1 Estatística da radiação - lei de Planck

"Today and tomorrow we shall be occupied with the application of the theory of radiant heat, and it will appear that we reach in this apparently quite isolated domain conclusions which a thorough test shows are compatible with experiment. Naturally, we take as a basis the electromagnetic theory of heat radiation, which regards the rays as electromagnetic waves of the same kind as light rays. ... We shall utilize the time today in developing in bold outline the important consequences which follow from the electromagnetic theory for the characteristic quantities of heat radiation, and tomorrow we seek to answer, through the calculation of the entropy, the question concerning the dependence of these quantities upon the temperature, as was done last week for ideal gases."

Max Planck, "Eight Lectures on Theoretical Physics - University of Columbia Lectures", Berlin, 1909 (versão para o inglês de A. P. Wills, Dover, 1998).

As propriedades da radiação de um corpo aquecido foram bastante exploradas na segunda metade do século XIX. Nessa época já se construíam excelentes "redes de difração" para medir, em função da frequência, a energia da radiação emitida por um pequeno orifício na parede de uma cavidade mantida a determinada temperatura T. A figura abaixo representa uma dessas medidas experimentais, para a densidade de energia emitida $u(\nu)$ em função da frequência ν. Sabia-se que curvas desse tipo dependem da temperatura - o máximo se desloca para valores maiores da frequência quando a temperatura aumenta - e que não dependem do material ou da forma geométrica da cavidade. A integral sobre todas as frequências - correspondente à área sob a curva da figura - fornece a densidade de energia,

$$u = \int_0^\infty u(\nu)\, d\nu, \tag{1}$$

que obviamente deve ser um valor finito!

figura

Segundo uma lei empírica, proposta por Wien em 1893, a densidade de energia deve se comportar de acordo com a expressão

$$u(\nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{2}$$

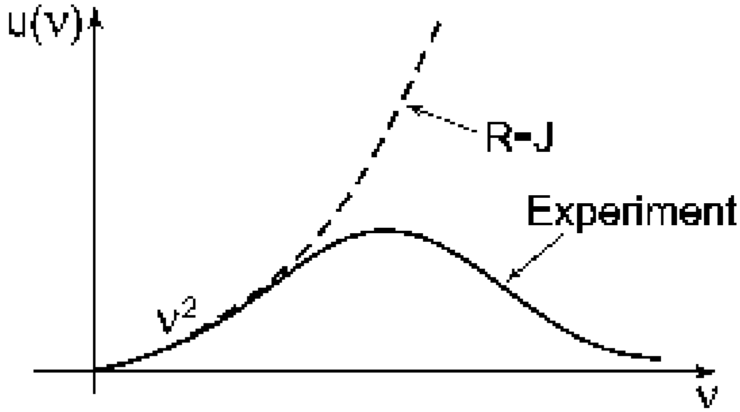

Figure 1: Radiação do corpo negro: densidade da energia u contra a frequência ν. A curva pontilhada corresponde à lei clássica de Rayleigh-Jeans, que funciona bem para frequências baixas.

em que f é uma função da razão ν/T, com valores adequados nos limites $\nu \to 0$ e $\nu \to \infty$. A partir dessa expressão, temos

$$u = \int_0^\infty \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \left[\int_0^\infty x^3 f(x)\, dx\right] T^4 = \sigma T^4, \tag{3}$$

que é a famosa "lei de Stefan-Boltzmann", proposta empiricamente por Stefan em 1879 e justificada por Boltzmann alguns anos depois através de uma das primeiras aplicações da termodinâmica fora do domínio estrito das máquinas térmicas. O máximo de $u(\nu)$ em função de ν, dado pela equação

$$\frac{\partial u}{\partial \nu} = 3\nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \nu^3 f'\left(\frac{\nu}{T}\right)\frac{1}{T} = 0, \tag{4}$$

ou seja,

$$3f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right) = 0, \tag{5}$$

deve corresponder a um valor bem definido, $\nu_{\max}/T$ = constante, que é a chamada "lei do deslocamento de Wien", amplamente verificada pelos resultados experimentais.

1.1 Modos normais de vibração

A termodinâmica é claramente insuficiente para nos dar a forma da função $f\left(\nu/T\right)$, forçando-nos a recorrer a modelos específicos. A cavidade aquecida é um recipiente preenchido pela radiação eletromagnética em equilíbrio com as paredes, a determinada temperatura. O eletromagnetismo maxwelliano nos ensina que os componentes da radiação (dos campos elétricos ou magnéticos) obedecem a uma equação de onda com a velocidade característica da luz.

Vamos simplificar o problema, considerando excitações da forma $u = u\left(x,t\right)$, dependentes de uma única dimensão x e do tempo t. Nesse caso, a equação de onda, que é idêntica à equação das cordas vibrantes da mecânica elementar, é dada por

$$\frac{\partial^2 u}{\partial^2 x} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial^2 t} = 0, \tag{6}$$

em que c é a velocidade da luz. Adotando soluções que oscilam harmonicamente no tempo, com frequência angular ω, da forma

$$u\left(x,t\right) = f\left(x\right)\operatorname{sen}\left(\omega t\right), \tag{7}$$

reduzimos o problema à solução de uma equação diferencial ordinária,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c^2} f = 0, \tag{8}$$

que corresponde à "lei de Hooke" para o movimento de um oscilador harmônico simples. A solução geral dessa equação é conhecida,

$$f\left(x\right) = A\cos\left(kx\right) + B\operatorname{sen}\left(kx\right), \tag{9}$$

em que A e B são constantes arbitrárias, dependentes das condições de contorno, e

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \tag{10}$$

Portanto, dada a frequência angular ω, temos uma solução geral,

$$u\left(x,t\right) = \left[A\cos\left(kx\right) + B\operatorname{sen}\left(kx\right)\right]\operatorname{sen}\left(\omega t\right), \tag{11}$$

que corresponde a um "modo normal" de oscilação desse sistema.

A enumeração dos "modos normais" está associada às "condições de contorno", que podem ser escolhidas de várias maneiras, com resultados equivalentes no limite termodinâmico de uma caixa muito grande (com comprimento $L \to \infty$, no nosso caso unidimensional). Adotando condições periódicas de contorno, devemos ter

$$u(x,t) = u(x+L,t), \tag{12}$$

para quaisquer valores de x e t. Essa relação é satisfeita desde que kL seja um múltiplo de 2π, ou seja, com a escolha

$$k = 0, \pm\frac{2\pi}{L}, \pm\frac{2\pi}{L}3, \pm\frac{2\pi}{L}4, \pm\frac{2\pi}{L}5, ..., \tag{13}$$

que define uma coleção de "modos normais" em que o sistema fica decomposto. Note que

$$\omega^2 = k^2 c^2, \tag{14}$$

de onde vem

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c}, \tag{15}$$

em que ν é a frequência de oscilação.

No espaço tridimensional esses cálculos são análogos, embora um pouquinho mais complicados. Ao invés de um único "número de onda" k, temos um "vetor de onda", com três componentes, $\overrightarrow{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Considerando uma cavidade cúbica de lado L, com condições periódicas de contorno, temos

$$k_x = \pm\frac{2\pi}{L}n_x, \qquad k_y = \pm\frac{2\pi}{L}n_y, \qquad k_x = \pm\frac{2\pi}{L}n_z, \tag{16}$$

em que n_x, n_y e n_z são número inteiros, e

$$\omega^2 = \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) c^2. \tag{17}$$

Cada vetor de onda $\overrightarrow{k} = (k_x, k_y, k_z)$, definido pela tríade k_x, k_y e k_z, corresponderia a um modo normal de oscilação do sistema.

1.2 Modos normais do campo eletromagnético

O nosso exemplo, no entanto, não capta todas as características das ondas eletromagnéticas, que são governadas pelas equações de Maxwell. A energia eletromagnética dentro de uma região de volume V é dada por

$$U = \int_V d^3\overrightarrow{r}\,\frac{1}{8\pi}\left[\overrightarrow{E}^2 + \overrightarrow{H}^2\right], \tag{18}$$

em que $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t)$ e $\overrightarrow{H} = \overrightarrow{H}(\overrightarrow{r}, t)$ são os campos, elétrico e magnético, em função da posição $\overrightarrow{r}$ e do tempo t. Escrevendo os campos em termos de uma representação de Fourier (que é uma soma em termos de senos e cossenos), como fizemos no nosso exemplo simples, com condições periódicas de contorno, é possível mostrar que essa energia se decompõe, no espaço dos números de onda, numa soma de termos correspondentes a osciladores harmônicos simples com frequência angular

$$\omega = \omega\left(\overrightarrow{k}\right) = \left|\overrightarrow{k}\right| c = kc, \tag{19}$$

em que c é a velocidade da luz.

Nesse ponto vamos utilizar o nosso conhecimento sobre um sistema (clássico) de N osciladores harmônicos, em uma dimensão (para facilitar), com energia total entre U e $U + \delta U$. O hamiltoniano desse sistema é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} k q_i^2 \right], \tag{20}$$

em que $m > 0$ é uma massa, $k > 0$ é uma constante elástica, e as variáveis de posição e momento não têm restrições sobre o eixo real. Então temos o volume acessível no espaço de fase,

$$\Omega = \Omega\left(U, N; \delta U\right) = \underset{U \leq \mathcal{H} \leq U + \delta U}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int} dq_1 ... dq_N dp_1 ... dp_N \sim U^N, \tag{21}$$

de onde obtemos (a menos de uma constante) a entropia por oscilador,

$$s = s\left(u\right) = \lim_{N, U \to \infty;\, U/N = u} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega = k_B \ln u, \tag{22}$$

em que k_B é a constante de Boltzmann. Utilizando essa expressão da entropia, obtemos a energia por oscilador em função da temperatura,

$$u = k_B T, \tag{23}$$

que é uma expressão do "teorema da equipartição da energia", bem conhecido no final do século XIX.

Portanto, pelo teorema da equipartição da energia, cada modo normal contribui para a energia interna do sistema elertomagnético com um fator $k_B T$. A energia interna total é dada por

$$U = 2 \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_y} (k_B T) \,, \tag{24}$$

em que o fator 2 é uma tecnicalidade do eletromagnetismo (pois, devido aos requisitos das equações de Maxwell, as ondas eletromagnéticas no vácuo são transversais à direção de propagação). No limite termodinâmico ($L \to \infty$) o espaçamento entre valores sucessivos de k_x, dado por $2\pi/L$, torna-se muito pequeno, da mesma forma que os espaçamentos associados às componentes k_y e k_z, justificando assim a substituição da soma por uma integral. Para cada componente temos

$$\sum_{k_x} (...) \to \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} (...) \,, \tag{25}$$

no limite $L \to \infty$. Escrevemos então a energia interna no limite termodinâmico,

$$U = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \, (k_B T) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 k^2 dk \, (k_B T) \,. \tag{26}$$

Lembrando a relação $k = \omega c = (2\pi\nu)/c$, também temos

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \, (k_B T) \,, \tag{27}$$

que é um verdadeiro desastre, pois essa integral diverge, dando a impressão de que a energia por volume se torna infinita! Essa é a famosa "catástrofe do ultravioleta", que causava grande perplexidade no final do século XIX. Foi essa dificuldade, produto das melhores teorias físicas da época, que levou Planck à ideia insólita de quantizar (discretizar) a energia de cada modo normal, corrigindo o teorema da equipartição da energia através de um peso estatístico que tende exponencialmente a zero para energias muito grandes.

Note, no entanto, que essa fórmula faz certo sentido para frequências pequenas, pois

$$u(\nu) \sim \frac{8\pi^2}{c^3}\,(k_B T)\,\nu^2, \qquad \nu \sim 0, \tag{28}$$

que concorda plenamente com o resultado experimental quando $\nu \to 0$. Além disso, conhecendo a temperatura e a velocidade da luz, o coeficiente dessa expressão fornece o valor da constante k_B, relacionada ao número de Avogadro A (lembre-se que $k_B = R/A$, em que R é a constante universal dos gases). A radiação do corpo negro, portanto, proporciona o acesso a uma constante característica do atomismo, que era ponto de enorme debate no final do século XIX.

1.3 Formulação de Planck

Nos últimos anos do século XIX, Planck fez algumas tentativas de ajuste da curva experimental de $u(\nu)$ contra a frequência ν, sempre com diversos problemas, e sem justificativas físicas mais concretas. No segundo semestre de 1900, em comunicação à Sociedade Alemã de Física, Planck propôs uma fórmula matemática que se ajustava magnificamente bem aos dados experimentas, bem melhor do que outras propostas, explicando o comportamento de $u(\nu)$ tanto a baixas quanto a altas frequências. Finalmente, um pouco antes do Natal de 1900, apresentou uma comunicação em que esboçava a justificativa da sua fórmula empírica através de um cálculo estatístico da entropia, baseado na introdução de "quantidades discretas" de energia e no "método de Boltzmann". Embora uma justificativa mais completa tenha sido publicada no ano seguinte, essa comunicação de dezembro de 1900 é geralmente considerada o marco inicial da mecânica quântica.

Planck consegue recuperar o resultado experimental supondo que os osciladores (ressonadores) da cavidade, em equilíbrio térmico com o campo eletromagnético, assumem valores discretos da energia. Numa linguagem moderna, escrevemos o "espectro de energia" das oscilações do próprio campo eletromagnético na forma

$$\epsilon_{\vec{k}} = nh\nu_{\vec{k}}, \tag{29}$$

em que h se tornou conhecida como "constante de Planck", $\nu_{\vec{k}}$ é a frequência de oscilação, e $n = 0, 1, 2, ...$ é um número inteiro correspondente a cada modo normal $\vec{k}$. No artigo de 1901 (ver tradução para o português em Rev. Bras. Ens. Fis. 22, 538 (2000); arquivo postado no Stoa), Planck apresentou com detalhes a aplicação do "método de Boltzmann" a fim de obter a entropia da radiação e justificar fisicamente a sua fórmula famosa.

Vamos seguir a "contagem de Planck", embora essa não seja a maneira mais fácil de resolver o problema!

Planck considera um sistema de N osciladores com energia total U, dada por

$$U = P\,\epsilon, \tag{30}$$

em que P é um número inteiro e ϵ é uma porção mínima, finita, de energia. Nesse mesmo artigo, Planck escreve

$$\epsilon = h\nu, \tag{31}$$

em que h ficou conhecida com "constante de Planck" e ν é a frequência de oscilação. O problema então consiste em descobrir o número W de maneiras de distribuir esses P "quanta" de energia pelos N osciladores. No texto clássico de Landau e Lifshitz há uma nota de rodapé explicando como se deduz a expressão desse número W. Seguindo Landau e Lifshitz, vamos escrever o número de maneiras distintas em que podemos dispor P "bolas" idênticas (é importante que seja idênticas, indistinguíveis) em N caixas. Vamos numerar as caixas e separá-las por $N-1$ "paredes", indicadas pelos traços verticais da figura abaixo (também é claro que essas paredes são idênticas, indistinguíveis).

$$\cdot|\cdots||\cdots\cdot|\cdot\cdot$$

Nessa figura temos $N=5$ caixas (4 paredes): a primeira caixa tem 1 quantum; a segunda tem 3 quanta; a terceira não tem nenhum; a quarta tem 4 quanta; e a quinta tem 2 quanta. De quantas maneiras diferentes podemos distribuir esses 10 quanta nas $5-1$ caixas? Um raciocínio combinatório bem simples indica que devemos permutar de todas as maneiras possíveis o número total de bolas somado ao número total de divisórias (no caso, $10+5-1$), e em seguida dividir por 10! e por $(5-1)!$, pois tanto as bolas quanto as divisórias são indistinguíveis. Em termos gerais, temos

$$W = \frac{(N+P-1)!}{P!\,(N-1)!}. \tag{32}$$

Portanto, no limite termodinâmico, $N, P \to \infty$, com $u = P\epsilon/N$ fixo, temos a entropia por oscilador,

$$s = s\,(u) = \lim_{N,P\to\infty;U/N=u} \frac{1}{N} k_B \ln W, \tag{33}$$

de onde vem

$$s = s(u) = k_B \left[\left(1 + \frac{u}{\epsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{u}{\epsilon}\right) - \frac{u}{\epsilon} \ln \left(\frac{u}{\epsilon}\right) \right], \tag{34}$$

que é exatamente a expressão da entropia obtida por Planck no artigo de 1901 (com pequenas adaptações na notação).

Podemos agora calcular a temperatura como função da energia por oscilador u, e inverter essa expressão para obter u em função de T. Assim temos

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}, \tag{35}$$

de onde vem

$$u = \frac{\epsilon}{\exp(\beta\epsilon) - 1}, \tag{36}$$

em que $\beta = 1/(k_B T)$. Fazendo $\epsilon = h\nu$, obtemos a energia interna por oscilador (que está oscilando com a frequência ν), que é a mesma expressão do artigo de Planck (ver a eq. (11) do artigo de 1901, lembrando que U na notação de Planck corresponde à nossa energia u).

Vamos agora considerar a energia do conjunto de osciladores associados ao campo eletromagnético, que é dada por uma soma sobre todos os números de onda,

$$U = 2 \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_y} \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}, \tag{37}$$

Essa integral, que também foi escrita por Planck, é finita, bem comportada, indicando que foi corrigida a catástrofe do ultravioleta. Além disso, fazendo uma mudança de variáveis, é fácil obter a lei de Stefan-Boltzmann,

$$U = V\sigma T^4, \tag{38}$$

em que σ é uma constante que pode ser calculada.

Fianlmente, a energia por volume e por intervalo de frequência, $u(\nu)$, conhecida como distribição de Planck, é dada por

$$u(\upsilon) = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}, \tag{39}$$

que é a mesma expressão escrita originalmente por Planck. Note os limites: (i) $\beta h\nu \to 0$, baixas frequências, recuperando a lei de Rayleigh-Jeans; (ii) $\beta h\nu \to \infty$ (altas frequências), em que $u(\nu) \to 0$ exponencialmente.

1.4 Cálculos no ensemble canônico

Os mesmos cálculos podem ser feitos de forma mais direta no ensemble canônico. Utilizando ainda a notação de Planck, os níveis de energia de um oscilador com frequência ν, devem ser dados por

$$\epsilon(n) = h\nu n, \tag{40}$$

em que $n = 0, 1, 2, ...$ Podemos então escrever a função canônica de partição associada a um modo normal com número de onda k,

$$Z_k = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n h \nu_k) = \left[1 - \exp(-\beta h \nu_k)\right]^{-1}, \tag{41}$$

de onde obtemos a expressão da energia,

$$u_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \frac{h\nu_k}{\exp(\beta h \nu_k) - 1}, \tag{42}$$

que deve ser inserida na equação (27) ao invés do valor clássico $k_B T$. Temos então o resultado do cálculo quântico,

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \, \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \tag{43}$$

A partir desse resultado, temos a "fórmula de Planck",

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h \nu) - 1}, \tag{44}$$

que reproduz a forma da curva experimental. Note que $u(\nu)$ depende de ν^2 no limite $\nu \to 0$, e se anula exponencialmente no limite $\nu \to \infty$, corrigindo assim a catástrofe do ultravioleta.

Um cálculo de modos normais nesse mesmo estilo pode ser feito, na aproximação harmônica, para um modelo de vibrações elásticas num corpo sólido. No limite de longos comprimentos de onda, a frequência angular de oscilação ω também se comporta linearmente com o módulo do vetor de onda $\overrightarrow{k}$, dando origem à dependência com T^3 do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas. O primeiro cálculo desse tipo, considerando apenas osciladores com a mesma frequência, foi publicado por Einstein em 1907, para mostrar que o calor específico dos sólidos depende da temperatura.

versão de 16/5/2016.