

## **Tema 1. Orígens de la mecànica quàntica**

*Mecànica clàssica del moviment. Moviment ondulatori: ones estacionàries. Teorema d'equipartició de l'energia. El cos negre. Calor específica de sòlids. Espectres atòmics. Efecte fotoelèctric. Hipòtesi de de Broglie. Principi d'incertesa de Heisenberg.*

1. Orígens de la mecànica quàntica
  - 1.1. Mecànica clàssica (divulgació, no explicat a classe)
    - 1.1.1. La trajectòria en funció de l'energia
    - 1.1.2. La segona llei de Newton
    - 1.1.3. Moviment rotacional
    - 1.1.4. Moviment harmònic senzill (MHS)
  - 1.2. Moviment ondulatori. Ones estacionàries (divulgació, no explicat a classe)
    - 1.2.1. Moviment harmònic simple
    - 1.2.2. Ones estacionàries
  - 1.3. El teorema d'equipartició de l'energia
  - 1.4. Limitacions de la mecànica clàssica
    - 1.4.1. El cos negre
      - 1.4.1.1. La hipòtesi de Planck
      - 1.4.1.2. La llei de distribució de Planck
      - 1.4.1.3. Resum
    - 1.4.2. Calor específica de sòlids
    - 1.4.3. Efecte fotoelèctric
    - 1.4.4. Espectres atòmics
  - 1.5. Noves conjectures
    - 1.5.1. Hipòtesi de Louis de Broglie
    - 1.5.2. Principi d'incertesa de Heisenberg

Per entendre el comportament d'àtoms, molècules, electrons, nuclis, ... cal conèixer com es comporten (podem dir *mouen?*) aquestes partícules en resposta a les forces que actuen sobre elles. Originalment es va pensar que la **mecànica clàssica** de Newton podria descriure el moviment de les partícules atòmiques i subatòmiques, però una sèrie d'experiments realitzats a finals del segle XIX i principis del XX van mostrar que la mecànica clàssica fallava en aplicar-la a nivell microscòpic. Es fa ver necessària una nova teoria: la **mecànica quàntica**.

En aquest tema, primer es fa un repàs dels principals conceptes de la mecànica clàssica. Després es comenten una sèrie d'experiments que demostren que aquestes lleis no eren aplicables a àtoms i molècules. Es planteja, doncs, la necessitat de reemplaçar la teoria clàssica.

### 1.1. Mecànica clàssica del moviment.

Disposem de dues maneres equivalents per determinar la **trajectòria** d'una partícula: en funció de la seva energia o emprant la segona llei de Newton. Aquí emprarem una o altra en funció de la naturalesa del problema plantejat.

En aquest apartat repassarem breument alguns sistemes que ens seran d'interès més endavant. El que és més interessant es comprovar com molts dels conceptes que es veuran deixen de ser vàlids en la teoria quàntica. També s'aprofita per introduir una mica de vocabulari.

### 1.1.1. La trajectòria en funció de l'energia

Aquest mètode es basa en el fet que, en absència de forces externes, l'energia total del sistema es manté constant. En sumar l'energia cinètica que prové del moviment de la partícula ( $T$ ) amb la potencial originada per la posició que ocupa ( $V$ ) obtenim l'energia mecànica total ( $E$ ):

$$E = T + V.$$

Atès que  $T = \frac{1}{2}mv^2$ , és immediat expressar l'energia total en funció del moment lineal de la partícula,  $p=mv$ :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V.$$

Per altra banda, en ser la velocitat la primera derivada de la posició respecte al temps, es té que

$$v = \frac{dx}{dt} = \left[ \frac{2(E - V)}{m} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

La solució d'aquesta equació amb  $v=v(x,t)$  permet trobar la velocitat i, per tant, el moment de la partícula a cada instant. Per integració es determina la posició a cada instant. Anomenem trajectòria de la partícula a la parella de funcions  $\{x(t), p(t)\}$ . En mecànica clàssica aquesta trajectòria es pot determinar de forma exacta.

L'exemple més senzill el trobem quan  $V=0$  i es disposa d'una **partícula lliure**. L'equació que cal resoldre és

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{2E}{m} \right)^{\frac{1}{2}},$$

d'on, integrant, es troba que

$$x(t) = x(0) + \left( \frac{2E}{m} \right)^{\frac{1}{2}} t.$$

Per altra part, el moment és constant:

$$p(t) = mv(t) = m \frac{dx(t)}{dt} = m \left( \frac{2E}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = (2mE)^{\frac{1}{2}} = p(0).$$

Així, per aquest sistema, en conèixer la posició i el moment inicials (condicions de contorn) es poden **predir** les posicions i moments en qualsevol temps posterior... i anterior.

## 1.1.2. La segona llei de Newton

És ben coneguda l'equació

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{dp}{dt},$$

que també podem escriure com

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (2)$$

que, en donar l'expressió diferencial de l'acceleració de la partícula, es transforma en una equació diferencial que permet obtenir la trajectòria si es coneix en cada moment quan val la força  $F$ .

Podem considerar el cas d'una partícula a la que se li aplica una força constant durant un temps  $\tau$  i després el deixa que evolucioni lliurement. Les equacions fonamentals són ara:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = F & ; \quad 0 \leq t < \tau \\ \frac{dp}{dt} = 0 & ; \quad t \geq \tau \end{cases}$$

I la solució és

$$p(t) = p(0) + Ft \quad (0 \leq t < \tau)$$

$$p(t \geq \tau) = p(0) + F\tau$$

Si, per tal de simplificar el problema, considerem  $p(0)=0$ , llavors

$$p(t \geq \tau) = F\tau$$

i

$$E(t \geq \tau) = \frac{F^2 \tau^2}{2m}. \quad (3)$$

També per temps superiors a  $\tau$  es té que

$$m \frac{dx}{dt} = F\tau$$

d'on

$$x(t \geq \tau) = x(0) + \frac{F\tau}{m} t.$$

Pel que respecte als instants previs a  $\tau$  es demostra fàcilment que

$$p(0 \leq t < \tau) = Ft$$

$$m \frac{dx}{dt} = Ft$$

d'on

$$x(0 \leq t < \tau) = x(0) + \frac{F}{m} t^2 = x(0) + at^2 .$$

Així, a la primera etapa la partícula està sotmesa a un moviment uniformement accelerat, i finalment adquireix un moviment (rectilini) uniforme. En iniciar la segona etapa, l'energia total de la partícula depèn de la força aplicada i del temps  $\tau$ . Atès que aquestes dues magnituds poden ser qualssevol, l'**energia pot prendre qualsevol valor**.

### 1.1.3. Moviment rotacional

En parlar de moviment rotacional, les magnituds  $m$ ,  $v$ ,  $p$ ,  $F$  passen a ser, de forma respectiva,  $I$ ,  $w$ ,  $L$  i  $M$ . Es defineixen

1) El moment angular:  $\vec{L} = I\vec{w} = \vec{r} \times \vec{p}$ , essent  $T = \frac{1}{2}Iw^2 = \frac{L^2}{2I}$ .

2) El moment d'inèrcia:  $I=mr^2$ , per una partícula puntual de massa  $m$  movent-se en una circumferència de radi  $r$ . Per un sistema format per vàries d'aquestes partícules el moment d'inèrcia és

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

i per una distribució contínua de massa és

$$I = \int r^2 dm.$$

3) El moment de la força, originalment definit com  $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$ , en el context del moviment rotacional és

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt}.$$

En aplicar un moment constant amb valor inicial nul,  $L(0)=0$ , es té

$$\begin{cases} \frac{dL}{dt} = M & ; \quad 0 \leq t < \tau \\ \frac{dL}{dt} = 0 & ; \quad t \geq \tau \end{cases}$$

d'on l'energia rotacional final es manté constant i igual a

$$E(t \geq \tau) = \frac{M^2 \tau^2}{2I}.$$

De nou, aquí retrobem la idea que **és possible transferir al sistema una energia arbitrària de rotació** aplicant un moment apropiat durant un temps determinat.

### 1.1.4. Moviment harmònic senzill (MHS)

(Es recomana la lectura dels llibres de Laidler i Moore)

Un altre tipus de moviment fonamental en el que estem interessats és l'oscil·latori. Els moviments dels àtoms en un enllaç químic o dels sòlids en una xarxa cristal·lina es poden aproximar a moviments oscil·latoris harmònics.

Un oscil·lador harmònic és una partícula sotmesa a una única força de recuperació que és proporcional al seu desplaçament:

$$F = -kx \quad (4)$$

on  $k > 0$  és la constant de força i  $x$  representa la desviació respecte a la posició d'equilibri. Aquesta llei és la de Hook de les molles i és per això que moltes vegades es pot visualitzar aquest moviment com el d'una partícula unida a una molla. Si la constant  $k$  es fa més gran, la molla és més forta (en el context químic això vol dir que l'enllaç és més fort) i els moviments que s'originen són més ràpids. El signe negatiu de l'equació (4) dóna compte del caràcter recuperador de la força  $F$ . Aquesta força sempre està dirigida a recuperar la posició d'equilibri original.

Segons la segona llei de Newton, per determinar la trajectòria d'una partícula sotmesa a la força (4) ens cal resoldre l'equació diferencial

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx,$$

és a dir,

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0, \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

i en definir

$$w^2 = \frac{k}{m}$$

queda

$$\frac{d^2x}{dt^2} + w^2x = 0.$$

La seva equació característica és  $r^2 + w^2 = 0$ , que té per solució  $r = \pm iw$ . Així, la solució de l'equació diferencial és del tipus

$$x = ae^{iwt} + be^{-iwt}$$

i en ser (relacions d'Euler)

$$\begin{cases} e^{iwt} = \cos(wt) + i\sin(wt) \\ e^{-iwt} = \cos(wt) - i\sin(wt) \end{cases}$$

llavors

$$x = (a + b)\cos(wt) + i(a - b)\sin(wt).$$

Les constants  $a$  i  $b$  poden ser complexes. Les condicions de contorn obliguen a que tant la suma  $c = a + b$  com la diferència  $d = i(a - b)$  siguin reals. Per exemple, per  $t = 0$ ,  $x = a + b = c$ , que és un número real i, per  $t = \pi/2w$ ,  $x = i(a - b) = d$ . Per tant, es pot escriure

$$x = c \cos(wt) + d \sin(wt),$$

on  $c$  i  $d$  són reals.



En conseqüència, si definim una nova amplitud del moviment igual a  $A = \sqrt{c^2 + d^2}$ , queda

$$x = A \left[ \frac{c}{A} \cos(\omega t) + \frac{d}{A} \sin(\omega t) \right],$$

on les constants  $c$ ,  $d$  i  $A$  es poden associar de forma respectiva als costats i hipotenusa d'un triangle rectangle, de tal manera que un dels seus angles interns defineix l'angle de fase  $\delta$  tal que

$$\sin \delta = \frac{c}{A} \quad \text{i} \quad \cos \delta = \frac{d}{A}.$$

Així

$$x = A [\sin \delta \cos(\omega t) + \cos \delta \sin(\omega t)] = A \sin(\omega t + \delta).$$

Les equacions que també s'originen són

$$v = \frac{dx}{dt} = A\omega \cos(\omega t + \delta) \quad \text{i} \quad a = \ddot{x} = -A\omega^2 \sin(\omega t + \delta) = -\omega^2 x$$

La posició de la partícula varia de forma harmònica segons el  $\sin(\omega t + \delta)$ , repetint-se el moviment de forma periòdica amb un període igual a  $2\pi/\omega$ . Es demostra fàcilment que l'energia total de l'oscil·lador harmònic és constant:

En general, en ser la força igual al gradient del potencial canviat de signe:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V,$$

en aquest problema

$$F = \frac{-dV}{dx} = -kx \quad \text{i} \quad V = \frac{1}{2} kx^2$$

si es convé arbitràriament en dir que, per  $x=0$ ,  $V=0$ . L'energia mecànica total del sistema és

$$\begin{aligned} E &= T + V = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} (m v^2 + k x^2) \\ E &= \frac{1}{2} [m A^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \delta) + k A^2 \sin^2(\omega t + \delta)] = \frac{1}{2} [k A^2 \cos^2(\omega t + \delta) + k A^2 \sin^2(\omega t + \delta)] \\ E &= \frac{1}{2} k A^2 [\cos^2(\omega t + \delta) + \sin^2(\omega t + \delta)] \\ E &= \frac{1}{2} k A^2 \end{aligned}$$

L'energia total d'un oscil·lador harmònic pot prendre qualsevol valor, el qual està en funció de l'amplitud del moviment.

Cal notar que  $\omega$  només depèn de  $k$  i  $m$  i, per tant, és independent de l'energia.

## 1.2. Moviment ondulatori

### 1.2.1. Moviment harmònic simple (MHS)

El MHS és un moviment oscil·latori periòdic però no ondulatori perquè no hi ha propagació d'energia al llarg de la molla. Un exemple senzill de moviment ondulatori en una dimensió ho constitueix el desplaçament que té lloc al llarg d'una corda provocat per una força inicial. Es desplaçament transversal de la corda en el punt  $x$  i en el temps  $t$  ve donat per una funció  $u=f(x,t)$ .

Si ens fixem en el desplaçament d'un punt qualsevol de l'ona, per exemple en una cresta de l'ona (allà on  $u=A$ ) veurem que quan l'ona es desplaça en la direcció de les  $x$  positives a una velocitat  $v$ , obtenim que, per tot el temps  $t$

$$u = f(x,t) = f(x-vt,t).$$

Aquesta és la definició matemàtica de l'ona.

Podem considerar l'ona en un temps fix (estudiarem, doncs, el que podríem anomenar una "fotografia" de l'ona). Per  $t=0$ , ens queda

$$u = f(x) \quad \text{i} \quad u = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Si l'ona es desplaça  $\lambda$  unitats sobre l'eix  $x$ , queda superposada sobre el seu perfil original:

$$u(x) = u(x+\lambda)$$

També

$$u = A \sin(2\pi \bar{v} x)$$

on  $\bar{v} = \frac{1}{\lambda}$  és el número d'ones. Precisament aquest paràmetre rep aquest nom perquè, per exemple, si val  $200 \text{ cm}^{-1}$  això vol dir que en cada centímetre hi ha 200 ones.

Per a cada valor de  $t$  tenim un perfil diferent. Es defineix

$$\tau = \frac{\lambda}{v} \quad \text{i} \quad \frac{1}{\tau} = v = \frac{v}{\lambda}$$

on  $v$  és la velocitat de fase (velocitat en què una determinada fase de l'ona viatja al llarg de l'eix  $x$ ) i la freqüència indica el nombre de crestes que passen en un segon (per això les seves unitats són de  $\text{s}^{-1}$  o Hz).

L'equació general és

$$u = A \sin \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right] = A \sin [2\pi(\bar{v}x - vt)].$$

Sabem que  $f(x)=f(x,0)$  i  $f(x-vt)=f(x)$ . Sota aquestes condicions l'ona "es repeteix":

$$\left\{ \begin{array}{l} x = x + \lambda \\ t = t + \tau = t + \frac{\lambda}{v} = t + \frac{1}{\bar{v}} \end{array} \right.$$

L'equació descriu una ona plana transversal. Derivant dues vegades respecta al temps i respecta a  $x$  s'obté:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -4\pi^2 A \bar{v}^2 \sin[2\pi(\bar{v}x - vt)] \quad \text{i} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -4\pi^2 A v^2 \sin[2\pi(\bar{v}x - vt)].$$

En ser  $v = \bar{v}$ , es compleix que

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}.$$

Aquesta és l'equació diferencial que descriu el moviment ondulatori en una dimensió. En mecànica clàssica es deriva aquesta equació aplicant la segona llei de Newton a un element de corda de massa  $\mu$  per unitat de longitud sotmesa a una tensió  $\gamma$ . Aquí hem procedit a la inversa, partint de la solució per derivar l'equació diferencial.

Per una ona tridimensional, es compleix

$$\nabla^2 u = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad \text{on intervé l'operador laplaciana} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

### 1.2.2. Ones estacionàries

(Es recomana la lectura del llibre de Laidler)

Fins ara hem considerat que la longitud de la corda és infinita. Les equacions anteriors no tenien condicions d'extremes. Si ara considerem que la longitud de la corda és  $L$ , la variable  $x$  està definida a l'interval  $[0, L]$  i  $u(0)=u(L)=0$ . La solució que s'obté a partir de l'equació general és una ona estacionària. Aquesta ona presenta una colla de punts equiespaiats anomenats **nodes** (punts de desplaçament constant a zero) i **antinodes** (punts de desplaçament màxim). Atès que els extrems de la corda estan fixats, aquests només poden ser nodes.

Procedirem a efectuar la resolució de l'equació diferencial general

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}.$$

Considerem la separació de variables:

$$u(x,t) = X(x) T(t).$$

Llavors,

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = T(t) \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \\ \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = X(x) \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \end{cases}$$

i

$$T \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{X}{v^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

o

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2 T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}.$$

Així tenim que

$$\frac{X''}{X} = \frac{1}{v^2 T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

no és una funció en la variable  $x$ . Per tant,

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{X''}{X} \right) = 0 \quad \text{i} \quad \frac{X''}{X} = k$$

i el mateix podem dir per la funció  $T$ . Així podem separar el problema en dues equacions diferencials ordinàries:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = k = \frac{1}{v^2 T} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}.$$

En definir

$$k = \frac{-w^2}{v^2}$$

s'obté

1.  $\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{w^2}{v^2} X = 0$  que té la solució del MHS:  $X(x) = A_1 \sin\left(\frac{w}{v} x + \delta_1\right)$ .
2.  $\frac{d^2 T}{dt^2} + w^2 T = 0$  que té la solució:  $T(t) = A_2 \sin(wt + \delta_2)$ .

El producte de les dues solucions parcials és la solució general:

$$u(x, t) = X(x)T(t) = A \sin\left(\frac{w}{v} x + \delta_1\right) \sin(wt + \delta_2)$$

De la primera equació veiem que, si

$$x \rightarrow x + \frac{2\pi v}{w}$$

es torna a retrobar el mateix valor. Això vol dir que

$$\lambda = \frac{2\pi v}{w} \quad \text{i} \quad w = \frac{2\pi v}{\lambda} = \frac{2\pi}{T} = 2\pi v,$$

en termes del període o la freqüència angular.

Per altra part, de les condicions de contorn, tenim

- $u=0$  per  $x=0$  i  $\delta_1=0$ .
- $u=0$  per  $x=L$  i s'ha de complir la condició  $\frac{w}{v} = \frac{n\pi}{L}$  amb  $n=0,1,2,\dots,\infty$ . Atès que  $v$  sol dependre del material del que està constituïda la corda, el valor de  $n$  restringeix els de  $w$ . Per això es parla en termes de  $w_n$ .

La darrera condició ens porta a la noció de **valor propi**:

$$\frac{w}{v} L = \frac{2\pi v}{\lambda} \frac{L}{v} = \frac{2\pi L}{\lambda} = n\pi$$

És a dir,

$$n \frac{\lambda}{2} = L.$$

Per tant, la nostra funció d'interès és

$$X(x) = A_1 \sin \frac{n\pi x}{L}.$$

Els punts

$$x = \frac{mL}{n}$$

sempre són nodes independentment (en el dibuix del llibre de Laidler  $n=4$ ) de la variable  $t$ .  $m=0,1,2,3,\dots,\infty$ . Els punts

$$0, \frac{L}{n}, \frac{2L}{n}, \frac{3L}{n}, \dots \text{ són nodes,}$$

mentre que els punts de tipus

$$x = \frac{mL}{2n} \text{ amb } m \text{ senar}$$

són antinodes:

$$\frac{L}{2n}, \frac{3L}{2n}, \frac{5L}{2n}, \dots$$

L'altra equació esdevé

$$T(t) = A_2 \sin(\omega_n t + \delta_2).$$

No tenim condicions de contorn per aquesta expressió. La fase pot prendre qualsevol valor depenent de quan comencem a comptar el temps. Si considerem que, per  $t=0$ , l'amplitud en qualsevol punt és màxima (Figura 11.5 del llibre de Laidler) llavors  $\delta_2 = \pi/2$  i

$$T(t) = A_2 \sin\left(\omega_n t + \frac{\pi}{2}\right) = A_2 \cos(\omega_n t)$$

i llavors

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{L}.$$

Així, les funcions pròpies són

$$u_n(x, t) = A \cos(\omega_n t) \sin \frac{n\pi x}{L} = A_t \sin \frac{n\pi x}{L},$$

amb la condició de valor propi

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}.$$

Obtenim una ona estacionària en el moment que imposem les condicions de contorn. Cadascun dels possibles valors de  $n$  s'anomena *modus de vibració*. La vibració real de la corda no té perquè correspondre a un únic modus de vibració sinó que pot ser una combinació lineal de modus (es pot demostrar que aquesta combinació també és solució de l'equació diferencial general). En aquest cas s'aplica el principi de superposició segons el qual el desplaçament a cada posició és la suma de desplaçaments de cada ona individual. Un cas especial és aquell en què coincideixen una cresta i una vall: les dues es cancel·len i es parla d'una *interferència destructiva*. Si dues crestes coincideixen les ones es reforcen i es parla d'una *interferència constructiva*.

La corda es caracteritza perquè no transmet energia ni per ella ni al seu exterior. L'energia de la corda depèn del punt que es consideri. En un node, l'energia és zero, mentre que en un antinode l'energia és

màxima. En cada punt hi ha una transferència contínua d'energia cinètica a potencial i viceversa. A l'igual que en el MHS l'energia és proporcional al quadrat de l'amplitud de vibració en cada punt.

Recordem que els electrons els considerarem com a ones estacionàries confinades a l'interior dels àtom o les molècules.

Atesa la relació  $n \frac{\lambda}{2} = L$  ens podem preguntar quantes ones estacionàries podem tenir de longitud d'ona igual o superior a  $\lambda$ .

$$n(\lambda) = \frac{2L}{\lambda}.$$

La funció  $n$  augmenta en disminuir  $\lambda$  i l'expressió té més sentit per valors de  $L$  molt més grans que  $\lambda$ .

El número d'ones estacionàries entre  $\lambda$  i  $\lambda+d\lambda$  és

$$dn = 2L \left( \frac{1}{\lambda + d\lambda} - \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{-2L}{\lambda^2} d\lambda.$$

Atès que  $\lambda$  ( $\lambda+d\lambda$ ) és aproximadament igual a  $\lambda^2$ , quan el valor de  $\lambda$  augmenta, el del  $n$  disminueix degut al signe negatiu.

En un volum tridimensional tancat,

$$dn = \frac{-4\pi V}{\lambda^4} d\lambda.$$

### 1.3. El teorema d'equipartició de l'energia

Per un conjunt de partícules en equilibri tèrmic a la temperatura  $T$ , la contribució mitjana a l'energia del sistema de cada terme quadràtic en l'expressió de l'energia total, és a dir, per a cada **grau de llibertat**, és, per partícula igual a

$$\frac{1}{2}k_B T, \text{ essent la constant de Boltzmann } k_B=1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

La constant del Boltzmann és la dels gasos ideals referida a cada partícula:

$$k_B = \frac{R}{N_A},$$

per tant, la contribució molar és

$$E_m = \frac{1}{2}N_A k_B T = \frac{1}{2}RT$$

*Exemple 1:* Es disposa d'un conjunt de partícules movent-se lliurement en una direcció. L'expressió de l'energia és

$$E = \frac{p_x^2}{2m}, \text{ per tant, la contribució mitjana per partícula és de } E = \frac{1}{2}k_B T.$$

*Exemple 2:* Es disposa d'un conjunt d'oscil·ladors harmònics monodimensionals, els quals es poden traslladar o vibrar. L'expressió de l'energia és

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \text{ i la contribució per partícula és de } E = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = k_B T.$$

*Exemple 3:* Es disposa d'un conjunt de partícules movent-se lliurement en tres dimensions (aquest és el cas d'un gas contingut dins un recipient). L'expressió de l'energia és

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

i les contribucions mitjanes per partícula i molar són

$$E = \frac{3}{2}k_B T \quad \text{o} \quad E_m = \frac{3}{2}RT.$$

En resum doncs,

**L'energia es reparteix per igual entre els diferents graus de llibertat.**



Procedim a demostrar l'enunciat anterior per un cas particular. Abans, però, cal repassar com s'avalua la mitjana estadística d'una magnitud.

Per tal d'avaluar la mitjana o el **valor esperat** d'una magnitud  $a$ , emprem la recepta

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\sum_i n_i a_i}{\sum_i n_i},$$

on els termes  $a_i$  representen els diferents valors que pren la magnitud i les constants  $n_i$  són les freqüències absolutes d'aparició o ocurrència de cada terme  $a_i$ . En base a això, es defineix la **probabilitat** d'ocurrència del valor  $a_i$  com el quocient

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}.$$

És immediat demostrar que es compleix que la suma de totes les probabilitats dóna la unitat:

$$1 = \sum_i p_i.$$

Amb aquestes definicions en ma, la mitjana de la magnitud  $a$  també es pot escriure com

$$\langle a \rangle = \sum_i p_i a_i.$$

Aquesta formulació s'aplica en sistemes on hi ha discretització. És immediat referir aquestes expressions pel cas de considerar distribucions contínues de probabilitat. En aquest cas, bàsicament el que es fa és atribuir connotacions de funció (generalment contínua) a les magnituds i a les probabilitats. En conseqüència, els sumatoris s'han de reemplaçar per integrals. Per exemple, la condició que la suma de probabilitats ha de donar la unitat ara s'escriu com

$$1 = \int p(x) dx,$$

on la probabilitat ara depèn d'una variable contínua  $x$  que ha reemplaçat el paper de l'índex enter  $i$  que apareix en els sumatoris. S'integra en tot l'espai de definició de la funció  $p(x)$ . Com a segon exemple, el valor esperat d'una magnitud  $a=a(x)$  ara es calcula com la integral

$$\langle a \rangle = \int p(x) a(x) dx.$$

A continuació apliquem aquests conceptes.

Segons la teoria de la Termodinàmica Estadística, i en base a l'anomenada *distribució de Maxwell-Boltzmann*, quan es disposa d'un sistema monodimensional en equilibri tèrmic i a la temperatura  $T$ , la probabilitat de trobar una partícula amb energia  $E$  o, el que és el mateix, la fracció de partícules amb energia  $E$ , ve donada per la relació

$$p(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{\int e^{-E/k_B T} dE},$$

la qual depèn paramètricament de la temperatura del sistema. És immediat demostrar que

$$1 = \int p(E) dE.$$

En atribuir al sistema una funció energia contínua (estrictament això no és així, però l'aproximació és molt bona), l'energia mitjana del sistema es calcula com

$$\langle E \rangle = \int p(E) E dE = \int \left[ \frac{e^{-E/k_B T}}{\int e^{-E/k_B T} dE} \right] E dE = \frac{\int e^{-E/k_B T} E dE}{\int e^{-E/k_B T} dE}.$$

Considerem ara el cas en què aquesta energia és vibracional i monodimensional:

$$E = E(x) = \frac{1}{2} kx^2,$$

on l'interval de definició de la variable  $x$  és  $(-\infty, +\infty)$ . Atesa la simetria del sistema, caldrà fer la integral respecta a la variable  $x$  en l'interval  $[0, +\infty)$  i tenir present que  $dE = kx dx$ .

Així doncs, l'energia mitjana per aquest grau de llibertat i per partícula es calcula com

$$\langle E \rangle = \frac{2 \int_0^{+\infty} e^{-kx^2/2k_B T} \left( \frac{1}{2} kx^2 \right) (kx dx)}{2 \int_0^{+\infty} e^{-kx^2/2k_B T} (kx dx)} = \frac{\frac{1}{2} k \int_0^{+\infty} e^{-kx^2/2k_B T} x^3 dx}{\int_0^{+\infty} e^{-kx^2/2k_B T} x dx},$$

Les taules d'integrals ens diuen que, en general,  $\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$  per  $n \geq 0$  i  $a > 0$ . Llavors, el valor esperat per una dimensió val

$$\langle E \rangle = \frac{\frac{1}{2} k \frac{1}{2 \left( \frac{k}{2k_B T} \right)^2}}{\frac{1}{2 \left( \frac{k}{2k_B T} \right)^1}} = k_B T,$$

on en el numerador i denominador s'ha fet servir la integral bibliogràfica per valors respectius de  $n=1$  i  $n=0$ , respectivament.

Atès que l'energia vibracional és la suma de l'energia potencial i la cinètica, l'expressió que hem obtingut

dóna compte de dues contribucions, de dos graus de llibertat, per això aquest resultat coincideix amb el doble de  $k_B T/2$ .

#### 1.4. Limitacions de la mecànica clàssica

La física clàssica presenta dues característiques rellevants:

- 1) Prediu una trajectòria *exacta* per un punt material o objecte.
- 2) Únicament controlant les forces, els moments o els impulsos aplicats Permet que els graus de llibertat translacionals, vibracionals i rotacionals accedeixin a qualsevol nivell d'energia.

Aquests fets són els que observem en la nostra experiència diària. A despit de tot això, aquesta no és la manera en què es comporten les partícules microscòpiques. La mecànica clàssica falla estrepitosament quan intenta descriure el comportament de partícules de massa molt petita, de petits moments d'inèrcia, entre les que les transferències d'energia són molt petites, etc. Descobrirem alguns fets experimentals que posen això en evidència i veurem com gràcies a això es va haver de formular una nova teoria, la **teoria quàntica**.

### 1.4.1. El cos negre

Tots els cossos absorbeixen i emeten radiació de forma contínua i de maneres diferents: el vidre d'una finestra absorbeix gran part de la radiació ultraviolada (UV) que li arriba, però en canvi deixa passar la llum visible; un tros de metall absorbeix radiació en el visible i en l'UV, però és transparent als raigs X. Així, la capacitat per emetre o absorbir llum depèn de les característiques del material i de la temperatura d'escalfament. Si s'escalfa un cos (pensem en un metall) a altes temperatures es produeix una emissió d'energia radiant. Per exemple, una bombeta, a baixa temperatura és vermella, a més alta és groga o taronja (per exemple, quan es diu que el sistema elèctric de casa "no te força"), a temperatures més altes és blanca (aquesta és la situació habitual, quan emet en totes les freqüències) i a més alta temperatura esdevé blavosa. El que veiem en una bombeta encesa és radiació que pertany a l'espectre del visible. Quan està vermella també irradia notablement en l'infraroig, i quan es torna blava ho fa en l'ultraviolat. En aquesta seqüència de situacions, cada vegada hi ha involucrada una energia major.

En relació a aquest tipus de resultats, el físic alemany Gustav Robert Kirchoff (1824-1887) va enunciar la llei que diu:

Kirchoff (1859-1860): "La relació entre el poder d'emissió i el d'absorció en raigs de la mateixa longitud d'ona és constant per tots els cossos que estan a la mateixa temperatura".

Kirchoff va demostrar, a través de la Termodinàmica, que la densitat d'energia monocromàtica (energia per unitat de volum i de freqüència) de la radiació en equilibri amb les parets de l'interior d'una cavitat tancada a temperatura fixa era independent de la naturalesa del material de la cavitat i només depenia de la freqüència i de la temperatura.

Aquesta llei ve a dir que el que un cos absorbeix també ho pot emetre, i la relació entre el que absorbeix i el que emet depèn de la temperatura. Si el cos que absorbeix i emet està en equilibri amb l'entorn, absorbirà i emetrà quantitats equivalents de radiació depenent de les seves característiques i de la temperatura. En resum doncs, l'energia emesa i absorbida depèn de la longitud d'ona i de la temperatura. La densitat de radiació augmenta amb la temperatura. En particular això ho experimentem en el visible (recordar l'exemple de la bombeta).

El model que es considera per estudiar aquests fenòmens és el del **cos negre ideal**. El model és degut a Kirchoff. Aquest cos té capacitat màxima d'absorció d'energia i emet, en escalfar-se, en totes les freqüències originant un espectre d'emissió continu (recordem que, en canvi, els espectres atòmics són discrets). Així el cos negre absorbeix i emet completament i de forma uniforme tota la radiació que li arriba. En realitat, però, no hi ha cap substància que s'ajusti a aquest model ideal en tota la gamma completa de longituds d'ona. Experimentalment, actua quasi com un cos negre una cavitat de parets opaques i aïllants (un forn isotèrmic, d'acord amb el model va ser proposat per Wien) on s'ha practicat un petit forat. Això és així perquè tota l'energia radiant que entra pel forat experimenta múltiples reflexions a les parets i és poc probable que torni a sortir. A una determinada temperatura, la poca radiació emesa pel forat és una bona mostra de la radiació d'equilibri que hi ha a dins de la cavitat (perquè aquesta radiació ha estat absorbida i reemesa varies vegades). Es comprova experimentalment que la intensitat d'emissió del cos negre és independent del material amb què està fet i només depèn de la temperatura del cos.

Clàssicament es pensava que l'energia era proporcional al quadrat de l'amplitud de la radiació, o sia, a la suma dels quadrats de les magnituds màximes dels camps elèctric i magnètic:

$$E \propto E_{max}^2 + B_{max}^2 = A^2$$

El cos negre presenta una distribució característica de les energies emeses, que només depèn de la

temperatura del cos. Hi ha dues lleis que regulen la descripció del cos negre quan està en equilibri amb el medi (emet tanta energia com la que rep):

- **La llei del desplaçament de Wien<sup>1</sup>** (1894): Qualitativament, el que ens ve a dir aquesta llei és que, en augmentar la temperatura, la longitud d'ona a la que s'emet la màxima densitat energètica disminueix. Quantitativament, s'enuncia dient que la temperatura d'escalfament i la longitud d'ona en la que es produeix la màxima emissió d'energia radiant són magnituds inversament proporcionals:

$$\lambda_{max} T = A.$$

La constant  $A=0.2987$  cmK. Aquesta llei també es pot expressar com

$$\lambda_{max} T = \frac{1}{5} c_2,$$

amb  $c_2=1.4935$  cmK. Així doncs, tal i com li passava en el cas de la bombeta comentat més amunt, en augmentar la temperatura, el color que s'observa més intensament es desplaça cap al blau i l'ultraviolat (UV) (a més baixes longituds d'ona i més altes freqüències i energies). Aquest resultat és del tot lògic.

- **La llei d'Stefan-Boltzmann<sup>2</sup>** (1879): el poder emissor total o energia emesa per unitat de temps i de volum,  $U$ , és proporcional a la quarta potència de la temperatura absoluta:

$$U = aT^4.$$

Aquí la constant  $a=5.673 \cdot 10^{-8}$  Wm<sup>-2</sup>K<sup>-4</sup>.

Cal notar que els valors numèrics de les constants  $A$  i  $a$  són independents del material de què està fet el cos negre experimental.

Ambdues lleis i la forma de la corba de distribució d'energia no es podien explicar amb raonaments físics convencionals. Si es considera que  $\rho_\lambda$  és l'energia per unitat de volum i per unitat de longitud d'ona, és a dir, una energia per unitat de superfície a una longitud d'ona determinada, s'està definint una densitat d'energia o una densitat dels estats energètics. Així, el diferencial  $dU$  s'expressaria com

$$dU = \rho_\lambda d\lambda,$$

o, atesa la relació  $v=c/\lambda$ , també es pot expressar en termes de la freqüència:

$$dU = \rho_\nu d\nu,$$

Per integració es calcula quina és la densitat d'energia total:

$$U = \int \rho_\lambda d\lambda.$$

<sup>1</sup> Wilhelm Carl Otto Fritz Franz Wien, físic alemany (1864-1928).

<sup>2</sup> Josef Stefan (1835-1893) físic austríac.

Un model basat en oscil·ladors clàssics donat per Lord Rayleigh i James Hopwood Jeans<sup>3</sup> considerava que l'energia dissipada era proporcional al quadrat de l'amplitud d'ona. Se suposava que el camp electromagnètic es podia representar per un conjunt d'oscil·ladors (cada àtom era un oscil·lador) cadascun dels quals emet a una determinada longitud d'ona. Es va efectuar el càlcul calculant dos factors:

1. Quants oscil·ladors emeten a una determinada longitud d'ona. En un volum tancat, les úniques ones vàlides compatibles amb les condicions de contorn són les estacionàries. El nombre de vibracions permeses en un volum  $V$  i en un interval  $d\lambda$  és

$$dn = \frac{-4\pi V}{\lambda^4} d\lambda.$$

Veiem doncs, que en disminuir la longitud d'ona (augmentar la freqüència i, per tant, l'energia de l'ona) augmenta el nombre de vibracions permeses. Hi ha més vibracions a freqüències més altes.

2. Quina energia emet cadascun d'aquests oscil·ladors. Pel principi d'equipartició de l'energia, cada oscil·lador contribueix igual a l'energia total amb un terme

$$\bar{E} = k_B T.$$

Així, s'obté que

$$dU = \rho_\lambda d\lambda = 2 \frac{dn}{V} \bar{E}.$$

El factor 2 prové de considerar alhora els camps elèctric i el magnètic. El terme  $dn/V$  és el nombre d'oscil·ladors que emeten en longituds d'ona compreses entre  $\lambda+d\lambda$  per unitat de volum. Substituint i considerant la relació

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{i, per tant,} \quad dv = \frac{-cd\lambda}{\lambda^2},$$

s'obté una distribució que és proporcional a la temperatura:

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} \quad \text{o bé} \quad dU = \frac{8\pi v^2 k_B T}{c^3} dv.$$

Aquestes relacions expressen la **lleï de Rayleigh-Jeans**, que ens diu que, en augmentar la freqüència, també ho fa la densitat. Aquestes relacions s'ajusten prou bé als resultats experimentals a freqüències baixes, però fallen a altes freqüències. Atès que hi ha més oscil·ladors emetent a altes freqüències que a baixes i, clàssicament, tots contribueixen per igual a l'energia, el resultat de la mecànica clàssica és que la densitat d'energia augmenta amb la freqüència fins fer-se infinita (veure l'expressió de  $dU$ ). Això voldria dir que la densitat d'energia total (el resultat de la integració) és sempre infinita. Segons la mecànica clàssica, doncs, no hauria d'existir la foscor! Veiem que aquest resultat és absurd, que aquest model falla estrepitosament. Era el que es coneixia amb el nom donat per Ehrenferst de **catàstrofe de l'ultraviolat**.

<sup>3</sup> Rayleigh va fer la seva proposta el 1900, i al cap d'uns anys la va reformular afegint una correcció deguda a Jeans.

#### 1.4.1.1. La hipòtesi de Planck

En mecànica clàssica se suposa que un oscil·lador pot admetre energia de forma contínua en increments arbitraris. Això és el que li passa a una corda vibrant, a un pèndol, ...

El 1900 Max Karl Ernst Ludwig Planck<sup>4</sup> va proposar, per explicar les ratlles dels espectres, que l'energia que emetien els àtoms no podia presentar qualsevol valor sinó uns de determinats. És el que s'anomena **quantització de l'energia**. Precisament hi havia dos fets experimentals que corroboraven aquesta teoria: la radiació del cos negre i l'efecte fotoelèctric. Curiosament, Planck era un físic convençut de la solidesa de la teoria de la física clàssica. Tot i això, va ser qui va fer el primer pas cap a la nova teoria quàntica.

Max Planck va suposar, heurísticament, que la llum i tota la radiació es podia entendre com un conjunt de trens d'ones constituïts per paquets individualitzats d'energia, que només depenien de la freqüència de la radiació:

$$\varepsilon = h\nu$$

on  $h$  és la ara anomenada **constant de Planck**:

$$h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Les unitats d'aquesta constant són d'*acció* (energia per temps) i a vegades es fa referència a ella com el quantum d'acció.

Planck va proposar la utilització d'*oscil·ladors quàntics isotròpics* com a components del cos negre. Va admetre que els oscil·ladors no podien emetre energia de qualsevol magnitud, sinó un múltiple de la quantitat fonamental  $h\nu$ , anomenat **quantum d'energia**, que és la mínima que pot absorbir o emetre un oscil·lador:

$$\varepsilon_n = nh\nu$$

expressió on  $n$  és un nombre enter anomenat **nombre quàntic**.

Realment, Planck no va suposar que cada oscil·lador estava quantitzat, sinó que va suposar que l'energia global del sistema obeïa a aquesta quantització. Actualment, encara no se sap en certesa quin itinerari varen seguir els pensaments de Planck. Ell mateix va manifestar canvis d'opinió i punts de vista a mesura que anava reflexionant sobre el tema. Aquí es mostren les idees principals que són l'eix vertebrador de la nova teoria quàntica.

---

<sup>4</sup> Alemanya 1858-1947, Nobel de física el 1918 per les seves contribucions a la física i el descobriment dels quants d'energia.



### 1.4.1.2. La llei de distribució de Planck

Les noves premisses sí que podien explicar les lleis que governen el comportament del cos negre. Per determinar la densitat d'energia total, Planck plantejava el mateix raonament que Rayleigh. Deixava invariant el número d'oscil·ladors i feia canviar l'energia de cadascun d'ells. Per Planck, doncs, el criteri clàssic de l'equipartició de l'energia no es compleix a nivell microscòpic. Va emprar el concepte d'entropia i la llei de distribució de Boltzmann per desenvolupar la seva teoria.

L'espectre d'energies que podia emetre un oscil·lador ara no era continu. Existeixen diferents nivells energètics caracteritzats pel seu nombre quàntic:

$$\begin{aligned} \text{Primer nivell energètic: } n=0: & \quad \varepsilon_0 = 0 \\ \text{Segon nivell energètic: } n=1: & \quad \varepsilon_1 = h\nu \\ \text{Tercer nivell energètic: } n=2: & \quad \varepsilon_2 = 2h\nu \\ \text{Quart nivell energètic: } n=3: & \quad \varepsilon_3 = 3h\nu \\ & \dots \end{aligned}$$

Tot i això, l'espectre observat tenia aparença de continu atès el minúscul valor de la constant  $h$ .

Se suposa que el cos negre està constituït per un conjunt de  $N$  d'oscil·ladors quàntics en equilibri. Aquests  $N$  oscil·ladors es poden agrupar en grups en funció de la seva energia, és a dir, en funció dels nivells que s'estableixen:

$$\begin{aligned} \text{Primer nivell energètic:} & \text{ Hi ha } N_0 \text{ oscil·ladors amb energia } \varepsilon_0 = 0 \\ \text{Segon nivell energètic:} & \text{ Hi ha } N_1 \text{ oscil·ladors amb energia } \varepsilon_1 = h\nu \\ \text{Tercer nivell energètic:} & \text{ Hi ha } N_2 \text{ oscil·ladors amb energia } \varepsilon_2 = 2h\nu \\ \text{Quart nivell energètic:} & \text{ Hi ha } N_3 \text{ oscil·ladors amb energia } \varepsilon_3 = 3h\nu \\ & \dots \end{aligned}$$

Per a cada freqüència es compleix que

$$\sum_i N_i = N.$$

Per altra part, atès que treballem amb un cos que es troba en *equilibri* tèrmic, la distribució dels oscil·ladors i de les seves energies ve determinada per l'anomenada distribució de Maxwell-Boltzmann.

$$N_i = N_0 e^{\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}{k_B T}} = N_0 e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}} = N_0 e^{\frac{-ih\nu}{k_B T}}.$$

Això vol dir que hi ha un lligam entre l'energia de cada oscil·lador i el número total d'oscil·ladors que comparteixen la mateixa energia. De la fórmula es veu, qualitativament, que

1. Hi ha més oscil·ladors que presenten una determinada energia com menor sigui aquesta.
2. Que la temperatura afecta en el sentit que, en augmentar, propicia que s'incrementi el nombre d'oscil·ladors que ocupen nivells d'alta energia.

Podem avaluar la suma total d'oscil·ladors en base al coneixement de quants es troben en un estat. En concret, prenem com a estat de referència el de més baixa energia, també anomenat **estat basal** o **estat fonamental**. Així doncs,

$$N = \sum_{i=0} N_i = \sum_{i=0} N_0 e^{\frac{-ih\nu}{k_B T}} = N_0 \sum_{i=0} e^{\frac{-ih\nu}{k_B T}}.$$

El darrer sumatori és la suma dels termes d'una sèrie geomètrica de primer terme igual a  $a_1=1$  (quan

$i=0$ ) i de raó

$$r = e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} < 1.$$

Es tracta d'una raó més petita que la unitat perquè tots els termes que apareixen a la funció exponencial són positius. Això garanteix la convergència de la suma, la qual es calcula com

$$S = \frac{a_1}{1-r}.$$

Per tant,

$$N = N_0 \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}.$$

**Nota:** el lector pot provar d'arribar al mateix resultat considerant que l'expansió en sèrie de Taylor-McLaurin (expansió en el punt  $x=0$ ) de la funció  $(1-r)^{-1}=1+r+r^2+r^3+\dots$  quan  $r<1$ . És clar que aquesta suma és la dels termes d'una progressió geomètrica de primer terme 1 i raó  $r$ .

L'energia total dels oscil·ladors es pot calcular com la suma de nombre d'oscil·ladors de cada estat multiplicat per la corresponent energia:

$$E = \sum_{i=0} N_i \varepsilon_i = \sum_{i=0} N_0 e^{\frac{-ih\nu}{k_B T}} ih\nu = N_0 h\nu \sum_{i=1} i e^{\frac{-ih\nu}{k_B T}} = N_0 h\nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \sum_{i=1} i e^{\frac{-(i-1)h\nu}{k_B T}}.$$

Si fem el canvi

$$x = e^{\frac{-h\nu}{k_B T}},$$

llavors,

$$E = N_0 h\nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \sum_{i=0} i x^{i-1}.$$

Es sap que, si  $x<1$ , la darrera suma és igual a

$$\sum_{i=0}^{\infty} i x^{i-1} = 0x^{-1} + 1x^0 + 2x^1 + 3x^2 + \dots = 1 + 2x + 3x^2 + \dots = (1-x)^{-2}.$$

En conseqüència,

$$E = N_0 h\nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \left( 1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \right)^{-2}$$

i

$$E = \frac{N_0 h\nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}{\left( 1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \right)^2}.$$

Finalment, l'energia mitjana per a cada oscil·lador és igual a

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\frac{N_0 h \nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}{\left(1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}\right)^2}}{\frac{N_0}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}} = \frac{h \nu e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}} = \frac{h \nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}.$$

Aquí veiem com aquesta energia mitjana no és sempre igual a  $k_B T$ , el valor establert pel principi d'equipartició.

**Nota:** El lector pot demostrar que aquesta expressió de l'energia es redueix a  $k_B T$  quan les freqüències són petites i les temperatures són grans. En aquest cas, el terme que apareix a la funció exponencial tendeix a zero i es pot aproximar  $e^x$  a  $1+x$ .

Així podem calcular quan val el diferencial  $dU$ :

$$dU = 2 \frac{dn}{V} \bar{\varepsilon} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \underbrace{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}_{\rho_\nu} d\nu.$$

I

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad \text{o} \quad \rho_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1}.$$

Aquesta llei es coneix com la **lleï de radiació de Planck**. De fet, Planck ja havia trobat des de feia temps una equació empírica per a la distribució de la radiació del cos negre ben diferent de la donada per Rayleigh i Jeans: era del tipus  $\rho_\lambda = \frac{a}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1}$ .

L'equació teòrica concorda amb els resultats experimentals i va suposar el primer gran èxit de la teoria quàntica. De fet, Planck emprava la constant  $h$  només a efecte d'aconseguir ajustar o predir els resultats experimentals. Tot i això, la seva expressió va servir per obtenir per primera vegada el valor numèric de la constant de Boltzmann i, a partir de la relació amb la dels gasos ideals, ( $k_B = R/N_A$ ) el valor del número d'Avogadro. Atès que el valor de la constant de Planck és tant petit, era plausible pensar que experimentalment no es podria observar la quantització. Això explicava el fet que les mesures fetes es comportessin com un continu. Tot i això, el mateix Jeans va publicar un treball el 1905 que criticava que Planck no hagués fet tendir  $h$  a zero en les seves expressions finals.

Precisament a baixes freqüències o a altes temperatures, es pot aplicar la relació

$$e^x \approx 1 + x \quad \text{per } 0 < x \ll 1,$$

i l'expressió de  $dU$  es transforma en la de Rayleigh-Jeans:

$$dU \approx \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{hv}{\left(1 + \frac{hv}{k_B T}\right) - 1} dv = \frac{8\pi v^2 k_B T}{c^3} dv.$$

Per l'altra banda, a altes freqüències o baixes temperatures es pot aproximar

$$e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1 \approx e^{\frac{hv}{k_B T}},$$

i es veu com l'expressió resultant

$$dU \approx \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{hv}{e^{\frac{hv}{k_B T}}} dv = \frac{8\pi v^2}{c^3} hve^{-\frac{hv}{k_B T}} dv,$$

presenta un terme exponencial decaient que evita la **catàstrofe de l'ultraviolat**.

També es pot obtenir així la **lleï d'Stefan**:

$$U = \int_0^\infty dU = \int_0^\infty \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{hv}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} dv = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4,$$

on la constant de Planck reduïda es defineix com

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Calculant el màxim de la densitat en plantejar l'equació

$$\left(\frac{d\rho}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_{max}} = 0,$$

s'obté la constant

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{4.965k_B}.$$

Aquesta és la **lleï del desplaçament de Wien**, la qual ens permet fer una estimació experimental del valor de  $h$ .

Atès que el valor de  $h$  és tan minúscul, ara s'entén perquè en mecànica clàssica no s'observa la quantització. Un objecte oscil·lant a 1Hz té els nivells d'energia separats  $6.6262 \cdot 10^{-34}$  J i això vol dir que, a la pràctica, es com si tingués una distribució contínua d'energies.

Planck va estar uns deu anys intentant compatibilitzar la seva teoria amb la clàssica. Finalment, el 1911 va admetre que s'havia de modificar la teoria clàssica. El concepte de quantització era tan nou que ni el mateix Planck va gosar donar caràcter general a la seva hipòtesi. En gran part de la seva vida, Planck va pensar que la seva premissa de la quantització no era correcta i que només li permetia justificar una colla reduïda de lleis experimentals. Actualment sabem que el quantum energètic vibracional no s'expressa com  $nhv$  sinó realment com  $(n+\frac{1}{2})hv$ .

Qualitativament, el que hem vist es que

- Planck no considerava, al contrari que Rayleigh, que les energies de cada oscil·lador fossin constants.
- Que la probabilitat relativa de trobar un oscil·lador amb energia igual a  $nh\nu$  és  $p_i \propto e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$ .
- A partir de les expressions derivades, per a una determinada temperatura que fixi una energia mitja del cos negre:
  - A freqüències baixes: la probabilitat es fa gran i molts oscil·ladors emeten a baixa freqüència i l'energia  $E_\lambda$  (la de la llei d'Stefan-Boltzmann) és petita.
  - A freqüències altes: la probabilitat es fa molt petita (degut a la forma exponencial) i pocs oscil·ladors emeten a alta freqüència. L'energia  $E_\lambda$  també és petita.
  - En conseqüència, hi haurà un màxim a la corba de distribució d'energia, tal i com es comprova experimentalment.
  - Això s'observa amb més detall si es planteja el fet que el valor de la funció de distribució de l'energia s'obté multiplicant la probabilitat d'ocupació de cada estat quàntic per l'energia de cada estat. De fet, el producte de la probabilitat pel nombre total d'oscil·ladors ens dóna quants oscil·ladors es troben en un estat determinat. Llavors només cal sumar les seves energies per obtenir el valor de la funció a la que ens referim:  $E \propto p_i \varepsilon_i = nh\nu e^{-nh\nu/kT}$  i aquesta funció té la mateixa forma que la funció  $f(x)=xe^{-x}$ , la qual presenta un màxim com el que s'observa experimentalment.
- Amb la seva teoria, Planck va comprovar que, efectivament, aplicant la hipòtesi de la quantificació, l'equació que s'obtenia es correspon amb la llei de radiació de Planck.
- Es demostra que  $dE(\nu, T) = \rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$  o bé, en ser  $\nu=c/\lambda$  i, llavors,
 
$$d\nu = -c \, d\lambda \lambda^{-2}, \quad dE(\lambda, T) = \rho(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}.$$
- La relació de Planck explica les lleis d'Stefan-Boltzmann i de Wien. La primera s'obté integrant per totes les longituds d'ona i la segona cercant el màxim de la funció de distribució. Es dedueix també de forma teòrica que  $\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}$  i que  $A = \frac{hc}{4.965k_B}$ .

*Problema proposat:* En primera aproximació, el sol es comporta com un cos negre. El seu espectre d'emissió presenta un màxim a la zona del visible (400-700 nm) i la seva temperatura superficial és d'uns 5700 °C. L'estrella Antares, en canvi, presenta el màxim d'emissió a uns 1160 nm. Com és la seva temperatura superficial en comparació a la del sol? Què podem dir respecte al seu color?

### 1.4.2. La capacitat calorífica dels sòlids

En estudiar la capacitat calorífica d'un sòlid ens fixem en com l'energia de la radiació electromagnètica és absorbida per la vibració dels àtoms (aquesta és una de les poques maneres que té el sòlid per emmagatzemar energia, donat que els seus àtoms o molècules constituents no poden girar ni traslladar-se).

Si la física clàssica fos correcta en la seva aplicació en sistemes microscòpics, l'energia mitjana de la vibració de cada àtom oscil·lant en una dimensió seria igual a  $k_B T$ . En disposar de  $N$  àtoms, l'energia vibracional total del sòlid hauria de ser igual a  $3Nk_B T = 3RT$ . Aquesta seria la contribució de l'energia vibracional a l'energia molar interna:

$$U_m = 3RT.$$

Per definició, la capacitat calorífica a volum constant hauria de ser

$$C_V = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \quad \text{Llei de Dulong i Petit.}$$

Aquesta es la llei coneguda com **Llei de Dulong i Petit** i segueix prou bé a temperatures altes, però no a temperatures baixes (veure la figura).

La hipòtesi de la quantificació de Planck la va emprar Einstein per explicar la dependència de la capacitat calorífica dels sòlids en funció de la temperatura. El 1906, Einstein proposa que cada àtom en un sòlid es comporta com un oscil·lador harmònic independent que vibra a una determinada freqüència  $\nu$ , que és característica del sòlid. Tal i com passava en el cas del cos negre, es disposa d'una distribució dels oscil·ladors per nivells. Per tant, per cada àtom i direcció de vibració, el valor mig de l'energia serà igual a

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}.$$

En disposar de  $N$  àtoms i 3 direccions de vibració, l'energia mitjana vibracional del sòlid valdrà

$$\bar{\varepsilon} = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad \text{i} \quad U_m = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}.$$

i en derivar es troba que

$$C_V = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3N_A k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left( \frac{e^{\frac{h\nu}{2k_B T}}}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right)^2,$$

que es coneix amb el nom de **fórmula d'Einstein** de les capacitats calorífiques.

Ara comprovarem que en condicions d'alta temperatura o, en general, quan  $kT \gg h\nu$ , es compleix la llei de Dulong i Petit. En aquestes condicions es pot aproximar

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \quad \text{i} \quad e^{\frac{h\nu}{2k_B T}} \approx 1 + \frac{h\nu}{2k_B T} \approx 1$$

i

$$C_V \approx 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left( \frac{1}{\left( 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \right) - 1} \right)^2 = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left( \frac{1}{\frac{h\nu}{k_B T}} \right)^2 = 3R.$$

A temperatures altes, hi ha prou energia com perquè pràcticament tots els oscil·ladors s'excitin. Tots els  $3N$  oscil·ladors contribueixen a l'energia  $U_m$  i la capacitat calorífica s'atansa al valor clàssic de  $3R$ .

En canvi, a baixes temperatures,

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \approx \infty$$

i

$$C_V \approx 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left( \frac{1}{\infty} \right)^2 = 0.$$

Això es justifica dient que a baixes temperatures hi ha pocs oscil·ladors que tinguin prou energia per oscil·lar i, per tant, en ser escalfats no s'exciten (els nivells d'energia superior a la de l'estat fonamental pràcticament no estan poblats), en conseqüència, no varia l'energia interna, el seu valor és constant i la seva derivada, la capacitat calorífica, val zero.

La fórmula d'Einstein no s'acaba ajustant exactament a les dades experimentals, encara que la predicció qualitativa és la correcta. Les desavinences apareixen a la zona de baixes temperatures. El resultat es pot millorar considerant que no tots els àtoms oscil·len a la mateixa freqüència sinó que ho fan en un rang determinat de freqüències. Debye va tenir en compte aquest fet, i la seva fórmula s'ajusta encara molt més bé als resultats experimentals. Fins i tot podia reproduir el resultat experimental que, a temperatures properes al zero absolut, la capacitat calorífica del sòlid es comporta com la funció  $T^3$ . En el seu model, la capacitat calorífica per un mode normal pren la forma

$$C_V^{(\nu)} = 3R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

on  $\theta_D$  es coneix amb el nom de temperatura de Debye, la qual és depenent de cada sòlid. En el model d'Einstein, la capacitat calorífica decreixia més ràpidament que la funció  $T^3$  en apropar la temperatura al zero absolut.

### 1.4.3. L'efecte fotoelèctric

Si s'acceptava la hipòtesi de Planck, en veure que els oscil·ladors atòmics només podien emetre o rebre porcions de llum múltiples d'una quantitat  $h\nu$ , es va pensar si la mateixa llum (radiació) no estaria composta per entitats discretes d'energia de magnitud  $h\nu$ .

L'efecte fotoelèctric és el fenomen consistent en arrencar electrons d'una superfície metàl·lica mitjançant la incidència de radiació (generalment visible o ultraviolada) sobre la mateixa. El primer que el va observar va ser, el 1887-1888, el físic alemany Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894). Aquest científic estudiava què passava quan enviava una guspira elèctrica d'un elèctrode a un altre a través de l'aire. Va veure que, quan en el càtode (pol negatiu) es feia incidir llum ultraviolada, la guspira saltava molt més fàcilment. Ho va descobrir accidentalment, quan intentava trobar l'evidència experimental de les ones electromagnètiques predites per la teoria de Maxwell.

Els metalls alcalins ja presenten l'efecte amb radiació visible. El 1902, el físic alemany Philipp Eduard Lenard (Alemanya 1862-1947, Nobel de física el 1905 pel seu treball en raigs catòdics), antic ajudant de Hertz, va demostrar que l'efecte es produeix per l'emissió d'electrons per part del metall.

La teoria clàssica permetia explicar l'arrencament dels electrons, però no els altres detalls de l'experiment que ara es destaquen:

1. No totes les freqüències són útils per arrencar els electrons, només a partir d'una de determinada, la **freqüència llindar**, es produeix el fenomen. La freqüència llindar depèn del metall amb què es treballa i és *independent de la intensitat de la radiació*.
2. L'energia dels electrons emesos és proporcional a la freqüència de la radiació incident. S'ha de pensar que, segons la teoria de la radiació electromagnètica, l'energia de la radiació no depenia de la seva freqüència sinó només de la seva amplitud.
3. L'energia dels electrons emesos és *independent de la intensitat de la radiació*. La teoria de la radiació preveia que l'energia dels electrons augmentaria en fer-ho la intensitat.
4. En augmentar la intensitat de la radiació, augmenta el nombre d'electrons emesos per unitat de temps. Fins i tot a intensitats molt baixes, els electrons s'arrenquen de forma immediata sempre i quan la freqüència de la radiació sigui superior a la llindar.

Aquests fenòmens no es poden explicar a partir de la teoria clàssica. El nombre d'electrons arrencats depèn del nombre de fotons incidents, o sia, de la intensitat de la radiació. En augmentar la intensitat de la radiació, es mesurarà un increment de la intensitat elèctrica, però no de la velocitat (el potencial mesurat) dels electrons. Per fer variar la velocitat dels electrons, no hi ha més remei que variar la freqüència del raig incident.

Lenard, el 1902, va veure com el corrent fotoelèctric depenia de forma no lineal amb la freqüència del raig incident.

El 1905 Albert Einstein (Alemanya 1879-1955, Nobel de física el 1921 per les contribucions a la física teòrica i pel descobriment de la llei de l'efecte fotoelèctric) va trobar l'explicació del fenomen quan encara treballava a l'oficina de patents de Suïssa. Einstein emprà la idea de la quantització de l'energia. Va postular que també l'energia de la radiació incident era discontinua i que els responsables del fenomen eren els **fotons** (nom donat posteriorment per G.N.Lewis) o paquets d'ones. Einstein va aplicar un balanç d'energia: l'energia aportada pel fotó s'inverteix en:

- 1) Arrencar (si es pot) l'electró del metall, substraent-lo de l'estructura metàl·lica.
- 2) L'energia romanent serveix per conferir a l'electró una determinada energia cinètica.

Així escrivim<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Sembla que fins el 1907 Einstein no va acceptar la teoria de la quantització de Planck. Ell no



$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2$$

on  $\Phi$  és l'anomenada **funció de treball**, és a dir, l'energia mínima requerida per l'extracció de l'electró del metall. El terme  $mv^2/2$  és l'energia cinètica de l'electró lliure. Si l'electró arrencat té una energia cinètica zero, s'escriu

$$h\nu_0 = \Phi$$

on  $\nu_0$  és la **freqüència llindar** (la qual depèn de cada material). Arreglant termes, s'arriba a:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0),$$

i es demostra així que l'energia cinètica de l'electró és funció lineal de la freqüència de la radiació incident. De la representació gràfica d'aquesta funció es veu que, fent una extrapolació, es troba la freqüència llindar i que el pendent de la recta és la constant de Planck. Per a diferents metalls obtindrem diferents talls a l'eix d'abscisses (diferents valors de  $\nu_0$ , atès que depèn de cada material) però el mateix pendent (el valor de la constant universal  $h$ ). L'energia cinètica de l'electró es determina mesurant el corrent o potencial que genera (a la figura es compleix que  $eV=mv^2/2$ ) o bé veient com es corba la seva trajectòria en passar per un camp magnètic. Així, aquest experiment, és un mètode senzill que tant permet trobar la freqüència llindar característica d'un metall com el valor de la constant  $h$ , corroborant la teoria de la quantització.

L'explicació dels fenòmens rau en el fet que l'emissió d'un electró està relacionada amb la freqüència (l'energia) de la radiació i no amb la intensitat. La intensitat no afecta a la velocitat de sortida de l'electró (la seva energia cinètica) sinó al nombre total d'electrons emesos. Cada fotó pot arrencar un electró.

La teoria d'Einstein es va mantenir sense verificar durant una dècada. Això era degut a la gran dificultat que suposava tenir les superfícies del metall totalment incontaminades. El 1916, Robert Andrews Millikan en va fer els primers experiments en treballar amb els metalls en el buit. Va determinar el valor numèric de la constant de Planck a partir de les equacions relacionades amb l'efecte fotoelèctric.

Es pot entendre l'efecte fotoelèctric considerant el xoc elàstic entre dues partícules. Durant aquest xoc, hi ha la transferència d'energia. És clar que si es pensa així caldrà assignar al fotó una certa massa per tal de conferir-li una certa quantitat de moviment. Així sorgeix la pregunta: la llum està composta per una ona o per matèria? L'efecte Compton (1922-1923) va confirmar la natura corpuscular de la llum.

Arrel de les interaccions ona-materia que es produïen a l'experiment de l'efecte fotoelèctric, Arthur Holly Compton<sup>6</sup> volia estudiar-ne la seva natura. A partir de 1921 va publicar els seus resultats sobre l'estudi de la col·lisió fotó-electró irradiant electrons atòmics amb raigs X. Tal i com passa macroscòpicament, si hi hagués un xoc frontal l'electró hauria de sortir en la direcció del raig. Pel cas d'un xoc no frontal, ambdues "partícules" emergirien en sengles direccions. S'esperava que la longitud d'ona del raig fos més gran (menor energia i freqüència) després del xoc que abans, indicant una pèrdua d'energia en el xoc. I així va ser. La relació entre les longituds d'ona del raig incident,  $\lambda_0$ , i l'emergent,  $\lambda$ , és:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

emprava en els seus treball la constant  $h$ , sinó que l'expressava d'una altra manera:  $R\beta\nu/N_A$ .

<sup>6</sup> USA 1892-1962, Nobel de física el 1927 pel descobriment de l'efecte que du el seu nom.

essent  $\theta$  l'angle de desviació de la direcció inicial del raig X i el terme

$$\frac{h}{m_e c} = 2.43 \text{ pm}$$

s'anomena *longitud d'ona de Compton*.

L'equació anterior es dedueix fàcilment si al fotó se li assigna una quantitat de moviment igual a

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$$

de tal manera que la longitud d'ona (o la freqüència) també dona compte de les característiques corpusculars (quantitat de moviment) del raig. Aquesta relació es pot obtenir en igualar dues energies:  $E=mc^2$  i  $E=h\nu$ . En la col·lisió, part del moment és cedit a l'electró, el qual adquireix un moment igual a  $m_e v$ .

És curiós pensar que Isaac Newton (1642-1726) ja atribuïa a la llum característiques de corpuscle, tot i que mai va poder posar això en evidència.

El següent esquema mostra alguns dels experiments que recolzen la teoria de la dualitat ona-corpúscle:

Dualitat	Ona	Interferència Difracció (els electrons es comporten igual que els raigs X) Dispersió
	Corpúscle	Radiació del cos negre Efecte fotoelèctric Efecte Compton

#### 1.4.4. Els espectres atòmics

En condicions normals, els àtoms no emeten radiació, però hi ha situacions en les que això sí que es produeix. A mitjans del segle XVIII els científics s'adonaren que, en determinades circumstàncies, els àtoms emetien lluminositat de freqüència particular, de diferents coloracions. Els colors lligats a diferents compostos són, per exemple, els que es mostren a la taula següent:

<b>Metall</b>	Na	K	Li	Sr	Ba
<b>Color</b>	groc	violat	vermell	vermell	verd

... com molt bé saben els tècnics en pirotècnia.

El 1666 Newton va estudiar el fenomen de la dispersió de la llum. És ben conegut el seu experiment consistent en fer passar la llum blanca per un prisma i desgranar-la en les diferents longituds d'ona. Talbot (1834), mitjançant un prisma òptic, va veure que els dos compostos anteriors vermells (liti i estronci), presentaven espectres diferents. Això li va fer pensar que les diverses radiacions lluminoses eren característiques de cada element.

Amb el prisma òptic (el qual va evolucionar fins a l'espectroscopi dissenyat per Bunsen i Kirchoff el 1859) es podien determinar aquestes freqüències característiques. Les radiacions es poden plasmar en una placa fotogràfica en forma de línies discretes i característiques (a tall d'empremta espectroscòpica) de cada àtom (espectre d'emissió). Així es pogueren descobrir nous elements amagats en diversos minerals, per exemple, el Cs, el Rb, el Tl i l'He.

Així doncs, durant molt temps es disposava de l'evidència experimental dels espectres, però no hi havia cap teoria que en donés cap explicació.

Abans del 1913 es disposava també de les dades experimentals de l'espectre de l'àtom d'hidrogen. Una anàlisi matemàtica posà al descobert que les diferents transicions energètiques en el visible es troben seguint la fórmula de Johann Jakob Balmer (1885)<sup>7</sup>:

$$\lambda = \frac{m^2 A}{m^2 - 2^2},$$

La qual ara escrivim com

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

on  $R_H$  és una constant anomenada **constant de Rydberg** (Johannes Robert Rydberg, espectroscopista suec, 1854-1919, va ajustar l'equació el 1890):

$$R_H = 10967758'5 \text{ m}^{-1}$$

En el futur, es veuria que les línies estaven classificades en les anomenades sèries. Cada sèrie era un grup de línies. Les sèries per a l'àtom d'hidrogen ja es poden agrupar visualment de forma aproximada. Es troba que l'equació completa i general és

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

<sup>7</sup> 1825-1898, era professor de matemàtiques d'una escola de noies a Basel, Suïssa.

on  $n_1$  i  $n_2$  són nombres naturals ( $n_1 < n_2$ ) i que es coneix amb el nom de fórmula de Rydberg-Balmer-Ritz. (Walter Ritz, 1878-1909, físic suís). Cada sèrie s'origina mantenint fixat un valor de  $n_1$ . Els noms atorgats a cada sèrie són:

$n_1$	Nom	Any descobriment	Regió de l'espectre
1	Lyman	1916 (1906?)	UV
2	Balmer	1885*	Visible
3	Paschen	1908*	IR
4	Brackett	1922	IR
5	Pfund	1927	IR
6	Humphreys	1952	IR

\*abans del 1913, any en que es va donar el model atòmic de Bohr. Theodore Lyman (1874-1954, físic americà), Friedrich Paschen (1865-1940, físic alemany)

Exercici: En aquesta taula que s'acaba de veure, cap on augmenta la freqüència de la radiació? i la longitud d'ona? Perquè creus que la sèrie de Balmer fou la primera en observar-se?

Tornem a insistir en el fet que fins abans del 1913 si que es disposava dels resultats experimentals dels espectres atòmics, es disposava també d'equacions que ajustaven molt bé dits resultats ... però no hi havia cap teoria que els justificués. El 1913, el model atòmic de Bohr va permetre interpretar la fórmula empírica de Balmer-Rydberg-Ritz. En aquest model es considera que els àtoms només poden existir en uns estats determinats, denominats estacionaris, caracteritzats per un valor determinat de l'energia. La conseqüència d'això és que els àtoms només poden absorbir o emetre quantitats discretes d'energia. Si l'energia d'un àtom pot disminuir en una quantitat  $\Delta E$ , s'allibera un fotó d'aquesta mateixa energia i, per tant, caracteritzat per una freqüència igual a

$$\nu = \frac{\Delta E}{h},$$

la qual origina una línia discreta a l'espectre.

### 1.5. Noves conjectures

Així, els espectres mostraven que els àtoms només poden absorbir o emetre energia de forma quantitzada. La mecànica clàssica no permetia explicar cap d'aquests experiments que s'han descrit. Tot apuntava a que els conceptes bàsics de la mecànica clàssica no eren aplicables als sistemes microscòpics. Els físics es trobaven en la necessitat de trobar una nova teoria.

### 1.5.1. La hipòtesi de Louis de Broglie

Hem vist com els fotons són radiació que interacciona amb la matèria, però que dita interacció no s'explica a partir de la teoria ondulatoria (recordem l'efecte fotoelèctric). Si la radiació té característiques de partícula, no podria ser que la matèria també fos una ona? De fet, la hipòtesi de Louis-Victor de Broglie (França 1892-1987, Nobel de física el 1929 pel descobriment de la condició ondulatoria dels electrons) admet que els cossos són entitats a les que es pot atribuir propietats d'ona i de matèria alhora. És en el moment d'efectuar un experiment on es manifesten d'una o altra manera. La realitat és complexa perquè cap dels dos models explica enterament els fenòmens i cal recórrer a un o altre en funció del resultat experimental. De Broglie va basar els seus raonaments en els paral·lelismes que hi ha entre la teoria mecànica (matèria) i l'electromagnètica (radiació). Destaquem les parelles

- trajectoria-camí del raig
- potencial-índex de refracció ( $n$ )
- principi de Maupertuis (en un camí es fa mínima la integral  $\int \sqrt{E - V} dS$ ), principi de Fermat (en òptica, el principi de mínim temps diu que, en el camí d'un raig, la integral  $\int n^{-1} dS$  és mínima)
- etc.

Les dues realitats no entren en conflicte. Ja diu de Broglie que, en manifestar-se una, s'esfuma l'altra. El problema està en que no sabem descriure-ho exactament com és i recorrem a una de dues descripcions segons ens convé en cada moment.

El 1924 de Broglie va establir la teoria de la **dualitat ona-corpúscle**. Les partícules tenen associada una ona anomenada **ona pilot** de la que es pot caracteritzar la seva longitud d'ona i l'energia:

Una partícula de massa  $m$  i quantitat de moviment  $p=mv$  amb una energia total  $E$ , té associada una ona pilot de freqüència  $\nu$  i longitud d'ona  $\lambda$  donades per els relacions

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{i} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

respectivament, i les propietats de propagació d'aquesta ona governen el moviment de la partícula.

Efectivament, la hipòtesi de de Broglie és una generalització de la dualitat ona-partícula de la llum. El fotó es pot considerar una partícula a la que se li associa una massa en repòs nul·la:  $m_0=0$ , tot i que tingui una massa relativista  $m$  en moure's a la velocitat de la llum  $c$ . Segons la teoria de la relativitat d'Einstein, l'energia del fotó és

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

on la quantitat de moviment és  $p=mc$ . En ser  $m_0=0$  (massa en repòs) es té

$$E = pc = mc^2 \quad (\text{teoria corpuscular})$$

i, per comparació amb  $E=h\nu$  (teoria quàntica), juntament amb  $\nu=c/\lambda$  es té  $mc^2=hc/\lambda$  d'on

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mc}$$

Podem comparar aquesta expressió amb la longitud d'ona de Compton. De Broglie la generalitza atorgant a  $c$  el valor de la velocitat  $v$  que tingui la partícula en qüestió.

La hipòtesi de Planck, l'explicació de l'efecte fotoelèctric i el model de Bohr portaren a acceptar la teoria de la dualitat ona-còrpuscle.

Són ben conegudes les comparacions que es fan de les longituds d'ona de diversos cossos que es mouen a una velocitat característica. Per exemple:

Cos	massa	velocitat / $\text{ms}^{-1}$	longitud d'ona / Å
electró	$9.1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$	$10^6$	7
bala de fusell	30 g	400	$5.5 \cdot 10^{-25}$

A efectes comparatius pensem que la longitud d'ona del visible és d'uns  $10^4$  Å. A partir de les dades de la taula veiem que l'electró tindrà un poder penetrant encara molt més elevat (els electrons es fan servir per obtenir espectres de difracció). Pel cas de les partícules macroscòpiques, la longitud d'ona és tan petita que és indetectable. Ni tan sols és comparable a les mides atòmiques. Es tracta d'una transmissió lineal, sense possibilitat de difractar-se.

Efectivament, sota certes condicions, les partícules es comporten com ones:

Per a les partícules atòmiques, la longitud d'ona és de l'ordre de la seva pròpia mida. Es confon la partícula amb l'ona. L'ona és detectable i pot presentar fenòmens de difracció. De fet, Clinton Joseph Davisson<sup>8</sup> i Lester Halbert Germer (tots dos treballaven als laboratoris Bell) varen comprovar 3 anys més tard, el 1927, que un feix d'electrons es podia difractar en interaccionar amb els àtoms d'un cristall de níquel. Més tard G. P. Thomson va obtenir espectres de difracció a partir de fines capes de cel·luloide i d'or<sup>9</sup>. Emprant llavors l'equació dels Bragg, es va calcular la longitud d'ona associada als electrons, la qual va coincidir molt bé amb la donada per la fórmula de la teoria de la dualitat de de Broglie. El 1932, Otto Stern<sup>10</sup> obtindria resultats semblants utilitzant àtoms d'heli, sodi i molècules d'hidrogen. Aquests experiments evidenciarien que, efectivament, els efectes ondulatoris són també propis de les partícules microscòpiques. El microscopi electrònic és una aplicació tècnica del fenomen: un feix d'electrons es comporta com una ona.

La hipòtesi de de Broglie també es va corroborar experimentalment a partir dels resultats experimentals obtinguts en l'efecte Compton.

<sup>8</sup> USA 1881-1958 Nobel de física el 1937 juntament amb Sir George Paget Thomson –fill de J.J.Thomson-, pel descobriment experimental de la difracció dels electrons per cristalls.

<sup>9</sup> Curiosament, i en certa manera, J.J.Thomson va obtenir el premi Nobel per mostrar que l'electró és una partícula, mentre que el seu fill, G.P.Thomson el va rebre per mostrar que l'electró és una ona.

<sup>10</sup> Alemanya 1888-1969, Nobel de física el 1943 per la seva contribució al desenvolupament del mètode del raig molecular i el descobriment del moment magnètic del protó.

### 1.5.2. El principi d'incertesa o d'indeterminació de Heisenberg

El fet que una partícula de mida atòmica s'associa a una ona implica que, a aquest nivell, no té sentit parlar de la posició de la mateixa. Atès que la partícula es descriu en el si d'un paquet d'ones i de l'ona pilot, s'ha de parlar de les posicions en termes probabilístics. Per altra banda, el gir de l'ona-electró en el radi de Bohr fa que la partícula es pugi trobar a qualsevol lloc de la trajectòria i en qualsevol moment. La partícula està "difuminada" per tota una porció de l'espai. No ocorre com en la mecànica clàssica de Newton:

- En el marc de la *Mecànica newtoniana*: una equació com, per exemple,  $s(t)=s_0+v_0t+a^2/2$  determina de forma unívoca la posició de la partícula una vegada es coneix el temps  $t$ , alhora, es pot conèixer la quantitat de moviment del corpuscle. Fins i tot es pot conèixer la posició del corpuscle en temps passats.
- En el camp de la *Mecànica Quàntica*, a nivell subatòmic, la partícula és una ona i **perdem la noció de posició**. La longitud d'ona ens informa sobre l'ordre de la incertesa en la posició de la partícula. A més a més, si aquesta incertesa es fa petita, la incertesa lligada a la velocitat i la quantitat de moviment es fan grans i viceversa. La mecànica quàntica ens obre les portes a un món **indeterminista i probabilístic**.

Werner Karl Heisenberg es va preguntar sobre l'efecte de la hipòtesi de de Broglie en la mesura experimental de certes propietats de les partícules microscòpiques o subatòmiques. En el món macroscòpic no cal amoïnar-se per l'ona associada a una partícula, atès que la seva longitud d'ona no es pot mesurar amb cap aparell. Però en el món microscòpic el valor de  $h/mv$  no és menyspreable. I hi ha fenòmens de difracció de partícules subatòmiques en molècules i cristalls.

En mecànica clàssica hom pot mesurar sempre i alhora la posició i la velocitat d'una partícula en qualsevol moment. La mecànica newtoniana permet que, coneixent  $v$  i  $x$  en un instant i les forces que actuen en cada moment, calcular la posició i velocitat de la partícula en un altre instant. Heisenberg proposa una sèrie d'experiments on mostra que això no passa a nivell microscòpic. Considerem una partícula de massa  $m$  i velocitat  $v$  que es mou en la direcció de l'eix  $x$ , de manera que no té component de velocitat en l'eix  $y$ :  $v_y=0$ . Per aquesta partícula no coneixem quina és la seva coordenada  $y$  i la volem determinar. Ho fem col·locant una escletxa tant petita com ens interressi (mai podrà ser més petita que la longitud d'ona associada a la partícula) a fi d'observar el camí de la partícula i, per tant, el valor de  $y$  amb la màxima precisió. Però resulta que la partícula té associada una longitud d'ona igual a  $\lambda=h/mv$ . Quan les dimensions de l'escletxa siguin de l'ordre de d'aquesta longitud d'ona, hi haurà difracció i en la pantalla detectora es veurà una imatge de difracció. L'espectre es fa realment amb un feix d'electrons, si es fes amb un sol electró es generaria un sol punt, però en repetir l'experiment la posició d'aquest punt va canviant (això ja evidencia el tarannà indeterminista i probabilístic del fenomen). En ella, la distància entre dos màxims es correspon a un valor de  $n\lambda$  ( $n=0,1,2,\dots$ ) igual a la diferència de dos camins recorreguts per les ones difractades des de cada vora de l'escletxa. En associar l'amplada de l'escletxa a l'incertesa en la mesura de  $y$ ,  $\Delta y$ , el límit de precisió en la mesura de  $\Delta y$  es relaciona amb la mesura del radi del primer cercle:

$$\Delta y \sin\theta = \frac{\lambda}{2}.$$

La difracció ha atorgat una nova component al moviment de la partícula. Ara  $v_y \neq 0$ ,  $p_y \neq 0$  i la partícula anirà a parar a un punt situat entre els límits de la difracció. La nova direcció del moment no la podem definir amb més precisió que el gruix angular  $\pm\theta$ .

$$p_y = p \sin \theta \quad , \quad \Delta p_y = 2p \sin\theta = \frac{2p\lambda}{\Delta y}$$



$$\Delta p_y \Delta y = 2p\lambda = \frac{2h}{\lambda} \frac{\lambda}{2} = h.$$

$\Delta y$  és la incertesa en la mesura de la coordenada i  $\Delta p_y$  és la incertesa en el coneixement del moment lineal. En el coneixement simultani de  $y$  i  $p_y$  hi ha una incertesa que sempre és

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Aquesta és una de les expressions matemàtiques del

**Principi d'incertesa de Heisenberg (1927):**

*Resulta impossible determinar simultàniament i amb precisió arbitrària la posició i la quantitat de moviment d'una partícula elemental.*

És a dir, un guany en la informació de la posició comporta una pèrdua simultània d'informació en el moment. Això vol dir, per exemple, que el coneixement força precís de la posició de la partícula implica que tindrem una incertesa molt gran respecte al valor de la seva velocitat. Recíprocament, si coneixem prou bé la velocitat, no hi haurà manera d'acotar satisfactòriament el valor de la posició. Hi ha un valor òptim que indica la millor aproximació conjunta que es pot fer per part de les dues variables. Aquest valor està reflectit en la desigualtat que s'acaba d'escriure més amunt.

En el món macroscòpic podem observar i mesurar les propietats d'un fenomen sense influir de manera significativa sobre el fenomen en qüestió. En canvi, en el món atòmic no podem passar per alt la pertorbació produïda per la interacció amb els aparells de mesura. Les energies a aquesta escala són tant petites que fins i tot la mesura feta amb més cura es tradueix en pertorbacions substancials del fenomen observat. No podem garantir que els resultats de la mesura descriguin exactament el que hauria passat en absència dels aparells de mesura.

Però ha de quedar molt clar que el principi d'incertesa és una característica inherent de la natura: encara que es construeixi algun aparell perfecte (ideal) de mesura, mai aconseguirem mesurar alhora dues variables conjugades amb precisió arbitrària. No s'ha de pensar mai que el principi d'incertesa és indicatiu d'un error humà o de les màquines. El que fa és reflectir una característica de la natura que hem d'assumir.

El principi d'incertesa ha tingut una gran repercussió en Filosofia. Concretament, a la teoria del coneixement perquè aparentment limita el poder de comprensió o assimilació de la realitat per part nostre. Per exemple, en no poder conèixer alhora la posició i velocitat d'una partícula microscòpica, no es pot parlar de trajectòria, ni de la seva posició en el passat o el futur. Només es poden fer valoracions probabilístiques.

Segueixen alguns exemples on es manifesta el principi d'incertesa:

- Pensem en el cas d'una ona amb longitud d'ona coneguda. En sabem la seva velocitat però, atès que es propaga en tot l'espai, no en coneixem la seva posició.
- Un altre exemple consisteix en trobar la posició i el moment d'un electró a través de l'efecte Compton, enviant un sol fotó contra l'electró. En aquest cas, la incertesa en la posició de l'electró serà de l'ordre de la longitud d'ona i també hi haurà incertesa en la mesura de la quantitat de moviment de l'electró. Experimentalment també es veurà en l'incertesa en la mesura de l'angle  $\theta$ . Per altra banda, si suposem que l'electró estava quiet, després de l'experiment ha adquirit una certa energia cinètica: la mesura invalida els resultats obtinguts: les dades han canviat i aquests resultats ja no són vàlids després de l'experiment.
- Finalment, podem pensar en un exemple naïve ubicat en el món macroscòpic: considerem el fet de mirar si ve algun cotxe abans de travessar a peu un carrer: si en veiem un i ens el mirem un sol moment sabem la posició molt exactament, però és perillós travessar el carrer en aquell mateix moment perquè no en podem apreciar correctament la velocitat. En canvi, si el mirem durant una estona més llarga, podrem fer-nos una bona idea de la seva velocitat ... però durant aquest temps s'haurà mogut i no podrem dir amb precisió on es troba! És evident, però, que a aquest exemple no exemplifica amb exactitud el principi d'incertesa (perquè considerem un objecte macroscòpic!). Així, per exemple, és possible instal·lar un dispositiu dins el cotxe que, en el moment que el mòbil passa per un cert lloc (i se sap la seva posició) registra la velocitat instantània en aquell moment (se sap, alhora, la seva velocitat).

Per a una partícula amb velocitat  $v_y$ , atès que hi ha associada una imprecisió  $\Delta y$ , també hi haurà una incertesa en la mesura del temps,  $\Delta t$ :

$$\Delta t = \frac{\Delta y}{v_y}$$

i una incertesa en l'energia relacionada amb  $\Delta p_y$ :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}vp \quad ; \quad \Delta E = v_y \Delta p_y .$$

Llavors

$$\Delta t \Delta E = \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} .$$

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} .$$

Si una transició electrònica es produeix des de l'estat fonamental,  $\Delta t$  és gran i  $\Delta E$  és petita. Per tant, la línia espectral és estreta. Si l'àtom o molècula es troba en un estat excitat, el temps de vida mitjana és curt,  $\Delta t$  és petita i, per tant,  $\Delta E$  haurà de ser gran i la línia espectral serà més ampla. Així, la incertesa en l'energia de l'estat està lligada al seu **temps de vida mitjana**. Si un estat té una energia amb poca incertesa, el seu temps de vida mitja no quedarà ben especificat. En el cas contrari on la incertesa en l'energia sigui gran, el temps d'estada en aquell estat es pot conèixer amb molta més precisió.

A tall d'exemple, podem dir que si en el model (erroni) de l'àtom de Bohr assignem a les possibles òrbites de l'electró un radi de gir perfectament definit (ara ja sabem que la idea clàssica de trajectòria no ens serveix), aquestes tindran una energia també exacta. En una transició, en passar l'electró d'una òrbita  $n$ , amb energia  $E_n$ , a una altra  $m$ , amb energia  $E_m$ , la diferència energètica també donarà un nombre exacte i el mateix podem dir de la freqüència lligada al procés:

$$\nu = \frac{|\Delta E_{mn}|}{h} = \frac{|E_m - E_n|}{h}$$

En aquest cas, la línia espectral seria una línia infinitament fina (matemàticament representaria a un punt exacte de la recta dels nombres reals) i no hi hauria cap aparell que la pogués detectar. No es podrien mesurar els espectres. És gràcies al principi d'incertesa que la posició i l'energia de les òrbites no està definida i que la seva incertesa aporta en últim terme una incertesa en la ratlla espectral. El resultat és que la ratlla és en realitat una banda amb una certa amplada. L'amplada en relaciona amb la incertesa de les energies dels nivells  $n$  i  $m$  dels que hem parlat.

En les desigualtats que enuncien el principi d'incertesa, les unitats del producte de les magnituds que entren en conflicte són les mateixes que les de la constant de Planck: unitats d'acció o, el que és el mateix, d'energia per temps. Les dues desigualtats que hem vist es pot generalitzar per altres productes de variables que aporten les mateixes unitats. Aquestes variables s'anomenen **variables conjugades** o **variables complementaries**.

Originalment, Heisenberg va anomenar el seu principi com el de "no-finesa" (unsharpness, en anglès i Unshärfepinzipp, en alemany). Més tard es va canviar el nom pel (menys encertat) de "incertesa" (uncertainty, en anglès i Unsicherheitsrelation, en alemany). Hi ha autors que prefereixen utilitzar el terme "indeterminació".

... ja ho deia el genetista J.B.S. Haldane (1930): "the universe is not only queerer than we suppose, but queerer than we can suppose...." ("l'univers no és només tan estrany com suposem, sinó més estrany del que podem suposar...").