

## Cos negre

Un cos negre és un objecte que pot absorbir i emetre radiació de la mateixa manera per a qualsevol freqüència. Una caixa de no importa quin material però fofa i amb una petita obertura, per on enregistrar la radiació que s'emet a una determinada temperatura i per a una determinada freqüència, és un cos negre (per a mesurar una determinada freqüència fem passar el feix de llum que surt de la caixa a través d'un prisma i mesurem la intensitat en un determinat angle). L'observació que la densitat de radiació enregistrada és independent del material amb què fem el "cos negre" i únicament depenia de la temperatura<sup>1</sup> va fer pensar que l'estudi d'aquesta radiació donaria lloc a lleis generals no lligades a cap material concret.

El primer intent d'interpretar la fórmula de la densitat de radiació del cos negre es deu a Lord Rayleigh. Aquest es va adonar que dins d'una caixa en equilibri tèrmic (en aquestes condicions s'enregistra l'espectre) sols hi podien haver ones estacionàries i que per a unes dimensions de la caixa donades no totes les freqüències poden interferir constructivament per generar ones estacionàries.

Podem determinar quines freqüències donen lloc a ones estacionàries en una caixa cúbica de costat  $L$  i el nombre d'aquestes que hi ha en el rang de freqüències entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ . Açò ve desenvolupant a l'Apèndix 1, on podeu veure que el nombre d'ones amb freqüències entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  per unitat de volum (degeneració) ve donat per:

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (1)$$

Lord Rayleigh va considerar el principi clàssic d'equipartició i assignà una energia  $kT$  a cada ona present. Aleshores l'energia en la unitat de volum per a una freqüència  $\nu$ ,  $dw_\nu$ , queda simplement  $dw_\nu = 8\pi\nu^2 kT/c^3 d\nu$ , i la densitat de radiació,  $u_\nu = dw_\nu/d\nu$ , que en resulta és:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (2)$$

Aquesta fórmula interpreta correctament les dades experimentals en el rang de baixes freqüències però prediu un creixement continuat de la densitat en créixer la freqüència, cosa que discrepa enormement del que s'observa experimentalment.

El principi d'equipartició deriva del tractament estadístic de grans col·lectivitats i ens proporciona, a una temperatura determinada, el valor mitjà de l'energia. En el cas considerat, el valor mitjà de l'energia dels oscil·ladors de freqüència  $\nu$  que constitueixen la radiació electromagnètica.

---

<sup>1</sup>Amb l'objectiu d'entendre per què la densitat de radiació únicament és funció de la temperatura comencem definint densitat d'energia espectral  $u_\nu = du/d\nu$  com la densitat d'energia amb una freqüència  $\nu$ . Tot seguit considerem que unim dos recintes A i B, inicialment amb la mateixa temperatura, mitjançant un conducte en el qual hi ha un filtre que sols permet el trànsit de radiació amb freqüència  $\nu$ . Imaginem que malgrat el fet que  $T_A = T_B$  les densitats d'energia espectral no siguin iguals (per exemple que  $u_\nu^A > u_\nu^B$ ). Si açò és cert, es produirà un flux de radiació des d'A fins a B i, en conseqüència, la temperatura del recinte A baixarà mentre que la temperatura del recinte B pujarà. Ara bé, la divergència de temperatures entre dos cossos en contacte tèrmic està prohibida pel principi zero de la Termodinàmica. Aleshores hem de concloure que  $u_\nu^A = u_\nu^B$ . En altres paraules, que la densitat d'energia espectral és independent de les característiques del recinte i sols depèn de la temperatura:  $u_\nu = u_\nu(\nu, T)$ .

Planck es va adonar que si permetem que totes les energies siguin possibles, aquest valor mitjà és aquell que precisament ens diu el principi d'equipartició:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon \, dn_{\epsilon}}{\int_0^{\infty} dn_{\epsilon}} = kT \quad (3)$$

i que, aleshores, inexorablement obtenim una fórmula incorrecta, excepte en la regió de baixes freqüències<sup>2</sup>. Aleshores va provar a veure quina fórmula obtenia si en lloc de permetre que l'energia fos qualsevol nombre real positiu, aquesta fos qualsevol nombre natural positiu. Cal adonar-se però que mentre que permetre que l'energia siga qualsevol nombre real no presenta cap problema d'unitats, sí que el presenta si sols permetem els nombres naturals (en quines unitats d'energia  $\epsilon = 0, 1, 2, 3, \dots$ ?). Podem evitar aquest problema d'unitats si escrivim  $\epsilon = a n$  on  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  i  $a$  és una constant amb dimensions d'energia. Amb aquesta fórmula, proporcional als nombres naturals, obtenim un valor mitjà per a l'energia,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_0^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon/kT}}{\sum_0^{\infty} e^{-\epsilon/kT}} = \frac{\sum_0^{\infty} a n x^n}{\sum_0^{\infty} x^n} = a x \frac{\sum_0^{\infty} n x^{n-1}}{\sum_0^{\infty} x^n}, \quad (4)$$

on  $x = e^{-a/kT}$ .

Efectuant la divisió  $1/(1-x)$  comprovem que  $1/(1-x) = \sum_0^{\infty} x^n$ . A més a més, si ens adonem que el numerador en Eq. (4) és la derivada del denominador, concloem que:

$$\bar{\epsilon} = a x \frac{(1/(1-x))'}{1/(1-x)} = a \frac{x}{1-x} = a \frac{1}{1/x - 1} = a(x^{-1} - 1)^{-1} = a(e^{a/kT} - 1)^{-1} \quad (5)$$

Aleshores tenim que:

$$u_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} a(e^{a/kT} - 1)^{-1} \quad (6)$$

Aquesta fórmula permet un ajust perfecte als resultats experimentals en tot el rang de freqüències si fem que  $a$  siga proporcional a la freqüència:  $a = h\nu$ . La constant de proporcionalitat  $h$  té dimensions i serà un paràmetre a ajustar. Podem constatar que no importa ni quines freqüències ni quines temperatures considerem, aquest valor  $h$  sempre surt el mateix, convertint-se així en una constant universal.

<sup>2</sup>Cal fer un aclariment. Si calculem el valor mitjà de l'energia en un recinte tridimensional, per al qual hem determinat la degeneració  $dn_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ , obtenim:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon dn_{\epsilon}}{\int_0^{\infty} dn_{\epsilon}} = h \frac{(8\pi N)/(c^3 f) \int_0^{\infty} \nu^3 e^{-h\nu/kT} d\nu}{(8\pi N)/(c^3 f) \int_0^{\infty} \nu^2 e^{-h\nu/kT} d\nu} = 3kT.$$

Aquest resultat, 3 vegades  $kT$ , representa l'energia mitjana d'un oscil·lador tridimensional. L'energia mitjana d'un oscil·lador monodimensional, on no hi ha degeneració, seria:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon dn_{\epsilon}}{\int_0^{\infty} dn_{\epsilon}} = h \frac{N/f \int_0^{\infty} \nu e^{-h\nu/kT} d\nu}{N/f \int_0^{\infty} e^{-h\nu/kT} d\nu} = kT.$$

Cal distingir entre  $dn_{\epsilon} = \frac{N}{f} g_{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$ , nombre d'oscil·ladors (o d'ones) que, a una temperatura  $T$ , poblen un nivell energètic  $\epsilon$  (entre  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$ ) i la degeneració  $dn_{\nu} = g_{\nu} d\nu = 8\pi\nu^2/c^3 d\nu$  o nombre d'ones que tenen una mateixa energia  $\epsilon$  (entre  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$ ). Aleshores, cal NO caure en el parany de pensar que, atès que  $\epsilon = h\nu$ , aleshores,  $dn_{\epsilon} = h dn_{\nu}$  !!!

Cal dir que la demostració anterior, tal com va escriure el mateix Planck en una carta a Robert Williams, no va convèncer ni al propi autor, en el sentit de ser una veritable explicació teòrica. Citant les seues pròpies paraules: *el que vaig fer fou un acte de desesperació. Tenia la fórmula que explicava l'equilibri radiació-matèria i sabia que la física clàssica no en podia donar una explicació.... l'assumpció de valors discrets  $\epsilon = nh\nu$  per a l'energia fou una suposició purament formal, en la qual, en realitat, no hi vaig pensar massa.*

## Fórmula de Wien

Amb anterioritat a Plank i posterior a Raileigh va aparèixer una altra fórmula per a la densitat de radiació del cos negre, la fórmula de Wien, que era complementària a la de Raileigh: a baixes freqüències, on la fórmula de Raileigh, basada en el principi d'equipartició, donava bons resultats, la de Wien, tot i ser qualitativament correcta, presentava desviacions significatives dels valors experimentals. A altes freqüències, on la fórmula de Raileigh fallava estrepitosament, la de Wien reproduïa amb molta exactitud l'experimentació.

Wien va derivar la seua fórmula a partir de raonaments termodinàmics, certament no completament convincents. No seguirem ací la seua derivació. Però creiem instructiu obtenir-la des de l'òptica del coneixement actual, amb l'objecte d'identificar amb nitidesa l'origen del seu encert i desencert. Amb aquesta finalitat presentem tot seguit el model de gas de fotons en el qual descrivim mecanoquànticament la radiació electromagnètica.

## Model de gas de fotons

El concepte mecanoquàntic de fotó s'origina en la quantificació de la radiació electromagnètica, on el nombre  $n$  de fotons d'una determinada freqüència  $\nu$  representa a la vegada el nivell d'excitació del mode normal de la radiació amb freqüència  $\nu$ . Si assumim que l'energia de l'estat fonamental és zero (açò ho fem per evitar divergències en l'energia quan sumem sobre totes les freqüències), l'energia de l' $n$ -èssim estat excitat del mode normal de freqüència  $\nu$  és  $E = nh\nu$ , que a la vegada pot ser descrit com que hi ha  $n$  fotons iguals d'energia individual  $h\nu$ .

Aleshores, en un gas de fotons no hi ha interaccions, fins i tot no hi ha col·lisions que permeten intercanviar energia a les individualitats del sistema i assolir l'estat més probable, i.e., l'equilibri tèrmic. Com pot aquest gas assolir aquest equilibri? Imaginem un gas de fotons que no estiga en equilibri tèrmic amb les parets del flascó que el conté. Aleshores, el nombre i freqüència dels fotons que emet la paret del flascó serà diferent del nombre i freqüència dels fotons que absorbeix. Aquest mecanisme permetrà evolucionar conjuntament el gas de fotons i la paret fins a assolir-se l'equilibri tèrmic. En altres paraules, podem considerar el gas de fotons com una col·lecció d'individualitats que poden assolir la distribució més probable, i.e. l'equilibri tèrmic, mitjançant un mecanisme d'intercanvi fotònic amb les parets del flascó que el conté. És a dir, únicament hi ha col·lisions amb la paret del flascó. Aquestes col·lisions generen una pressió sobre les esmentades parets (pressió de la radiació) que podem estimar en base al model simple de la Teoria Cinètica

de Gasos: un fotó que rebotja elàsticament de la paret segons un angle  $\theta$  varia la seua quantitat de moviment en  $2p \cos \theta$ , aleshores la pressió,  $P = dF/dSdt$ , serà:

$$P = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} dn_p \sin \theta d\theta d\phi c \cos \theta 2 p \cos \theta = \frac{n}{4\pi} 2 \bar{p} c \frac{1}{3} 2\pi = \frac{1}{3} n\bar{\epsilon}. \quad (7)$$

Aleshores  $PV = \frac{1}{3}N\bar{\epsilon} = U/3$ , o, el que és el mateix,  $P = u/3$ , amb  $u = U/V$  (densitat d'energia). Si comparem aquesta equació amb la de Bernoulli,  $PV = \frac{2}{3}N\bar{E}_c$ , trobem una primera diferència (el factor 2) entre un gas de molècules i un gas de fotons. Una altra diferència deriva del fet que la densitat de radiació sols és funció de la temperatura ( $u = aT^4$ , llei de Stefan-Boltzman<sup>3</sup>). Aleshores,  $3P = aT^4$ , equació on no apareix el volum, que substitueix l'equació  $PV = nRT$  dels gasos ideals i que permet afirmar que en un gas de fotons, en fixar la temperatura queda determinada la pressió i l'energia per unitat de volum.

En resum, el gas de fotons és un sistema de partícules independents que en lloc de tenir els xocs entre partícules com a mecanisme que li permet assolir l'equilibri, té l'absorció i emissió de fotons per part de la paret del flascó que el conté. Açò comporta que el nombre de fotons NO és una constant (de fet, cal que varie aquest nombre per a poder permetre la redistribució de freqüències que suposa l'assoliment de l'equilibri). Aleshores, la lligadura  $N = \sum N_i$  no haurà de ser imposada en el càlcul de la distribució més probable.

### Càlcul de la distribució més probable del gas de fotons clàssics

Per gas de fotons clàssic entenem el model anterior descrit per l'estadística de Maxwell-Boltzman corregida:

$$\Omega = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (8)$$

Calculem el màxim del seu logaritme per al gas de fotons. Ja hem comentat que no podem aplicar la lligadura que  $N = \sum N_i$  siga constant, però podem fixar l'energia. En efecte, podem considerar que el gas de fotons està envoltat per una paret molt prima amb una capacitat calorífica rebutjable, de manera que l'energia de les parets siga rebutjable enfront de l'energia de la radiació. Cosa que no lleva que l'absorció i emissió de les parets siga el mecanisme que permeta assolir l'equilibri tèrmic mitjançant una redistribució de fotons entre les distintes freqüències. En altres paraules, no podem fixar el nombre de fotons perquè cal que siga variable per poder assolir l'equilibri tèrmic tot i que sí que podem fixar l'energia. Procedim al càlcul:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} \right) - \beta \left( \frac{\partial \sum N_i \epsilon_i}{\partial N_j} \right) = 0 \quad (9)$$

<sup>3</sup>Podem derivar la llei de Stefan-Boltzman a partir de que  $u = \int_0^\infty u_\nu d\nu$  ha de ser únicament funció de la temperatura, atès que  $u_\nu = u_\nu(\nu, T)$ . Aleshores, des de  $PV = U/3$ ,  $U = uV$  i l'identitat termodinàmica  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$  concloem que  $u = T \frac{1}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3}$ , d'on  $u = aT^4$ , on  $a$  és la constant determinada d'integració.

L'igualtat termodinàmica utilitzada deriva del primer principi  $dU = TdS - PdV$ , on substituïm l'entropia en funció de la temperatura i el volum i, posteriorment, fem ús de la relació de Maxwell  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ .

$$\ln g_j - \ln N_j - \beta \varepsilon_j = 0 \quad (10)$$

$$N_j = g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (11)$$

on l'energia  $\varepsilon_j$  dels fotons és, en realitat, contínua:  $\varepsilon = h\nu$  i la degeneració  $g_j$ , que representa el nombre d'ones (o fotons) amb una mateixa energia (entre  $\varepsilon$  i  $\varepsilon + d\varepsilon$ ) l'hem calculada a l'Apèndix 1, on en lloc de  $g_j$  (notació adient per a energies discretes), escriuem  $dN_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 V d\nu$ .

La primera conseqüència d'aquesta fórmula és que:  $N = \sum N_i = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = f$ , i.e., el nombre de fotons coincideix amb la funció de partició i, en conseqüència, és funció de la temperatura. Algunes propietats termodinàmiques d'aquest model vénen desenvolupades a l'Apèndix 2.

D'acord amb el model desenvolupat, el nombre de fotons que, a una temperatura  $T$ , presenten (i.e., poblen) una freqüència  $\nu$  és:

$$g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \Rightarrow \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 V e^{-h\nu/kT} d\nu \quad (12)$$

Si multipliquem  $\varepsilon(\nu)$  per aquest nombre i dividim pel volum  $V$  obtenim l'energia per unitat de volum dels fotons amb freqüència  $\nu$  ( $dw_\nu = u_\nu d\nu$ ). Des d'ací és immediat trobar la fórmula de Wien:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} \quad (13)$$

Com veiem, la fórmula de Wien és, entre les tres fórmules (Raileigh, Wien i Plank), la única que es deriva amb un raonament impecable. Fixem-nos que allò que diu Plank és que tots els modes normals de la radiació estan actius però que, en lloc de contribuir a l'energia amb  $kT$  com qualsevol altre oscil·lador, contribueixen amb  $h\nu (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}$ !!

### Model de Plank vs. models de Raileigh i Wien

A la vista del coneixement actual analitzarem els motius que fan que els esmentats models funcionen o no en les distintes regions de freqüències.

El model de Raileigh fa la hipòtesi que tots els modes normals estan activats i que cadascun contribueix amb  $kT$  a l'energia. Si anem a la la regió de baixes freqüències (les menys energètiques) el model de Raileigh funciona bé perquè en el rang de temperatures en que s'efectuen els experiments tots els modes normals de baixa energia estan activats i, és clar, cadascun contribueix amb  $kT$  a l'energia. Si anem a la la regió d'altres freqüències (les més energètiques) el model de Raileigh funciona malament perquè en el rang de temperatures en que s'efectuen els experiments els modes normals d'alta energia no estan activats i no contribueixen a l'energia.

El model de Wien seria correcte en qualsevol freqüència si el fotons es comportarem com Boltzons corregits. Els fotons, que presenten espín  $S = 1$ , són Bosons i aquest el motiu que fa que la fórmula de Wien no siga correcta. Ara be, en l'anomenat límit clàssic ( $g_i \gg \gg N_i$ ) Boltzons corregits i Bosons es comporten igual. Si tenim en compte

les expressions per unitat de volum per a la degeneració ( $8\pi\nu^2/c^3$ ) i el nombre de fotons que poblen un determinat nivell ( $8\pi\nu^2/c^3 e^{-h\nu/kT}$ ), comprovem que la ratio degeneració/població =  $e^{h\nu/kT}$  és major a major freqüència. És per això que el model de Wien dona resultats excel·lents a altes freqüències, mentre que falla en la regió de baixes freqüències.

Veeiem doncs que cadascun dels dos models esmentats presenten hipòtesis que són raonables en una de les dues regions de freqüències, regions en les que donen lloc a bons resultats. Pel seu compte, en el model de Plank, com en el de Raileigh, no és raonable en afirmar que tots els modes normals estan activats, però a més a més, no és raonable tampoc afirmar que la contribució per mode normal és  $h\nu(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}$ , diferent de  $kT$ . Perquè el model de Plank condueix a resultats excel·lents per a qualsevol freqüència? Fixem-nos que en el límit de baixes freqüències  $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \approx kT$  que coincideix amb Raileigh, mentre que en límit d'altres freqüències  $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \approx h\nu e^{-h\nu/kT}$  que coincideix amb Wien. De fet Plank va obtenir la seua fórmula de manera empírica, pensant que havia de tenir com límits de baixes i altes freqüències les esmentades fórmules de Raileigh i Wien.

### Demostració d'Einstein de la fórmula de Plank

Els Boltzons corregits és un model artificial que inclou l'indescernibilitat a posteriori sobre la distribució de Maxwell-Boltzman. Com vam veure en la secció *Restriccions quàntiques* el nombre de complexions d'un sistema de partícules independents indiscernible (de Bose-Einstein) és:

$$\Omega = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \approx \prod_i \frac{(g_i + N_i)!}{N_i! g_i!}, \quad (14)$$

aleshores el seu logaritme és,

$$\ln \Omega = \sum_i (g_i + N_i) \ln(g_i + N_i) - (g_i + N_i) - N_i \ln N_i + N_i - \ln(g_i!). \quad (15)$$

El màxim del logaritme amb la restricció  $\sum_i N_i \varepsilon_i = E$  resulta:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_j} \right) - \beta \left( \frac{\partial \sum_i N_i \varepsilon_i}{\partial N_j} \right) &= 0 \\ \ln(g_j + N_j) - \ln N_j - \beta \varepsilon_j &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\beta \varepsilon_j} - 1} \quad (17)$$

Aleshores, atès que  $\varepsilon = h\nu$  i que per unitat de volum,  $V = 1$ , la degeneració  $g_\nu d\nu$  és:  $\frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$ , concloem que:

$$\varepsilon dn_\varepsilon = dw_\nu = u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} d\nu \quad (18)$$

i.e.

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}, \quad (19)$$

que no és altra cosa que la famosa fórmula de Plank.

## Apèndix 1: Nombre de freqüències entre $\nu$ i $\nu + d\nu$ d'ones estacionàries en una caixa cúbica de longitud $L$

Les ones electromagnètiques són ones transversals (oscil·lació perpendicular a la propagació) i presenten, en conseqüència, dues possibles polaritzacions degenerades per a cada freqüència. Aquest factor 2 caldrà tenir-lo en compte després.

Una ona transversal en la direcció  $x$  la podem escriure  $F(x) = A \sin kx$ , on  $k = 2\pi/\lambda$ . La condició de ser estacionària en una caixa unidimensional de longitud  $L$  implica que l'amplitud siga zero en els extrems de l'esmentada caixa:  $F(0) = 0$ ;  $F(L) = 0$ . La primera condició sempre és satisfeta, la segona tant sols si  $kL = n\pi$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Aleshores no totes les ones poden interferir en una caixa unidimensional per a formar ones estacionàries. Sols ho poden fer aquelles amb  $k = n\pi/L$ , és a dir aquelles amb  $\lambda = 2L/n$  o amb  $\nu = nc/(2L)$ .

Si considerem que la ona es desplaça en una direcció marcada pel vector  $\vec{r}$ , aleshores l'amplitud cal escriure-la  $F(\vec{r}) = A \sin \vec{k}\vec{r}$ , on  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ , amb  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ . La condició de ser estacionària en una caixa cúbica de costat  $L$  implica que l'amplitud siga zero en els extrems de l'esmentada caixa. En particular:  $F(x = L, 0, 0) = 0$ ,  $F(0, y = L, 0) = 0$  i  $F(0, 0, z = L) = 0$ . La primera condició és satisfeta si  $k_x L = n_x \pi$ ,  $n_x = 1, 2, 3, \dots$ . La segona si  $k_y L = n_y \pi$ ,  $n_y = 1, 2, 3, \dots$ , i la tercera si  $k_z L = n_z \pi$ ,  $n_z = 1, 2, 3, \dots$  (per a més detalls vegeu e.g. la Física volum II: Campos y Ondas de Alonso-Finn pag. 907-917). Aleshores, les ones estacionàries vénen etiquetades pel vector  $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi}{L}\vec{n}$  i, des de  $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ , concloem que aquestes ones tindran  $\lambda = 2L/|n|$  i  $\nu = c/\lambda = c|n|/(2L)$ .

Calculem el nombre d'ones amb  $\nu < \nu_0$ , i.e. amb  $|n| < |n_0|$ . Amb aquesta finalitat representem  $n_x, n_y, n_z$  en els tres eixos cartessians i per a tots els valors naturals positius dibuixem punts que representen els possibles valors d' $\vec{n}$ . Comptar quants punts hi ha dintre d'una esfera de radi  $|n_0|$  ens diu el nombre de possibles ones estacionàries amb  $|n| < |n_0|$ , i.e.  $\nu < \nu_0$  (en realitat cal considerar tant sols l'octant positiu d'aquesta esfera, atès que sols permetem valors positius de les components d' $\vec{n}$ ). Els punts dibuixats formen una xarxa de petits cubs de costat unitat i, per tant, de volum unitat. Cada petit cub té vuit vèrtexs (els punts són els vèrtexs!) i cada vèrtex està compartit per vuit cubs, aleshores hi ha el mateix nombre de cubs que de punts. El nombre de cubs, i per tant el nombre de punts, atès que cada cub té un volum unitat, coincideix amb el volum de l'octant de l'esfera. El nombre d'ones és el doble perquè cal comptar les dues possibles polaritzacions. Aleshores,

$$dN_{\nu < \nu_0} = 2 \cdot \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi |n|^3 = \frac{1}{3} \pi \frac{8L^3}{c^3} \nu^3 \quad (20)$$

El nombre d'ones estacionàries per unitat de volum i freqüència entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  el calculem dividint pel volum  $L^3$  i derivant respecte  $\nu$ :

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (21)$$

## Apèndix 2: La funció de partició clàssica. El nombre de fotons i el potencial químic

Com hem determinat que la degeneració val  $\frac{8\pi}{c^3}V\nu^2d\nu$ , des de la fórmula de la població de nivells,  $N_j = g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$  és immediat concloure que:

$$N = \sum N_j = \sum g_j e^{-\varepsilon_j/kT} = f \equiv \int \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 e^{-h\nu/kT} d\nu. \quad (22)$$

Amb la identitat  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$  arribem a:

$$N = f = \frac{8\pi}{c^3} 2 \left(\frac{kT}{h}\right)^3 V. \quad (23)$$

Calculem l'energia interna. Ho podem fer per dues vies equivalents:

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V = 3NkT = 3 \frac{8\pi}{c^3} 2 \left(\frac{kT}{h}\right)^3 V kT \quad (24)$$

i també

$$U = \sum \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} = \int h\nu \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 e^{-h\nu/kT} d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h 6 \left(\frac{kT}{h}\right)^4 V. \quad (25)$$

que és el mateix resultat. En resum:  $U = 3NkT = 3fkT$ .

Calculem l'entropia:  $S = kN \ln \frac{f\varepsilon}{N} + \frac{U}{T} = kN + \frac{U}{T} = 4Nk$ .

La funció de Helmholtz  $F = U - TS = U - NkT - U = -kNT$ .

La funció de Gibbs  $G = F + PV$ . Atès que  $PV = U/3$ ,  $G = F + U/3 = 0$ , i, aleshores, també el potencial químic  $\mu$  serà zero<sup>4</sup> Aquest resultat pot interpretar-se a partir de la comparació de l'expressió general del nombre de molècules en un nivell donat,  $N_i = e^{-\alpha} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$  i la fórmula deduïda per al gas de fotons,  $N_i = g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ . De la comparació concloem que multiplicador de Lagrange  $\alpha$  que està relacionat amb el potencial químic ( $\mu = RT\alpha$ ), és zero. Dit d'una altra forma, com que el gas de fotons no té la lligadura associada amb el multiplicador  $\alpha$ , és com si aquest fos zero, cosa que implica  $\mu = 0$ .

<sup>4</sup>Cal no caure en l'error de calcular en aquest cas el potencial químic per la relació  $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV}$  perquè  $F = -kTN$  amb  $N(T, V)$ . Aleshores no podem variar  $N$  en una quantitat  $dN$  amb les restriccions de  $T, V$  constants atès que  $dN = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T dV$ .