CONFERENCIA III

TEORÍA DE LA RADIACIÓ DE PLANCK

(8) (9) (11) (12)

A. Introducció de la hipòtesi dels quanta

1. Al parlar de *radiació* s'ha d'entendre la propagació d'energía radiada en qualsevol de les formes conegudes, calorífica, elèctrica o lluminosa. El fenomen de la radiació s'admet universalment que és de naturalesa electro-magnètica, de manera que les teoríes de la mateixa o han de ésser les admeses i usuals del Electromagnetisme o han de ésser teoríes noves que comprenen a aquelles en una o altre forma. En la teoría de Planck, que anem a estudiar, s'admet la teoría de Maxwell complementada per la nova hipòtesi dels *quanta* d'energía.

Segons el teorema de Kirchhoff, l'estudi de la radiació d'un còs qualsevol es pot reduir al de la del còs *negre* (*). Sabem també que la radiació que omple un recinte impermeable, suposada en un estat inicial qualsevol, acaba per arribar a un estat d'equilibri en que té tots els caràcters de la radiació corresponent al còs negre. Per aquest motiu és que, per a buscar la llei de la radiació, se suposa un recinte impermeable ple de radiació en *estat d'equilibri,* o sigui en *l'estat més probable.*

2. La llei de la radiació quedarà establerta quan coneixem la relació que lliga la densitat de l'energía corres-

(*) Vegi's per exemple, a més de la Bibliografía corresponent a la radiació, qualsevol tractat de Física o d'Óptica. Vg. els de Bouasse, Chwolson, Wood, etc.

ponent a les radiacions de freqüencia determinada amb aquesta i la temperatura. A això s'arriba establint una serie de relacions encadenades sobre les quals anem a donar una idea general.

a) Suposem un recinte impermeable ple de radiació en estat d'equilibri i en un punt qualsevol un reactiu d'aquesta, un electrón, per exemple. Sota l'acció del camp electro-magnètic de la radiació, l'electron oscilarà establintse un equilibri entre l'energía que emet i la que reb. Les oscilacions s'aniríen esmortint si el recinte no fos impermeable, però en la nostra hipòtesi el camp electro-magnètic de la radiació, reacciona sobre l'electrón forsant-lo a vibrar indefinidament. La teoría electro-magnètica de Maxwell ens permet determinar la densitat d'energía del camp per les freqüencies compresas entre ν i $\nu+d\nu$, la qual designarem per $u_\nu d\nu$. Per altra part podrem calcular l'energía mitjana U de l'electrón.

Las dues energíes estarán lligades per una relació de la forma

$$U=f(u_\nu)$$

b) Consideració previa.—Suposem un còs molt gran que irradia calor, p.e. un gran dipòsit ple d'aigua calenta. Evidentment que, en un instant donat, hem de suposar una certa entropia a aquest còs, la qual haurà d'augmentar a mida que va transformant-se cedint calor. Aquest còs suposantlo isolat, pert molta calor sense variar apenas la temperatura, ja que'l suposem molt gran, i l'entropia, en lloc d'augmentar, disminuirá. Això ens diu que hem d'atribuir entropia a la radiació que'l còs emet a fi que la suma pugui ésser més gran que l'entropia primitiva del còs.

Considerem ara un recinte impermeable ple solament de radiació en l'estat de la del còs negre. Aquesta radiació que omple el recinte tindrà una energía total u constant i una certa entropia s que haurà de ser màxima per correspondre al estat més probable. D'aquesta condició deduirem una relació entre s_ν i u_ν, suposant que $s_\nu d\nu$ representa l'entropia de les radiacions de freqüencia compresa entre ν i $\nu + d\nu$.

S'introduirà la noció de *temperatura* definida per

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T} \quad (*)$$

c) Tornem a considerar el sistema radiació i electrón vibrant en equilibri en el que l'electrón tindrà també certa entropia S. Suposant l'estat de radiació del còs negre, l'entropia total haurà de ser màxima, i deduirem així una relació entre l'entropia S del electrón i la $s_\nu d\nu$ de la radiació

$$S = \psi(s_\nu)$$

d) Hipòtesi de Planck. — Aquest físic eminent suposa que *l'energía de l'electrón no varía d'una manera continua sinó que ho fa per quantitats finites anomenades quanta i que depenen únicament de la freqüencia propia de l'electrón.* Així, doncs, en un instant donat, *l'energía del ressonador és un múltiple enter del quanta corresponent a ell.* Feta aquesta hipòtesi considerem un nombre molt gran d'electrons de la mateixa freqüencia i distribuim entre ells, segons les lleis de l'atzar, l'energía total que'ls correspòn, suposant-la constituida per quanta. Així trobarem una relació entre l'entropia de tots els electrons i la seva energía total; després fácilment obtindrem la relació que lliga l'energía mitjana d'un electrón amb la seva entropia. D'aquesta manera haurem obtingut quatre equacions en-

(*) Vegi's que es la definició que varem donar en el cas d'un gas monoatòmic.

tre les quantitats U, u_ν, s_ν, S i T; podrem expressar doncs, cada una d'elles en funció de T, i per tant, u_ν en funció de T que és ço que'ns proposem.

B. Desenrotllament de la teoría (*)

1. Detallem ara la manera d'establir cada una de les relacions anteriors.

a) Suposem l'electrón situat a l'origen de coordenades i vibrant segons la direcció de l'eix de les x. Les forces que actuaràn sobre d'ell seràn una de naturalesa elàstica, altre serà l'esmortiment i per fí l'acció elèctrica del camp electro-magnètic de la radiació. Suposant

m = massa de l'electrón
e = càrrega elèctrica de íd. (unitats electroestàtiques)
ν_o = freqüencia propia de id.
ν = » de l'acció del camp
ρ = coeficient d'esmortiment
$2\pi\nu_o = n_o$ i $2\pi\nu = n$

aquestes forces seràn respectivament

$$-mn_o^2x, \quad -2\rho m\frac{dx}{dt} \quad \text{i} \quad -eae^{int} \quad (**)$$

i l'equació diferencial del moviment de l'electrón serà

$$\frac{d^2x}{dt^2}+2\rho\frac{dx}{dt}+n_o^2x=-\frac{ea}{m}e^{int}$$

Mitjançant el teorema de Pointing, es pot calcular ρ que val $\rho=\frac{e^2n_o^2}{3mc^3}$ representant c la velocitat de la llum.

(*) Vegi's Sommerfeld: *Taschenbuch für Mathematiker und Physiker*, Leipzig, 1913.

(**) La e de e^{int} és la base dels logaritmes neperians i la i és $\sqrt{-1}$.

Integrem l'equació anterior. Una solució particular és, evidentment, $x = be^{int}$ essent $b = -\frac{ea}{m}\frac{1}{n_0^2 - n^2 + 2in\rho}$.

La solució general de l'equació incompleta

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\rho\frac{dx}{dt} + n_0^2 x = 0$$

és

$$x = e^{-\rho t}(\mathrm{A}\cos n_0 t + \mathrm{B}\,\mathrm{sen}\, n_0 t)$$

i per tant la solució general será

$$x = e^{-\rho t}(\mathrm{A}\cos n_0 t + \mathrm{B}\,\mathrm{sen}\, n_0 t) + be^{int}.$$

Podem suposar que'l temps que fa que vibra l'electrón és suficient gran perquè el primer terme (que correspòn a un moviment periòdic amb esmortiment) sigui despreciable, i ens queda

$$x = be^{int}.$$

Mes la b es pot escriure així

$$b = -\frac{ea}{m}\frac{n_0^2 - n^2 - 2in\rho}{(n_0^2 - n^2)^2 + (2n\rho)^2}$$

i suposant

$$\mathfrak{N} = (n_0^2 - n^2)^2 + (2n\rho)^2 \quad \text{i} \quad tg\alpha = \frac{2n\rho}{n_0^2 - n^2}$$

resulta

$$x = \frac{e}{m}\frac{ae^{i(nt-\alpha)}}{\mathfrak{N}} \;;$$

o bé, prescindint de la part imaginaria,

$$x = -\frac{ea}{m\mathfrak{N}}\cos(nt - \alpha)$$

equació definitiva del moviment de l'electrón.

Les energíes cinètica i potencial d'aquest moviment, seràn, respectivament

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \quad \text{i} \quad \frac{m}{2}(n_o x)^2$$

L'energía total en un instant donat, serà, doncs

$$\frac{e^2}{2m}\frac{a^2n^2}{\mathfrak{N}}\operatorname{sen}^2(nt-\alpha)+\frac{e^2}{2m}\frac{a^2n_o^2}{\mathfrak{N}^2}\cos^2(nt-\alpha)$$

i l'energía mitjana

$$\frac{e^2}{2m}\frac{a^2n^2}{\mathfrak{N}^2}\cdot\frac{n}{2\pi}\int_o^{\frac{2\pi}{n}}\operatorname{sen}^2(nt-\alpha)\,dt+\frac{e^2}{2m}\frac{a^2n_o^2}{\mathfrak{N}^2}\cdot\frac{n}{2\pi}\int_o^{\frac{2\pi}{n}}\cos^2(nt-\alpha)\,dt=$$

$$=\frac{e^2}{4m}\frac{a^2}{\mathfrak{N}^2}(n^2+n_o^2).$$

Això serà l'energía mitjana de l'electrón baix l'acció solament de les radiacions de freqüencia ν. Mes com que la radiació que omple el recinte és complexe, les diferentes radiacions contribuirán a l'energía de l'electrón amb la seva amplitut i freqüencia.

Fent $a^2 = a_\nu^2 d\nu$ = suma de quadrats de les amplituts de les vibracions de freqüencia compresa entre ν i $\nu + d\nu$, sustituint i integrant per a totes les freqüencies tindrem:

$$\text{Energía mitjana de l'electrón}=\overline{U}=\frac{e^2}{4m}\int_o^{\infty}\frac{a_\nu^2}{\mathfrak{N}^2}(n^2+n_o^2)\,d\nu.$$

Designant per $\overline{a_\nu^2}$ un valor mitjà de a^2_ν en que ν és molt poc diferent de ν_o, tindrem

$$\overline{U}=\frac{e^2}{4m}\overline{a_\nu^2}\int_o^{\infty}\frac{n^2+n_o^2}{\mathfrak{N}^2}\,d\nu.$$

d'on (*)

$$\overline{\text{U}} = \frac{e^2 \overline{a_\nu^2}}{16 m \rho}$$

Designem, segons s'ha dit, per $u_\nu d\nu$, la densitat d'energía de la radiació per a les freqüencies compreses entre ν i $\nu + d\nu$ i calculemla ab ajuda de la teoría electro-magnètica de Maxwell. Tenint en compte que el camp de la radiació és isòtrop, els quadrats dels valors eficaços de les tres components elèctriques o magnètiques valdràn $\frac{a_\nu^2 d\nu}{2}$ i tindrem

$$u_\nu d\nu = \frac{1}{8\pi} . 6 \frac{a_\nu^2 d\nu}{2} = \frac{3}{8\pi} a_\nu^2 d\nu$$

o bé

$$u_\nu = \frac{3}{8\pi} a_\nu^2$$

Dels valors de $\overline{\text{U}}$ i u_ν deduim, tenint en compte la expressió de ρ,

$$\text{U} = \frac{c^3}{8\pi\nu_0^2} u_\nu .$$

que és una de les relacions que buscàvem.

b) Suposem que el recinte ple tan sols de radiació té un volum V. Donat que és impermeable per a la radiació, la seva energía total u és invariable i vindrà expressada per

$$u = \text{V} \int_0^\infty u_\nu d\nu .$$

(*) Vegi's la nota al final de la Conferencia.

A la vegada l'entropia s de tota la radiació serà evidentment igual a la suma d'entropias de les radiacions de diferent freqüencia i podrem escriure

$$s = V \int_0^\infty s_\nu d\nu$$

representant $s_\nu d\nu$ l'entropia de la unitat de volum de les radiacions de freqüencia compresa entre ν i $\nu + d\nu$.

Estant la radiació en l'estat més probable, la seva entropia haurà de ser màxima a igualtat d'energía total

Expressem això i tindrem

$$\delta s = 0 \text{ ó bé } \int_0^\infty \delta s_\nu d\nu = 0 \quad \text{i també} \int_0^\infty \frac{\delta s_\nu}{\delta u_\nu} \delta u_\nu d\nu = 0$$

amb la condició $\int_0^\infty \delta u \, d\nu = 0$

Multipliquem aquesta per un factor indeterminat $-\frac{1}{T}$ i sumem les dugues igualtats; resulta

$$\int \left(\frac{\delta s_\nu}{\delta u_\nu} - \frac{1}{T} \right) \delta u_\nu d\nu = 0$$

I, com aquesta té que ésser cero, cualsevol que sigui δu_ν,

$$\frac{\delta s_\nu}{\delta u_\nu} = \frac{1}{T}$$

Per a veure la significació física de $\frac{1}{T}$, donem a tota la radiació una certa quantitat de calor; augmentarà la seva energía i variarà l'entropia i tindrem

$$ds = V \int \frac{\delta s_\nu}{\delta u_\nu} du_\nu d\nu = \frac{1}{T} d \left[V \int u_\nu d\nu \right]$$

d'on

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T}$$

Es a dir que entre les variacions de l'entropia i energía de tota la radiació hi ha la mateixa relació que entre les corresponents a radiacions de freqüencia compresa entre ν i $\nu + d\nu$. Vol dir que la T quant la radiació és en l'estat corresponent al còs negre, és una constant per a totes les freqüencies; en direm temperatura de la radiació i la suposarem definida per la relació anterior.

c) Considerem el recinte ple de radiació i l'electrón vibrant.

L'entropia total serà la suma de les entropies de la radiació s i de l'electrón S, és a dir que

$$\text{Entropia total} = S + s \qquad \text{essent } s = V\int_0^\infty s_\nu d\nu.$$

L'energía total, que serà constant, serà també la suma d'energíes U de l'electrón i u de la radiació, o sigui

$$\text{Energía total} = U + u \qquad \text{essent } u = V\int_0^\infty u_\nu d\nu.$$

Suposant electrón i radiació en equilibri, l'entropia total haurà de ésser màxima. Tindrem, doncs,

$$\delta S + V\int \delta s_\nu d\nu = 0 \qquad \text{amb la condició} \qquad \delta U + V\int \delta u_\nu d\nu = 0.$$

Practicament, sols tindràn influencia sobre l'electrón les radiacions de freqüencia molt pròxima a la seva.

Segons això, les integrals anteriors podràn reduirse a un sol element i tindrem

$$\delta S + V\delta s_\nu d\nu = 0, \qquad \delta U + V\delta u_\nu d\nu = 0$$

d'on

$$\frac{\delta S}{\delta U}=\frac{\delta s_\nu}{\delta u_\nu}=\frac{1}{T}$$

la qual cosa ens diu que la temperatura de l'electrón és la mateixa que la de la radiació. També resulta

$$\frac{\delta S}{\delta s_\nu}=\frac{\delta U}{\delta u_\nu}$$

o sigui que entre S i s_ν hi ha la mateixa relació que entre U i u_ν.

d) Tenim electrón i radiació amb equilibri i anem a buscar una relació entre l'entropia i l'energía d'aquell.

Aquí es aon s'introdueix la noció dels quanta.

Anem a calcular l'energía mitjana d'un ressonador. Per això, suposem sa vibració influenciada per la serie de les radiacions monocromàtiques. En diversos moments tindrà diferents valors que suposarem que obeeixen a les lleis de l'atzar. Si dintre d'un temps molt gran, prenem la mitjana de tots aquests valors, tindrem l'energía mitjana que's demana. Mes arribar a efectuar aquest càlcul sembla difícil. El suposarem equivalent a aquest altre. En lloc d'un ressonador, imaginem un gran nombre de ressonadors iguals. L'energía corresponent a cada un d'ells, suposarem que representa l'energía d'aquell antic ressonador únic *en un determinat moment*. Es a dir, les energíes sucessives d'aquell ressonador únic seràn energíes simultanies en un gran nombre de ressonadors. Distribuirem entre aquests una determinada energía segons la llei de l'atzar, buscarem la distribució més probable i en calcularem la mitjana.

Considerem, doncs, un nombre molt gran N de ressonadors de la mateixa freqüencia ***i distribuim l'energía*** U ***entre ells segons les lleis de l'atzar, suposant l'energía de naturalesa discreta,*** es a dir formada per parts indivisibles ε que són els quanta de Planck.

Suposem que hi hagi

N_0 electrons als que correspongui una cantitat d'energía . 0ε
N_1 . . . . 1ε
N_2 . . . . 2ε
. . . .
N_n . . . . $n\varepsilon$

Repetint aquí el raonament fet pel cas dels gasos mono-atòmics, la probabilitat d'aquesta distribució resulta ésser

$$W=\frac{N!}{N_0!\,N_1!\ldots N_n!\ldots}$$

i l'entropia

$$S_N=Kl.W$$

verificant-se

$$\Sigma N_n=N \quad \text{i} \quad U_N=\Sigma N_n n\varepsilon$$

Aplicant la fórmula de Stirling i simplificant, com en el cas del gas monoatòmic, s'obté

$$S_N=K(Nl.N-\Sigma N_n l.N_n)$$

Com que's tracta de la distribució més probable, S_N ha de ésser màxima i per tant, s'ha de verificar

$$\delta l.W=-\Sigma(\delta N_n l.N_n+\delta N_n)=-\Sigma(l.N_n+1)\delta N_n=0$$

amb les condicions

$$\Sigma\delta N_n=0 \quad \text{i} \quad \Sigma\delta N_n n\varepsilon=0$$

Multiplicant aquestes dugues igualtats últimes respectivament per λ i μ, i sumant, resulta com a condició de màxim de S

$$-(1+l.N_n)+\lambda+\mu n\varepsilon=0$$

d'on

$$N_n=e^{\lambda-1}e^{\mu n\varepsilon}$$

Substituint a el valor de S_N resulta

$$S_N=KNl.N-K(\lambda-1)N-K\mu U_N$$

D'aquí deduim

$$\frac{dS_N}{dU_N}=-K\mu$$

i segons l'apartat *c*, tenim

$$-K\mu=\frac{1}{T}.$$

Per altra part, de $N=\Sigma N_n$ es dedueix

$$N=e^{\lambda-1}\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}$$

d'on

$$\lambda-1=l.N-l.\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}$$

Tenim, doncs, determinades les constants μ i λ i substituintles al valor de S_N resulta:

$$S_N=KNl.\sum_{0}^{\infty} e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}+\frac{U_N}{T}.$$

$\frac{S_N}{N}$ i $\frac{U_N}{N}$ representaràn, respectivament, l'entropia i energía mitjanes d'un electrón, de manera que tindrem, definitivament,

$$S=Kl.\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}+\frac{U}{T}$$

Amb aquesta relació queden trobades les quatre relacions fonamentals.

El valor de U_N serà

$$U_N = e^{\lambda-1}\Sigma n\varepsilon e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}$$

o bé

$$U_N = N\frac{\Sigma n\varepsilon e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}}{\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}}$$

d'on

$$U = \frac{\Sigma n\varepsilon e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}}{\Sigma e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1} \qquad (*)$$

I segons el valor de U deduit en l'apartat *a*,

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

i aquesta és la llei que's buscava.

La K és la constant de probabilitat, la mateixa dels gasos monoatòmics i que val $\frac{R}{N}$ essent R la constant dels gasos i N la constant d'Avogadro. Respecte a la ε, la llei de Wien que expressa que el màxim de intensitat correspòn a una freqüencia ν i temperatura T, tals que $\frac{T}{\nu}$ = constant, exigeix que

$$K = h\nu$$

(*) L'anomenat principi de equirepartició, segons el qual a cada grau de llibertat correspòn l'energía KT, haguera conduit a U=NKT. Però la llei de radiació que d'això es dedueix no ve confirmada per la experimentació ni dóna un valor finit per a les radiacions de indefinidament petita llargada de ona. Per tant, el principi de equirepartició no es verifica. Aqueix és el gran mèrit de Planck d'haver portat a demostrar la necessitat de modificar aquell principi. Vegi's (4) (6).

de manera que la llei definitiva de la radiació vindrà donada per

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

La constant h s'anomena constant de Planck i la experimentació dóna

$$h = 6'55 \times 10^{-27} \text{ ergs-segon.}$$

2. La teoría que hem exposat és conforme amb els resultats experimentals. Es també la única teoría coneguda per la que succeeix això. No obstant, greus objeccions s'oposen a la hipòtesi de la variació discontinua de l'energía. En efecte, es comprèn difícilment com un oscil·lador, sota l'acció continua de la radiació, absorbeix energía per quantitats finites. Per eliminar aquesta dificultat, el mateix Planck ha modificat la teoría anterior suposant l'absorció d'energía per un electrón com un procés continu, de manera que la seva energía no és necessariament un múltiple enter del quanta corresponent; en canvi, l'emisió sí que's fa per quantitats finites o quantes. La llei de radiació a què condueix aquesta nova hipòtesi és la mateixa que hem trobat abans.

NOTA

Càlcul de $U = \frac{e^2 \overline{a\nu}^2}{4m} \int_o^\infty \frac{n^2+n_o^2}{\mathfrak{N}^2} d\nu.$

$$\int_o^\infty \frac{n^2+n_o^2}{\mathfrak{N}^2} d\nu = \int_o^\infty \frac{n^2+n_o^2}{(n_o^2-n^2)^2+(2n\rho)^2} d\nu = \int_o^\infty \frac{\frac{n^2+n_o^2}{(n_o^2-n^2)^2}}{1+\left(\frac{2n\rho}{n_o^2-n^2}\right)^2} d\nu.$$

Recordant que $\frac{2n\rho}{n_o^2-n^2} = \operatorname{tg}\alpha$, tenim $\frac{1}{1+\left(\frac{2n\rho}{n_o^2-n^2}\right)^2} = \cos^2\alpha$,

i $$\frac{d\alpha}{\cos^2\alpha} = \frac{2\rho\,[n_o^2-n^2+2n^2]}{(n_o^2-n^2)} 2\pi d\nu = 4\pi\rho \frac{n_o^2+n^2}{(n_o^2-n^2)^2} d\nu.$$

Resulta, doncs, $\int_o^\infty \frac{n^2+n_o^2}{\mathfrak{N}^2} d\nu = \frac{1}{4\pi\rho} \int_o^\pi d\alpha = \frac{1}{4\rho}$

d'on $$U = \frac{e^2 a \nu^2}{16 m\rho}.$$