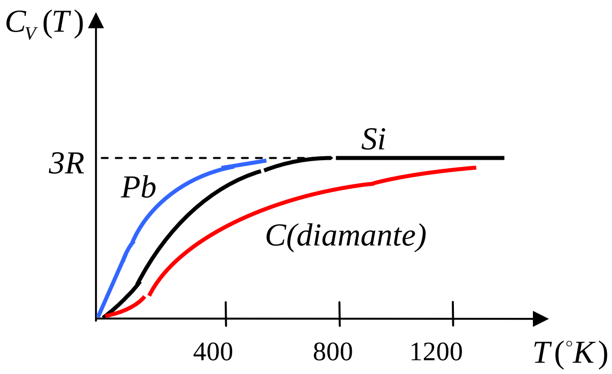
Aquí entra en esta historia Albert Einstein. Einstein se acordó de aquel problema que había surgido con los calores específicos de los sólidos (cf. clases 8 y 10) y supuso que la teoría de Planck podía resolver el problema. Calculó el calor molar a volumen constante c_V de un sólido usando la energía media hallada por Planck:

$$\langle E \rangle = 3N_a \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$ donde ν es la frecuencia de vibración de los átomos.

Aquí Einstein hace una aproximación y es considerar que todos los modos normales de vibración de los átomos tienen la misma frecuencia. Con lo que c_V:

$$\boxed{c_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{KT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1\right)^2} \left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2}$$

$$\left.\begin{array}{l} c_V \to 0 \quad para\; T \to 0 \\ c_V \to 3R \quad para\; T \to \infty \;\; (en\; rigor,\, T\;\; suficientemente\; alta) \end{array}\right\} \text{(probarlo)}$$



Cuanto más duro es el sólido, la frecuencia de vibración es más alta. De ahí que la curva del diamante es la que más desvía del cálculo clásico. Si modelamos a los átomos unidos por resortes para simular la interacción entre ellos, la frecuencia de vibración estaría dada por $\nu \propto \sqrt{\frac{\gamma}{m}}$, donde γ es la constante elástica. Cuanto mayor es γ, mayor es ν, y se tiene un "resorte" más duro. Por lo tanto, esto es un material menos compresible, como es el caso del diamante.

Derivación termodinámica de la energía media de Planck

Max Planck era un admirador de la obra de Clausius, hasta el punto que el tema de su tesis de doctorado fue sobre el segundo principio de la termodinámica. Así, su derivación de la expresión de la energía media $\langle \varepsilon \rangle$ de los modos de vibración se basó en realidad, en consideraciones termodinámicas que le eran muy afines.

- Partió de considerar la dependencia de la entropía S con la energía E:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

- Supuso que las paredes de la cavidad estaban formadas por un conjunto de N osciladores, todos vibrando a la misma frecuencia ν, con una energía total E_N, siendo:

$$\langle \varepsilon \rangle \equiv \varepsilon \Rightarrow E_N = N\varepsilon$$

Como la entropía es aditiva en este caso, también $S_N = NS$, donde S es por partícula, y

$$S_N = K \ln \Omega$$

donde $\Omega \equiv$ multiplicidad, es decir, el número de configuraciones compatibles con E_N.

- Para calcular Ω, supuso que la energía compartida por los N osciladores no podía variar en forma continua (eso ya había fallado!), o sea:

$E_N = nu$ con $n \in \mathbb{Z}^+$ (n "elementos" de energía" u)

Entonces Ω viene dado por el número de formas en las que los n elementos se pueden distribuir entre los N osciladores. Es decir, tengo n elementos de energía y N osciladores para distribuir entre esos n elementos de energía. El análogo sería tener n pelotitas y separadores que me indican hasta qué pelotita le corresponde cada elemento (o sea, cuántos osciladores), sin importar cuántas pelotitas quedan en cada sección. Cuántos separadores necesito? $(N-1)$ separadores.

Para calcular el número de configuraciones posibles, permuto todos los elementos juntos, es decir las n pelotitas y los $(N-1)$ separadores, es decir:

$$(N+n-1)!$$

Como tengo que eliminar las repeticiones (cf. clase 9), divido por $(N-1)!$ y por $n!$. Entonces:

$$\Omega = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)!n!} = \binom{N+n-1}{n}$$

La entropía, entonces, es:

$$S_N = K\left[\ln(N+n-1)! - \ln n! - \ln(N-1)!\right]$$

Como N y n son números muy grandes, usamos la aproximación de Stirling:

$$S_N = K\left[(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N\right]$$

- Si ahora calculamos por oscilador:

$$S = \frac{S_N}{N}$$

y considerando que $nu = N\varepsilon \Rightarrow \frac{n}{N} = \frac{\varepsilon}{u}$

Resulta, para cada oscilador:

$$S = K\left[\left(1+\frac{\varepsilon}{u}\right)\ln\left(1+\frac{\varepsilon}{u}\right) - \frac{\varepsilon}{u}\ln\frac{\varepsilon}{u}\right]$$

Usando que $\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T}$ resulta:

$$\frac{1}{T} = \frac{K}{u}\ln\left(1+\frac{\varepsilon}{u}\right) \Rightarrow \boxed{\varepsilon = \frac{u}{e^{\frac{u}{KT}}-1}}$$

Es decir, la misma expresión para la energía media por modo de oscilación que obtuvimos en la sección anterior.