

### 2.3 Radiación de cuerpo negro: gas de fotones

Consideremos las propiedades de equilibrio de una cavidad de volumen  $V$  vacía de materia, a temperatura  $T$ . Un sistema de este tipo se conoce como *cuerpo negro* y puede producirse experimentalmente evacuando una cavidad en cualquier material y colocando la misma en contacto con un reservorio a temperatura  $T$ . Los átomos en las paredes de la cavidad van a emitir y absorber permanentemente radiación electromagnética, de manera que en equilibrio habrá en la cavidad radiación de diversas frecuencias con diferentes intensidades. En estas condiciones nos interesa calcular las propiedades termodinámicas del campo en equilibrio a temperatura  $T$  a partir de la mecánica estadística.

Si el volumen de la cavidad es suficientemente grande, podemos ver a partir de consideraciones termodinámicas, que las propiedades termodinámicas de la radiación en la cavidad son independientes de la naturaleza de la cavidad (forma, composición química, etc). De esta manera, podemos elegir para el campo de radiación las condiciones de contorno que nos resulten mas convenientes. Supongamos entonces que tenemos un cubo de lado  $L$  con condiciones de contorno periódicas.

Consideremos la energía del campo electromagnético en el interior de la cavidad:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) dV \quad (118)$$

donde los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  pueden expresarse en términos del potencial vector  $\vec{A}$  y del potencial escalar  $\phi$  a través de

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad (119)$$

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (120)$$

En ausencia de cargas tenemos que  $\phi = 0$  y el potencial vector satisface la ecuación de ondas

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (121)$$

junto con la condición de transversalidad

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0. \quad (122)$$

La solución general de la Ec.(121) para la caja con condiciones de contorno periódicas tiene la forma

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}} \left[ \vec{a}_{\vec{k}} \exp(i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r}) + c.c. \right] \quad (123)$$

donde las componentes del vector de onda vienen dadas por  $k_i = 2\pi l_i/L$  con  $i = x, y, z$  y  $l_i = 0, \pm 1, \pm 2$ ; la frecuencia satisface la relación de dispersión

$$\omega(\vec{k}) = c|\vec{k}| \quad (124)$$

y *c.c.* indica el complejo conjugado del término anterior. Los coeficientes  $\vec{a}_{\vec{k}}$  se determinan a partir de las condiciones iniciales. La condición de transversalidad (122) implica que

$$\vec{k} \cdot \vec{a}_{\vec{k}} = 0. \quad (125)$$

Los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  vienen dados entonces por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \left[ -ik \vec{a}_{\vec{k}} \exp \left( i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r} \right) + c.c. \right] \quad (126)$$

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} = \sum_{\vec{k}} \left[ i(\vec{k} \times \vec{a}_{\vec{k}}) \exp \left( i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r} \right) + c.c. \right] \quad (127)$$

esto es, tenemos un desarrollo en ondas planas de los campos. Usando la propiedad

$$\int_V \exp \left[ i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} \right] dV = V \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (128)$$

es facil demostrar que

$$\int_V E^2 dV = \sum_{\vec{k}} \left[ -Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp \left( 2i\omega(\vec{k})t \right) - Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{-\vec{k}}^* \exp \left( -2i\omega(\vec{k})t \right) + 2Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \right] \quad (129)$$

De la misma manera usando las propiedades del producto vectorial mixto y la transversalidad de los campos, se puede demostrar que

$$\int_V H^2 dV = \sum_{\vec{k}} \left[ Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp \left( 2i\omega(\vec{k})t \right) + Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{-\vec{k}}^* \exp \left( -2i\omega(\vec{k})t \right) + 2Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \right] \quad (130)$$

Por lo tanto tenemos que

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V \left( \vec{E}^2 + \vec{H}^2 \right) dV = \frac{V}{2\pi} \sum_{\vec{k}} k^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \quad (131)$$

### 2.3.1 Solución clásica

Notemos que la expresión (131) para la energía no es un Hamiltoniano, ya que la misma no se encuentra expresada en términos de variables canónicas, esto es, coordenadas y momentos generalizados que satisfagan las ecuaciones de Hamilton. Asi, no podemos aplicar en la presente forma el formalismo de la mecánica estadística clásica.

Definimos entonces las coordenadas generalizadas:

$$\vec{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[ \vec{a}_{\vec{k}} \exp \left( i\omega(\vec{k})t \right) + \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp \left( -i\omega(\vec{k})t \right) \right] \quad (132)$$

donde  $\alpha$  es una constante real a determinar, y los momentos generalizados

$$\vec{P}_{\vec{k}}(t) = \frac{d}{dt} \vec{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[ i\omega(\vec{k}) \vec{a}_{\vec{k}} \exp \left( i\omega(\vec{k})t \right) - i\omega(\vec{k}) \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp \left( -i\omega(\vec{k})t \right) \right] \quad (133)$$

De las Ecs.(132) y (133) podemos expresar

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{2\alpha} e^{-i\omega(\vec{k})t} \left( \vec{Q}_{\vec{k}} - \frac{i}{\omega(\vec{k})} \vec{P}_{\vec{k}} \right) \quad (134)$$

Reemplazando la Ec.(134) en (131) tenemos que

$$\mathcal{H} = \frac{V}{8\pi\alpha^2 c^2} \sum_{\vec{k}} \left[ \vec{P}_{\vec{k}}^2 + \omega(\vec{k})^2 \vec{Q}_{\vec{k}}^2 \right] \quad (135)$$

Es facil ver que eligiendo

$$\alpha = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} \quad (136)$$

las coordenadas y momentos genearalizados (132) y (133) satisfacen las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{d}{dt}\vec{Q}_{\vec{k}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_{\vec{k}}} \quad \frac{d}{dt}\vec{P}_{\vec{k}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{Q}_{\vec{k}}} \quad (137)$$

Ahora si, al disponer de una froma canónica podemos aplicar el formalismo de la mecánica estadística clásica. Es importante notar que la transversalidad de los campos impone que

$$\vec{Q}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = \vec{P}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = 0 \quad (138)$$

esto es, los vectores  $\vec{Q}_{\vec{k}}$  y  $\vec{P}_{\vec{k}}$  son normales a la dirección de propagación de la onda dada por el vector  $\vec{k}$ , y por lo tanto el Hamiltoniano (135) puede escribirse como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} \left[ P_{\vec{k},j}^2 + \omega(\vec{k})^2 Q_{\vec{k},j}^2 \right] = \sum_{\vec{k},j} H_{\vec{k},j} \quad (139)$$

donde el índice  $j = 1, 2$  corresponde a las dos diferentes direcciones de polatrización lineal de la onda y  $H_{\vec{k},j}$  es el Hamiltoniano de un oscilador armónico unidimensional de frecuencia  $\omega(\vec{k}) = ck$ . Dado que estamos a temperatura constante, debemos trabajar en el ensamble canónico La función partición tiene entonces la forma

$$Z = \prod_{\vec{k},j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dQ_{\vec{k},j} dP_{\vec{k},j} e^{-\beta H_{\vec{k},j}} \quad (140)$$

Usando

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (141)$$

tenemos que

$$\ln Z = \sum_{\vec{k},j} \ln \left( \frac{2\pi}{\beta k c} \right) \quad (142)$$

de donde obtenemos la energía interna:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{\vec{k},j} \frac{1}{\beta} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \int d^3k \rightarrow \infty \quad (143)$$

Esta divergencia se conoce como *catástrofe ultravioleta*. Sea  $u(\nu)$  la densidad espectral de energía, esto es, la cantidad de energía por unidad de volúmen del campo electromagnético con frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ . Tenemos entonces que

$$U = V \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu \quad (144)$$

De la Ec.(143) podemos escribir, al menos formalmente,

$$U = \frac{V}{4\pi^3} k_B T \int_0^\infty 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi V}{c^3} k_B T \int_0^\infty \nu^2 d\nu \quad (145)$$

donde

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \omega(\vec{k}) = \frac{ck}{2\pi} \quad (146)$$

Comparando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 \quad (147)$$

Esta ecuación se conoce como *ley de Rayleigh-Jeans*

### 2.3.2 Solución cuántica: gas de fotones

Lo que acabamos de ver fue el comienzo de la mecánica cuántica. La densidad espectral de energía había sido medida con gran precisión a fines del siglo XIX y, excepto a bajas frecuencias, resultaba bien diferente a la ley de Rayleigh-Jeans. Esto implicaba que algo estaba equivocado en (a) la mecánica estadística ó (b) el electromagnetismo clásico. En 1900 Planck asumió que la falla estaba en el electromagnetismo, dando comienzo a la mecánica cuántica. En lugar de ver la solución original de Planck, vamos a considerar una versión mas elaborada.

La cuantificación del Hamiltoniano (139) da como resultado un Hamiltoniano de la forma

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k},j} \hbar\omega(\vec{k}) n_{\vec{k},j} \quad (148)$$

donde  $n_{\vec{k},j}$  son operadores número de ocupación correspondientes a los estados de una partícula con energía  $\hbar\omega(\vec{k})$ . De esta manera, el campo electromagnético puede interpretarse como compuesto por cierto tipo de partículas, a las cuales se denomina **fotones**. Estas partículas tienen momento lineal  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  y se mueven a la velocidad de la luz  $c$ , lo cual requiere que tengan masa en reposo nula. De esta manera, la energía resulta consistente con la expresión relativista  $\varepsilon = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = cp$ . Los fotones son partículas de spin 1, lo cual implica que son **bosones**. Otra característica que surge de la teoría es que el número de fotones no se conserva, ya que los mismos pueden ser emitidos o absorbidos por átomos. Así, el número de fotones no está definido, ni siquiera en valor medio, lo cual implica que el potencial químico sea  $\mu = 0$ . De esta manera, la función gran partición viene dada por la Ec.(65) tomando  $\mu = 0$ :

$$\Omega(T, V) = 2k_B T \sum_{\vec{k}} \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar\omega(\vec{k})} \right) \quad (149)$$

El número medio de fotones con momento  $\hbar\vec{k}$ , independientemente de la polarización, es

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{2}{e^{\beta \hbar\omega(\vec{k})} - 1} \quad (150)$$

donde el factor 2 proviene de las dos posibles polarizaciones. La energía interna resulta

$$U(T, V) = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) \langle n_{\vec{k}} \rangle = 2\hbar c \sum_{\vec{k}} \frac{k}{e^{\beta \hbar\omega(\vec{k})} - 1} \quad (151)$$

En el límite termodinámico, reemplazando

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

obtenemos las ecuaciones:

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -\frac{k_B T}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}) dk \quad (152)$$

$$U(T, V) = \frac{V \hbar c}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^3}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k})} - 1} dk \quad (153)$$

Integrando por partes la Ec.(152) y comparando con la Ec.(153) obtenemos la ecuación de estado

$$P = \frac{U}{3V} \quad (154)$$

Ademas, de la Ec.(153) tenemos

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} d\nu \quad (155)$$

de donde obtenemos la *ley de radiación de Planck*:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (156)$$

En el límite de bajas frecuencias  $\nu \rightarrow 0$  la Ec.(156) reproduce la ley de Rayleigh-Jeans

$$u(\nu) \sim \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2, \quad (157)$$

sin embargo, la integral (158) es finita. De hecho, haciendo el cambio de variable  $x = \beta h \nu$  obtenemos la *ley de Stefan-Boltzmann*:

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(hc)^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sigma T^4 \quad (158)$$

El calor específico a volúmen constante es por lo tanto

$$c_v = 4\sigma T^3 \quad (159)$$

que se anula para  $T \rightarrow 0$  de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica.

Notemos que en las funciones termodinámicas no aparece ninguna singularidad, esto es, el gas de fotones no presenta condensación de Bose. Físicamente esto se debe a que el número de fotones no se conserva, lo cual hace que los fotones desaparezcan en lugar de condensar.