

- Energia interna

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \left(\mu_0 H e^{\beta \mu_0 H} - \mu_0 H e^{-\beta \mu_0 H} \right) \frac{(e^{\beta \mu_0 H} + e^{-\beta \mu_0 H})^{N-1}}{(e^{\beta \mu_0 H} + e^{-\beta \mu_0 H})^N} \\
 &= -\mu_0 N H \frac{e^{\beta \mu_0 H} - e^{-\beta \mu_0 H}}{e^{\beta \mu_0 H} + e^{-\beta \mu_0 H}} \\
 &= -\mu_0 N H \tanh(\beta \mu_0 H) \equiv -m H N,
 \end{aligned} \tag{5.2.57}$$

onde m é o momento magnético por íon.

- Suscetibilidade magnética

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{\mu_0^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2(\beta \mu_0 H)}. \tag{5.2.58}$$

No limite de campo externo nulo, obtemos a “lei de Curie”

$$\chi_0 = \frac{\mu_0^2}{k_B T}. \tag{5.2.59}$$

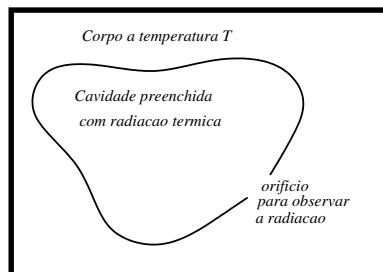
5.3 Radiação eletromagnética em equilíbrio térmico

5.3.1 Alguns fatos básicos

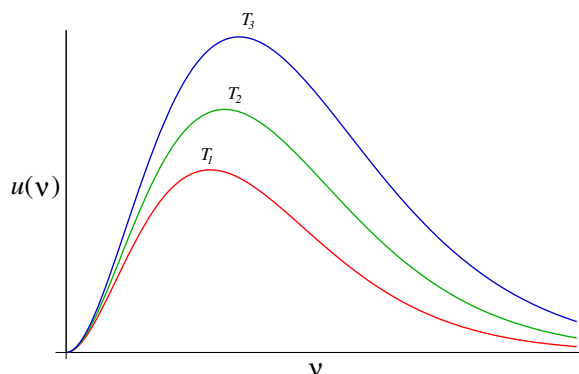
- Contradição entre a teoria estatística do calor e o eletromagnetismo (Planck em 1900).
- Densidade de energia da radiação eletromagnética emitida por um corpo aquecido.
- Densidade de energia, emitida por um *orifício* na parede de uma *cavidade*, no intervalo de frequência entre ν e $\nu + d\nu$:

$$u(\nu) d\nu \equiv \frac{\text{energia da radiação térmica com } \nu \leq \text{frequência} \leq \nu + d\nu}{\text{unidade de volume}} \tag{5.3.1}$$

$u(\nu)$ é chamada de *densidade espectral*.



- Gráfico experimental de $u(\nu)$ para temperaturas $T_1 < T_2 < T_3$.



Kirchhoff em 1860 enunciou a lei segundo a qual a distribuição acima depende apenas da temperatura, sendo independente, entre outras coisas, do material das paredes do forno.

- Densidade de energia total (área sob a curva) :

$$u = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \text{finito.} \quad (5.3.2)$$

- Lei de escala de Wien⁶

$$u(\nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (5.3.4)$$

Substituindo (5.3.4) em (5.3.2) e fazendo uma mudança de variável $x = \nu/T$, obtemos a *Lei de Stefan-Boltzmann*

$$u = \int_0^{\infty} \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = \left(\int_0^{\infty} x^3 f(x) dx\right) T^4 = \sigma T^4. \quad (5.3.5)$$

- Lei de deslocamento de Wien.

O valor de ν para o qual $u(\nu)$ é máximo é obtido de

$$0 = \frac{du(\nu)}{d\nu} = 3\nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \nu^3 \frac{1}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (5.3.6)$$

Ou seja,

$$3f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right) = 0, \quad (5.3.7)$$

⁶As leis de Stefan-Boltzmann e de Wien podem ser derivadas termodinamicamente. É possível mostrar que a pressão P do campo eletromagnético se relaciona com a densidade de energia $u = E/V$ segundo a relação

$$P = \frac{1}{3}u. \quad (5.3.3)$$

Exercício: Use a relação $dE = TdS - PdV$ para mostrar que $u = \sigma T^4$, com σ uma constante (σ não pode ser determinada pela termodinâmica).

Para derivar a lei de escala de Wien, considere um recipiente (cavidade) que se expande lentamente e sem trocar calor (expansão adiabática). Neste caso o comprimento de onda da radiação cresce como $\lambda^3 \propto V$. Usando $PV = \frac{1}{3}E$ e $dE = -PdV$ (adiabático), segue que $P^{3/4}V = \text{constante}$. Veja por exemplo a página 3 de [http://galileo.phys.virginia.edu/classes/252/BB_Radiation_Details.pdf] para a derivação completa da lei de escala de Wien.

que é uma equação para a razão ν/T , cuja solução é um valor

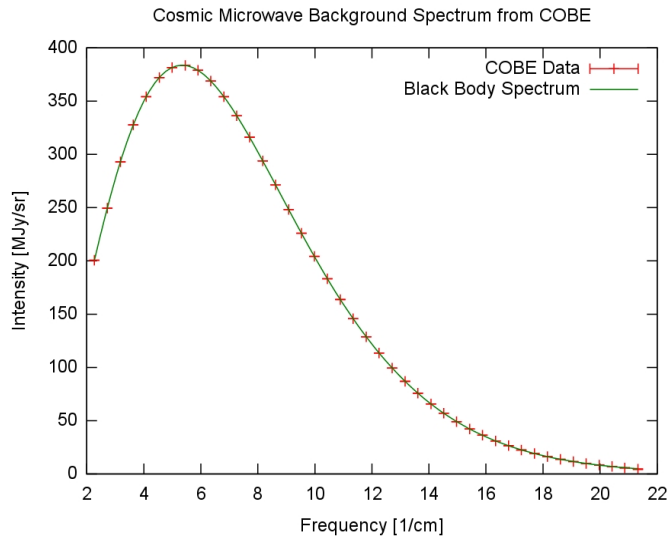
$$\frac{\nu_{max}}{T} = \text{constante.} \quad (5.3.8)$$

Esta relação entre temperatura e frequência é chamada de “lei de deslocamento de Wien”. O gráfico na figura acima mostra que, de fato, o pico da distribuição $u(\nu)$, ν_{max} , se desloca para valores maiores de ν a medida que a temperatura aumenta (a temperatura ambiente, $\nu_{max} \approx 10^{13}$ Hz está na região do infravermelho (não visível)).

A lei de deslocamento de Wien permite que a temperatura de um forno seja determinada a partir de medidas da frequência de maior intensidade emitida pelo forno (usando uma *rede de difração* podemos identificar a “cor” mais intensa). Temos assim um termômetro que não precisa de estar em contato direto com o forno.

Note que a lei de Wien (ou simplesmente olhando a figura acima) mostra que *modos vibracionais* de frequências altas, são “congelados” a medida que a temperatura diminui. Isso é análogo ao que já havia sido observado para os calores específicos de um gás de moléculas.

O universo como um todo possui uma distribuição de radiação térmica dada pela curva mostrada na figura abaixo. A temperatura correspondente (média) é de $2,72548 \pm 0.00057$ K.



• **O que está acontecendo dentro da cavidade?**

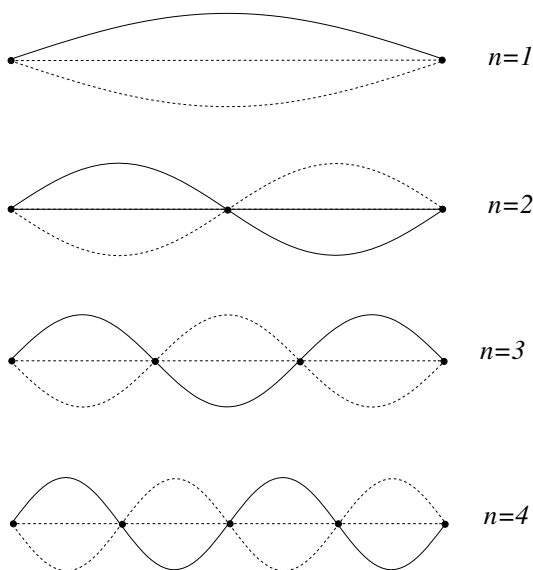
- Movimento de cargas aceleradas produz ondas eletromagnéticas (luz).
- A cavidade fica preenchida por ondas eletromagnéticas.
- No equilíbrio térmico haverá tantas ondas refletidas quanto absorvidas pelas paredes.
- A radiação entra em equilíbrio térmico ...

• **Radiação em equilíbrio?? O que significa isso?**

- Sabemos que quando um gás (clássico) está a uma dada temperatura, suas moléculas estão em movimento aleatório, com energia média da ordem de $k_B T$ (equipartição).

- A energia total fica distribuída igualmente entre todos os *graus de liberdade*.
 - **Qual é o significado de *graus de liberdade* para as ondas eletromagnéticas no interior da cavidade?**
- Contagem de graus de liberdade

Uma onda pode acomodar um número infinito de graus de liberdade, correspondendo ao número infinito de comprimentos de onda que podem ser acomodados dentro de uma cavidade. Para ilustrar com um exemplo simples, nas figuras abaixo são mostradas as configurações dos quatro primeiros modos de uma corda vibrante.



No exemplo da figura acima, os diferentes modos vibracionais possuem frequência $\nu = \frac{c}{2L}n$, sendo L o comprimento da corda e c a velocidade de propagação da onda. Assim, é possível ter uma infinidade de modos para valores cada vez maiores de ν .

Classicamente, podemos então dizer que, no equilíbrio térmico, *energia por modo* é $k_B T$ ⁷. Porém, o número de modos de vibração é infinito! Então, parece não haver limite para o número de graus de liberdade. Isto implicaria que a radiação na cavidade poderia absorver calor indefinidamente, sem nunca atingir o equilíbrio, em completa contradição com o observado.

- Maneira alternativa de ver que há um problema fundamental.

A lei de Wien (equação (5.3.8)) nos diz que devemos relacionar uma certa temperatura T com uma frequência ν_{max} para a qual a intensidade da radiação é máxima. Sabemos como relacionar temperatura com energia, via constante de Boltzmann. De fato, $k_B T$ é energia.

Como relacionar energia com frequência?

Esta pergunta não pode ser respondida no contexto da eletrodinâmica clássica, uma vez que a única constante dimensional da teoria é a velocidade da luz $c = 299.792.458$ m/s (se

⁷Veremos mais adiante que cada modo comporta-se como um oscilador harmônico. Classicamente, sabemos que a energia média de cada oscilador é $k_B T$.

estivéssemos tratando de uma gás, teríamos outras grandezas dimensionais, tais como a massa das moléculas).

Não é possível relacionar energia (temperatura) com frequência usando apenas uma constante com dimensão de velocidade.

- Planck (1900) ⁸

O passo decisivo na direção de resolver esta contradição foi dado por Planck em 1900. As primeiras tentativas de Planck o levaram a obter uma fórmula empírica para a radiação térmica da cavidade. A fórmula empírica de Planck (mais tarde justificada teoricamente) ajustava perfeitamente os dados usando apenas a constante ⁹

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{J.s.} \quad (5.3.9)$$

Mais tarde, Planck tentou obter uma explicação para a sua fórmula. Seu argumento era um pouco complicado e envolvia o tratamento dos átomos da cavidade como osciladores ...

- Einstein (1905)

Einstein começou a trabalhar neste problema em março de 1905 (no mesmo ano ele já havia inventado a teoria da relatividade e a teoria do movimento Browniano), mas somente cerca de 20 anos mais tarde o problema foi adequadamente entendido.

- A ideia nova e crucial de Planck poderia ter sido:

A energia em qualquer um dos modos vibracionais é um múltiplo inteiro de $h\nu$

Ou seja, a energia não pode ser decomposta em quantidades menores do que o *quantum*

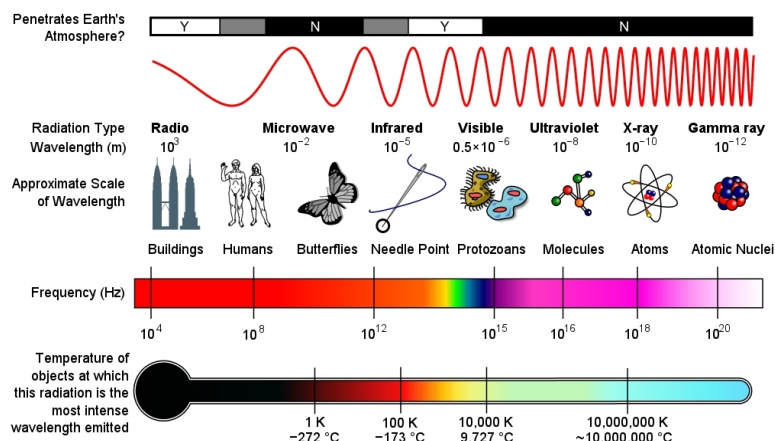
$$\epsilon = h\nu. \quad (5.3.10)$$

Na época, este pressuposto era completamente inesperado e inexplicável. De qualquer forma, os fatos do dia a dia não estão em contradição com $\epsilon = h\nu$, uma vez que o valor de ϵ é muito pequeno (comparado com a escala de energias de ordem de joules) até mesmo para frequências na faixa de raios gama, como mostra a figura abaixo¹⁰

⁸Parte do material que se segue foi baseado no livro “The Hidden Unity in Nature’s Law”, de John C. Taylor, Cambridge University Press, 2001

⁹Planck já havia pensado sobre a necessidade de uma nova constante dimensional no ano anterior; as constantes c , G (gravitacional) e h permitem definir um sistema de unidades absoluto.

¹⁰Figura tirada do Wikipedia [https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_spectrum].



Ou seja, a “granularidade” de quantidades macroscópicas de energia é praticamente invisível. Porém, no contexto da radiação térmica a energia do modo vibracional está sendo comparada com a anergia de uma *única molécula*.

- O pressuposto de Planck supera os dois problemas. Ele introduz uma nova constante com dimensão de (energia) \times (tempo), de modo que agora é possível relacionar energia com frequência.

No que diz respeito ao crescimento ilimitado do número de graus de liberdade de uma onda, note que os modos de altas frequências ficam suprimidos na região de frequências tal que $\nu > k_B T/h$ (peso de Boltzmann). Na região de baixas frequências, onde tal supressão não ocorre, observamos o crescimento de $u(\nu)$ devido ao crescimento do número de modos vibracionais (graus de liberdade) a medida em que ν cresce.

5.3.2 “radiação térmica” = “radiação de corpo negro” ?

Um corpo qualquer pode ser caracterizado por grandezas $\alpha(\nu, T)$ e $e(\nu, T)$, definidas como

$$\text{Absorvidade} \equiv \alpha(\nu, T) = \frac{\text{energia absorvida}}{\text{energia incidente}} \quad (5.3.11)$$

e

$$\text{Emissividade} \equiv e(\nu, T) = \frac{\text{energia irradiada}}{(\text{unid. tempo}) (\text{área}) (\text{unid. freq.})} \quad (5.3.12)$$

definidas quando o corpo possui temperatura T .

Suponha que um objeto qualquer é colocado no interior de uma cavidade preenchida por radiação térmica e que o equilíbrio térmico é atingido.

No equilíbrio, o corpo emite e absorve a mesma quantidade de radiação, em cada frequência. Do contrário a radiação não estaria em equilíbrio. Isso é chamado de “balanço detalhado”:

$$\begin{aligned} (\text{energia emitida pelo corpo}) &= (\text{energia absorvida pelo corpo}) \\ e(\nu, T)(\text{área do objeto})\Delta t &= \alpha(\nu, T) \underbrace{(\text{fluxo de energia incidindo no corpo})}_{\frac{1}{4}cu(\nu, T)} (\text{área do objeto})\Delta t. \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Portando,

$$\boxed{\frac{e(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \frac{1}{4}cu(\nu, T)}; \quad \text{“Lei de Kirchoff”} \quad (5.3.14)$$

Por definição, um *absorvedor perfeito* (corpo negro) dever ter $\alpha(\nu, T) = 1$. Então,

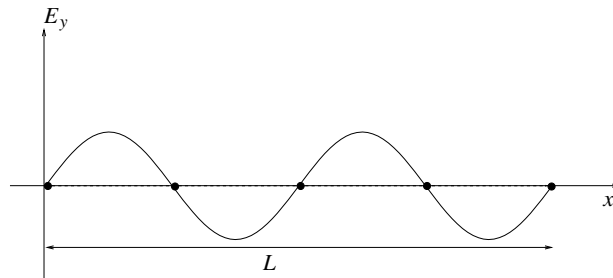
$$\boxed{\underbrace{e(\nu, T)}_{\text{fluxo emitido pelo corpo negro}} = \underbrace{\frac{1}{4}cu(\nu, T)}_{\text{fluxo de radiação}}}. \quad (5.3.15)$$

5.3.3 Tratamento estatístico da radiação térmica

- Cavidade cúbica de aresta L ¹¹.
- Onda estacionária¹² para o campo elétrico¹³

$$\left. \begin{aligned} E_y(x, t) &= E(t)\text{sen}(k_x x), \\ B_z(x, t) &= \frac{\mu_0 \epsilon_0}{k_x} \dot{E}(t)\text{cos}(k_x x), \end{aligned} \right\}; \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L}; \quad n_x = 1, 2, 3 \dots \quad (5.3.16)$$

A figura abaixo mostra o modo $n_x = 4$



¹¹Parte dos argumentos aqui apresentados foram baseados nas notas on-line do Prof. John McGreevy [<http://physics.ucsd.edu/~mcgreevy/s12/index.html>].

¹²Considere, por exemplo, a superposição de uma onda para a direita com uma onda para esquerda $\text{sen}(k_x x - \omega t) + \text{sen}(k_x x + \omega t) = 2\text{sen}(k_x x)\text{cos}(\omega t)$. Em geral, a equação de onda admite soluções do tipo $E(x, t) = E(t)\text{cos}(k_x x)$. Verifique isso por substituição direta na equação na equação de onda

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2} = 0.$$

¹³Usando a lei de Ampère-Maxwell na ausência de cargas:

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \dot{\vec{E}}; \quad \mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2.$$

(notação: $\dot{f}(t) \equiv \frac{\partial f(t)}{\partial t}$).

$$(\text{rot} \vec{B})_y = \left(\frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} B_z = \mu_0 \epsilon_0 \dot{E}_y.$$

$$B_z(x, t) = -\mu_0 \epsilon_0 \int \dot{E}_y(x, t) dx = -\mu_0 \epsilon_0 E(t) \int \text{sen}(k_x x) dx = \frac{\mu_0 \epsilon_0}{k_x} \dot{E}(t) \text{cos}(k_x x).$$

(constantes não fazem parte da solução ondulatória).

- Densidade de energia eletromagnética

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^2 \right) \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \left(E(t)^2 \text{sen}^2(k_x x) + \frac{\dot{E}(t)^2}{c^2 k_x} \text{cos}^2(k_x x) \right). \end{aligned} \quad (5.3.17)$$

Integrando em todo o volume da cavidade¹⁴,

$$H_{\text{um modo}} = \int_{\text{volume}} u = \frac{V \epsilon_0}{2} \left(\frac{\dot{E}(t)^2}{(c k_x)^2} + E(t)^2 \right). \quad (5.3.18)$$

A equação acima mostra que cada modo eletromagnético possui uma energia idêntica a de um oscilador harmônico simples. De fato, lembrando que a energia do oscilador é

$$H_{\text{oscilador}} = \frac{m}{2} \dot{x}(t)^2 + \frac{k}{2} x(t)^2 = \frac{k}{2} \left(\frac{m}{k} \dot{x}(t)^2 + x(t)^2 \right), \quad (5.3.19)$$

podemos tratar *cada modo* como sendo um oscilador de frequência natural $\omega = (k_x c)$ e usar o resultado obtido anteriormente para a estatística do oscilador quântico no ensemble canônico.

Observações importantes:

- Cada oscilador é caracterizado pelo número de onda

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z). \quad (5.3.20)$$

Não há uma localização espacial dos osciladores (como no caso de uma rede de osciladores harmônicos).

- Devido a linearidade das equações de Maxwell do eletromagnetismo uma solução geral pode ser obtida somando as soluções para cada modo

$$\vec{E} = \sum_k \vec{E}_k \quad (5.3.21)$$

Então a energia ...

$$H = \sum_k (\text{energia de cada modo}). \quad (5.3.22)$$

Portanto, a função de partição vai poder ser escrita como um produto de fatores, como ocorreu nos exemplos do gás ideal, paramagneto ideal e rede de osciladores desacoplados. Note que no presente caso, a fatorização da função de partição não decorre de uma aproximação, mas sim da linearidade das equações de Maxwell, que é uma propriedade fundamental da teoria do eletromagnetismo.

- As condições de contorno particulares que usamos aqui (campo nulo nas paredes) não afetam o resultado no limite termodinâmico....

Esboço do cálculo de $u(\nu, T)$

¹⁴Usando $\int_{\text{volume}} \text{cos}^2 = \int_{\text{volume}} \text{sen}^2 = V/2$.

(1) Contagem dos modos:

$$(\text{número de modos no intervalo } [\omega, \omega + d\omega]) = D(\omega)d\omega. \quad (5.3.23)$$

$D(\omega)$ é a *densidade de estados*.

(2) Cálculo da energia média $\langle \epsilon(\omega) \rangle$ de um modo de frequência ω , no equilíbrio.

(3) Por fim, podemos obter a energia total

$$E = \int \langle \epsilon(\omega) \rangle D(\omega) d\omega \quad (5.3.24)$$

e a densidade de energia no intervalo $[\omega, \omega + d\omega]$

$$u(\omega, T) = \underbrace{\langle \epsilon(\omega) \rangle D(\omega)}_{\text{energia nos modos com frequência } \omega} \frac{1}{V} \quad (5.3.25)$$

$$(\omega = 2\pi\nu).$$

- **Contagem dos modos**

$$\begin{aligned} N(k) &\equiv \text{número de modos com } |\vec{k}| \leq k \\ &= \underbrace{2}_{\text{polarizações}} \times \frac{\text{volume do octante da esfera de raio } k}{\text{volume de uma célula no espaço } \vec{k}} \end{aligned} \quad (5.3.26)$$

O número de polarizações pode ser entendido considerando que devemos levar em conta (para um mesmo modo) as polarizações (k_x, E_y, B_z) e $(k_x, E_z, -B_y)$... Então,

$$N(k) = 2 \frac{\frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi k^3}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} = \frac{1}{3} \frac{L^3 k^3}{\pi^2} \quad (5.3.27)$$

Usando

$$\omega^2 = c^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = c^2 k^2 \quad (5.3.28)$$

teremos

$$N(\omega) = \frac{1}{3} \frac{L^3 \omega^3}{c^3 \pi^2}. \quad (5.3.29)$$

Finalmente,

$$D(\omega) = \frac{d}{d\omega} N(\omega) = \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (5.3.30)$$

- **Energia em cada modo (cálculo clássico)**

Antes do surgimento da Mecânica Quântica, nós diríamos que

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = 2 \frac{1}{2} k_B T = k_B T (\text{equipartição clássica para o oscilador harmônico}) \quad (5.3.31)$$

(o fator 2 vem do número de termos quadráticos na energia de cada oscilador clássico). Então,

$$u(\omega, T) = \frac{D(\omega)\langle\epsilon(\omega)\rangle}{V} = \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T \frac{1}{L^3} = \frac{\omega^2 k_B T}{\pi^2 c^3} \quad (5.3.32)$$

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty. \quad (5.3.33)$$

Se limitarmos a integral até um valor ω_{max} , teremos

$$u(T) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega = \frac{k_B T}{3\pi^2 c^3} \omega_{max}^3. \quad (5.3.34)$$

Ou seja, as frequências altas (ultravioleta) contribuem com um resultado infinito para a integral. Isso ficou conhecido como a *catástrofe ultravioleta*.

- **Energia em cada modo (cálculo quântico)**

A energia de cada oscilador quântico de frequência ω (cada modo), é

$$\epsilon_n(\omega) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.3.35)$$

Já vimos anteriormente como calcular o valor médio da energia. Para um sistema qualquer, possuindo função de partição Z_1 , sabemos que

$$\langle\epsilon(\omega)\rangle = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial}{\partial\beta} Z_1. \quad (5.3.36)$$

No caso do oscilador quântico, Z_1 é dado pela equação (5.2.52).

Exercício: Use (5.3.36) e (5.2.52) para mostrar que

$$\langle\epsilon(\omega)\rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{energia de ponto zero}} \quad (5.3.37)$$

A energia de ponto zero (independente da temperatura) pode ser desconsiderada nos casos em que apenas estamos interessados em efeitos estritamente térmicos¹⁵.

Exercício: Mostre que no limite em que $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$, teremos $\langle\epsilon(\omega)\rangle \rightarrow k_B T + \frac{\hbar\omega}{2} = k_B T \left(1 + \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \approx k_B T$. Ou seja, a energia média coincide com o limite clássico.

Finalmente,

$$u(\omega, T) = \frac{D(\omega)\langle\epsilon(\omega)\rangle}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.3.38)$$

¹⁵A energia de ponto zero possui consequências físicas muito profundas e interessantes, especialmente no que se refere ao *problema da constante cosmológica*, quando as interações gravitacionais são levadas em conta.

Além disso, a energia de ponto zero desempenha um papel no chamado *efeito Casimir*. Esse efeito foi descoberto e estudado pelos físicos holandeses Hendrik B. G. Casimir e Dirk Polder em 1947.

I mentioned my results to Niels Bohr, during a walk. That is nice, he said, that is something new... and he mumbled something about zero-point energy. Hendrik Casimir

O tratamento adequado do efeito Casimir (atração entre placas paralelas no vácuo!) requer mais cuidado com as condições de contorno nas paredes da cavidade. A existência deste efeito, verificado experimentalmente, mostra que a energia de ponto zero é de fato um importante bonus do procedimento de quantização de campos.

que é a famosa distribuição de Planck para a radiação térmica.

Exercício: Mostre que, no limite $\hbar\omega \ll k_B T$ a distribuição de Planck se reduz ao caso clássico dado por (5.3.32).

Exercício: Mostre que, no limite $\hbar\omega \gg k_B T$ (região de altas frequências) a distribuição de Planck se assemelha à distribuição de Maxwell-Boltzmann para um “gás ideal” de fótons de energia $h\nu$.

Exercício: Determine a constante de Wien.

Exercício: Determine a constante de Stefan-Boltzmann.

- Fótons e outros quanta ...

A interpretação correta deste resultado requer a introdução do conceito físico de *fótons* como os quanta do campo eletromagnético. Temos assim um cenário onde a radiação térmica é composta de um *gás de fótons*. O número inteiro n na equação (5.3.35) representa o número de fótons de frequência ω , cada um possuindo energia $\hbar\omega$. Note que o “vácuo” possui energia não nula dada por $\hbar\omega/2$ (energia de ponto zero) para cada um dos infinitos modos de frequência ω . Esse tipo de infinito é tratado de maneira sistemática em Teoria Quântica de Campos. Note que, no contexto da radiação térmica, a energia infinita de ponto zero não introduz qualquer tipo de inconsistência, uma vez que não depende da temperatura.

O procedimento acima é um exemplo simples de *quantização de campos*, levando em conta efeitos de temperatura não nula. A teoria geral da Mecânica Quântica, quando aplicada a sistemas dinâmicos descritos por campos, leva naturalmente ao conceito de *partículas elementares* como os quanta associados aos diferentes campos. De maneira geral, quando as equações de campos são lineares, as partículas elementares surgem como níveis de energia de um oscilador quântico (n partículas correspondendo ao n -ésimo nível quântico do oscilador). Quando outros campos são levados em conta, temos a possibilidade de descrever interações entre diferentes partículas elementares. Por exemplo, na eletrodinâmica, o campo eletromagnético interage com o campo associado aos elétrons. Neste caso, a chamada Eletrodinâmica Quântica, descreve as interações entre fótons e elétrons.

O exemplo da radiação térmica ilustra a interessantíssima unificação de tres grandes áreas da conhecimento: a Relatividade (Eletromagnetismo e outros sistemas dinâmicos de campos relativísticos), a Mecânica Quântica e a Mecânica Estatística. Isso fica evidente na equação (5.3.38). De fato, as tres constantes características, a saber, c (relatividade), \hbar (teoria quântica) e k_B (mecânica estatística) estão presentes.

- Probabilidade de encontrar n fótons com energia $\hbar\omega$

$$\begin{aligned}
 p(n) &= \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\epsilon_n} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \\
 &= \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega/2}} e^{-\beta\hbar\omega/2} e^{-n\beta\hbar\omega} \\
 &= \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) e^{-n\beta\hbar\omega} \\
 &= (1 - b) b^n; \quad b \equiv e^{-\beta\hbar\omega}
 \end{aligned} \tag{5.3.39}$$

(usamos Z_1 como dado pela equação (5.2.52)). Podemos então calcular o *número médio* de

fótons de frequência ω .

$$\begin{aligned}
 \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} np(n) \\
 &= (1-b) \sum_{n=0}^{\infty} nb^n \\
 &= (1-b)b \frac{d}{db} \sum_{n=0}^{\infty} b^n \\
 &= (1-b)b \frac{d}{db} \frac{1}{1-b} \\
 &= (1-b)b \frac{1}{(1-b)^2} = \frac{b}{1-b} \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{b} - 1}
 \end{aligned} \tag{5.3.40}$$

Substituindo o valor de b , obtemos

$$\boxed{\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{5.3.41}$$

Essa é a famosa e importantíssima *distribuição de Bose-Einstein* para o número médio de fótons com energia $h\nu$, em equilíbrio térmico a temperatura T .

Exercício: Obtenha o número médio de fótons nos limites de altas e de baixas frequências. O que determina a escala de frequências?

Exercício: Calcule $\langle n^2 \rangle$ e $\sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$; mostre que

$$\frac{\sigma_n^2}{\langle n \rangle^2} = 1 + \frac{1}{\langle n \rangle} \tag{5.3.42}$$

- **Termodinâmica da radiação** A função de partição é o produto das infinitas Z_i de cada modo (oscilador quântico). Ou seja,

$$Z = \prod_{\text{todos os modos}} Z_i \tag{5.3.43}$$

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \sum_{\omega} \text{degenerescência}(\omega) \log Z(\omega) \tag{5.3.44}$$

$$\begin{aligned}
 F &= -k_B T \int_0^{\infty} D(\omega) \log Z(\omega) d\omega \\
 &= -\frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 \log \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] d\omega
 \end{aligned} \tag{5.3.45}$$

Desconsiderando o infinito de energia de ponto zero,

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 \log \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right] d\omega \\
 &= \frac{k_B T L^3}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty x^2 \log(1 - e^{-x}) dx}_{-\pi^4/45}
 \end{aligned} \tag{5.3.46}$$

$$F = -\frac{1}{45} \frac{\pi^2 k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4 V \tag{5.3.47}$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{45} \frac{\pi^2 k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4 \tag{5.3.48}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^3 V \tag{5.3.49}$$

$$U = F + TS = \frac{1}{15} \frac{\pi^2 k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4 V \tag{5.3.50}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \tag{5.3.51}$$