Promieniowanie termiczne ciał. Prawo Kirchoffa.

Promieniowanie termiczne ciał w myśl klasycznej elektrodynamiki powstaje w wyniku przyspieszeń, jakich doznają ładunki elektryczne w cząsteczkach w następstwie ruchu cieplnego. Zgodnie z prawami elektrodynamiki klasycznej każdy ładunek, który posiada różne od zera przyspieszenie, wypromieniowuje falę elektromagnetyczną. Można zatem krótko stwierdzić, że promieniowanie cieplne jest to promieniowanie elektromagnetyczne atomów i cząsteczek powstające kosztem ich ruchu cieplnego. Z przedstawionego określenia wynika, że promieniuje każde ciało, o temperaturze większej od zera bezwzględnego. Należy zauważyć, nie wnikając na razie w uzasadnienie tego stwierdzenia, że długości fal emitowanego promieniowania cieplnego zależą od budowy atomów i cząsteczek oraz struktury ciała. W przypadku ciał stałych i cieczy widmo promieniowania jest ciągłe i obejmuje szeroki zakres długości fal. Przy wzroście temperatury ciała wartości emitowanych długości fal przesuwają w kierunku fal krótszych i po przekroczeniu ok. 500C (773K) widmo promieniowania cieplnego zaczyna być widzialne - osiąga zakres światła widzialnego. Część promieniowania cieplnego staje się wtedy widzialna.
Ciało emituje promieniowanie cieplne kosztem doprowadzonego z zewnątrz ciepła lub kosztem energii wewnętrznej ciała. Jeżeli promieniowanie to pada na inne ciało, wówczas w wyniku oddziaływania pola elekromagnetycznego fali z elektrycznymi ładunkami substancji część energii unoszonej przez falę ulegnie absorpcji, przechodząc w końcowym efekcie powtórnie w energię ruchu cieplnego. Jest więc promieniowanie cieplne obok konwekcji i przewodnictwa cieplnego, jedną z form wymiany ciepła. Ta forma wymiany ciepła, odbywająca się za pośrednictwem fal elektromagnetycznych wyróżnia się tym, że może zachodzić również w próżni.

Własności emisyjne ciała charakteryzuje wielkość M_T, zwana emitancją promieniowania. Określa ją związek

$$M_T = \frac{dW}{dS}, \qquad (1.1)$$

gdzie W odpowiada mocy wypromieniowanej energii dS jest elementem powierzchni ciała promieniującego. Można zatem określić emitancję jako wielkość liczbową równą strumieniowi promieniowania (moc z jednostki powierzchni). Jednostką emitancji w układzie SI jest W/m^2 . Za pomocą elementu rozszczepiającego światło w postaci siatki dyfrakcyjnej lub pryzmatu z materiału przepuszczającego promieniowanie cieplne (np. z monokryształów NaCl lub LiF) można otrzymać widmo promieniowania cieplnego. Umieszczając z kolei w różnych częściach widma detektor promieniowania można zmierzyć emitancję promieniowania dM_T w wąskich przedziałach długości fal od λ do $\lambda + d\lambda$ .Wielkość wyrażoną stosunkiem:

$$M_{\lambda T} = \frac{dM_T}{d\lambda}, \qquad (1.2)$$

Nazywamy spektralną (widmową) emitancją promieniowania lub spektralną gęstością emitancji lub funkcją rozkładu widmowego promieniowania danego ciała. Emitancja spektralna $M_{\lambda T}$ jest zatem liczbowo równa strumieniowi promieniowania w jednostkowym przedziale długości fali w pobliżu długości λ. Oczywiście emitancję promieniowania M_T zwaną często całkowitą emitancją, otrzymamy całkując emitancję spektralną po wszystkich długościach fal:

$$M_T = \int_0^\infty M_{\lambda T} d\lambda \qquad (1.3)$$

Własności absorpcyjne ciała charakteryzuje spektralny czyli widmowy współczynnik pochłaniania (absorpcji) $\alpha_{\lambda T}$. Jest to bezwymiarowa liczba określająca jaka część padającego na ciało promieniowania o długości fali od λ do $\lambda + d\lambda$ ulega absorpcji. Oczywiście $\alpha_{\lambda T} \leq 1$. Podobnie jak emitancja spektralna tak i spektralny współczynnik absorpcji zależy od rodzaju ciała, stanu jego powierzchni, temperatury oraz długości fali promieniowania. Charakterystyczne dla różnych ciał różnice wartości w różnych częściach widma sprawiają, że ciała nie emitujące własnego światła, mają różne barwy. Ciało oświetlone światłem białym jest barwy np. zielonej, jeżeli nie pochłania, a odbija zielone światło. Barwa ciała zależy też od składu widmowego, czyli od przebiegu funkcji $M_{\lambda T} = f(\lambda)$ promieniowania oświetlającego dane ciało. Ciało nazywamy szarym, jeżeli jego spektralny współczynnik absorpcji praktycznie jest stały w dużym zakresie długości fal $\alpha_{\lambda T} = \alpha_T = const$. Ciało, które by niezależnie od swojej temperatury i długości fali promieniowania całkowicie pochłaniało padający na nie strumień energii promieniowania, nazywa się ciałem doskonale czarnym. Zatem spektralny współczynnik absorpcji ciała doskonale czarnego, oznaczmy go symbolem $\alpha_{0\lambda T}$, jest równy jedności niezależnie od długości fali i temperatury:

$$\alpha_{0\lambda T} = 1 \tag{1.4}$$

Ciało doskonale czarne jest ciałem wyidealizowanym. Ciała rzeczywiste zawsze odbijają s absorpcji mniejszy od jedności. Do materiałów, których spektralny współczynnik absorpcji w zakresie długości promieniowania widzialnego jest bardzo bliski jedności należą: sadza, czerń platynowa, czarny aksamit. Najlepszym jednak przybliżeniem ciała doskonale czarnego jest mały otwór w wnęce o powierzchni ścianek znacznie przekraczającej powierzchnię otworu.

Jeżeli układ ciał odizolujemy termicznie, otaczając ciała doskonale odbijającą i nie przepuszczalną dla promieni powłoką, wówczas w takim układzie po pewnym czasie dojdzie do równowagi termicznej i wszystkie ciała osiągną jednakową i stałą temperaturę. Oznacza to, że każde ciało układu w jednostce czasu emituje wtedy tyle samo energii co pochlania. Zatem ciała, które dla określonych λ i T silnie absorbują promieniowanie (mają duże wartości współczynnika $\alpha_{\lambda T}$) muszą je równocześnie intensywnie emitować, tzn. charakteryzować się dużymi wartościami spektralnej emitancji $M_{\lambda T}$. Dobre absorbenty są dobrymi emiterami. Opisaną powyżej sytuację możemy ująć w sposób bardziej formalny. Rozważmy pewną liczbę ciał $(i = 1,2 \ldots n)$ znajdujących się w środku opisanej powyżej powłoki, ze względu na równowagę termodynamiczną możemy napisać że energia absorbowana i emitowana przez każde ciało w czasie Δt przez powierzchnię ΔS_i dla fal od λ do $\lambda + d\lambda$ wynosi:

$$\begin{aligned} M_{1\lambda}\Delta S_1 \Delta t &= \alpha_{1\lambda}\Delta S_1 \Delta t I \\ M_{2\lambda}\Delta S_2 \Delta t &= \alpha_{2\lambda}\Delta S_2 \Delta t I \\ &\vdots \\ M_{n\lambda}\Delta S_n \Delta t &= \alpha_{n\lambda}\Delta S_{n1} \Delta t I \end{aligned} \tag{1.5}$$

gdzie I jest natężeniem promieniowania. Należy zauważyć, że ze względu na równowagę termodynamiczną I jest izotropowe w każdym miejscu przestrzeni takie samo. Ciała zanurzone są w kąpieli z promieniowania . Dzieląc lewe strony równań przez prawe i biorąc pod uwagę stałość I otrzymujemy:

$$\frac{M_{1\lambda Y}}{\alpha_{1\lambda T}} = \frac{M_{1\lambda T}}{\alpha_{1\lambda T}} = \cdots = \frac{M_{n\lambda T}}{\alpha_{n\lambda T}} = \frac{M_{0\lambda T}}{1} \tag{1.6}$$

Wynik ten stanowi w praktyce treść prawa Kirchoffa. Prawo to głosi, że dla dowolnego ciała stosunek jego spektralnej emitancji do spektralnego współczynnika absorpcji jest jedna i tą samą, uniwersalną funkcją długości fali i temperatury ciała:

$$\frac{M_{\lambda T}}{\alpha_{\lambda T}} = f(\lambda, T) \tag{1.7}$$

Oczywiście ostatnie równanie słuszne jest w szczególności dla ciała doskonale czarnego, dla którego $\alpha_{0\lambda T} = 1$. Oznaczając przez $M_{0\lambda T}$ spektralną emitancję ciała doskonale czarnego możemy napisać:

$$\frac{M_{0\lambda T}}{\alpha_{0\lambda T}} = M_{0\lambda T} = f(\lambda, T) \tag{1.8}$$

oraz

$$M_{\lambda T} = \alpha_{\lambda T} M_{0\lambda T} \tag{1.9}$$

Uniwersalną funkcją $f(\lambda, T)$ jest więc funkcją rozkładu widmowego promieniowania ciała doskonale czarnego $M_{0\lambda T}$. Na tym właśnie polega zasadnicze znaczenie modelu wyidealizowanego ciała czarnego, że funkcja rozkładu promieniowania tego modelu opisuje właściwości ciał rzeczywistych. Z prawa Kirchoffa wyrażonego dwoma ostatnimi związkami wynika, że jeżeli w danej temperaturze ciało nie pochłania promieniowania w przedziale od λ do $\lambda + d\lambda$ to nie może ono także promieniować w tym przedziale długości fal (jeżeli $\alpha_{\lambda T} = 0$, to $M_{\lambda T} = 0$). Z drugiej strony z tego, że spektralny współczynnik absorpcji $\alpha_{\lambda T}$ jest bliski jedności nie wynika że duża jest spektralna emitancja ciała $M_{\lambda T}$, gdyż w rozważanej temperaturze T ciało doskonale czarne może nie emitować fal w rozważanym przedziale długości ($M_{0\lambda T} = 0$). Ponieważ $\alpha_{\lambda T} < 1$ więc zawsze $M_{\lambda T} < M_{0\lambda T}$ tzn. ciało rzeczywiste słabiej promieniuje niż ciało doskonale czarne. Dla określonej temperatury $T = const$ wykresy funkcji rozkładu widmowego promieniowania ciał rzeczywistych w całym zakresie długości fal leżą poniżej krzywej rozkładu widmowego ciała doskonale czarnego. Korzystając z (1.9) można napisać, że:

$$M_T = \int_0^\infty \alpha_{\lambda T} M_{0\lambda T} d\lambda \tag{1.10}$$

Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Przed przystąpieniem do znalezienia rozkładu widmowego ciała doskonale czarnego sformułujmy pewne postulaty. Rozpatrzmy doskonały absorber , ciało doskonale czarne, które pochłania całość padającego promieniowania. Promieniowanie termiczne takiego ciała będziemy nazywać promieniowaniem ciała doskonale czarnego. Mając taki doskonały pochłaniacz promieniowania wprowadzimy jego model fizyczny. Modelem tym będzie duże wydrążenie z małym otworem na zewnątrz, co powoduje że prawdopodobieństwo wydobycia się na zewnątrz promienia, który wpadł do środka przez otwór, jest bardzo małe, o ile wnęka jest dostatecznie duża. Otwór jest więc doskonałym absorberem, a ta część energii która wycieka w przezeń z wewnętrznego pola promieniowania istniejącego we wnęce stanowi promieniowanie ciała doskonale czarnego. Można podać następujące własności promieniowania w jamie:

1. Równowagowy rozkład gęstości energii u_λ tego pola zależy wyłącznie od temperatury ścianek tzn. $u_\lambda(T)$, które możemy uważać za doskonałe zwierciadła.
2. Promieniowanie jest izotropowe tzn. nie jest w żaden sposób ukierunkowane.

3. Promieniowanie jest równoważne emitowanemu przez ciało czarne.
4. Promieniowanie nie zależy od rodzaju materiału z którego są zbudowanie ściany wydrążenia.
5. Promieniowanie nie zależy od kształtu wnęki.

Można wykazać, że jeżeli którekolwiek z powyższych stwierdzeń nie byłoby prawdziwe to można by, dzięki odpowiedniemu rozmieszczeniu pochłaniaczy energii wewnątrz wnęki, skonstruować maszynę cieplną, która pogwałciłaby II zasadę termodynamiki.
Biorąc pod uwagę punkt 1. możemy zapisać całkowitą gęstość energii, to jest energię pochodzącą od wszystkich długości fal pola promieniowania wnęki na jednostkę objętości jako :

$$u = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda \tag{1.11}$$

Zakładamy, że pole promieniowania wnęki jest izotropowe (własność 2). W takim razie ciśnienie wywierane na ściany wnęki (ciała doskonale czarnego) przez izotropowe promieniowanie zależy od gęstości lokalnej gęstości pola jak:

$$p = \frac{1}{3}u \tag{1.12}$$

Przypuśćmy, że mamy wnękę o objętości V wypełnioną izotropowym promieniowaniem o gęstości u. W tym przypadku I zasada termodynamiki dla takiego układu wygląda następująco:

$$dQ = dU + pdV = d(uV) + \frac{1}{3}udV = udV + Vdu + \frac{1}{3}udV = Vdu + \frac{4}{3}udV \tag{1.13}$$

dzieląc dQ przez T absolutną temperaturę ścian wnęki otrzymujemy przyrost entropii

$$dS = \frac{dQ}{T} = Vdu + \frac{4}{3}udV = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}dV \tag{1.14}$$

w ostatnim związku wzięliśmy pod uwagę postulat 1 mówiący o tym, że u jest tylko funkcją temperatury. Wobec tego, że $S(V,T)$ jest funkcją stanu możemy napisać:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{1.15}$$

a poprzez to:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}\frac{u}{T} \tag{1.16}.$$

Korzystając z twierdzenia Schwartza

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \tag{1.17}$$

otrzymujemy:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = -\frac{4u}{3T^2} + \frac{4}{3T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \tag{1.18}$$

wobec tego:

$$\frac{1}{3T}\frac{du}{dT} = -\frac{4u}{3T^2} \tag{1.19}$$

rozwiązując to powyższe równanie różniczkowe otrzymujemy :

$$u(T) = \alpha T^4 \tag{1.20}$$

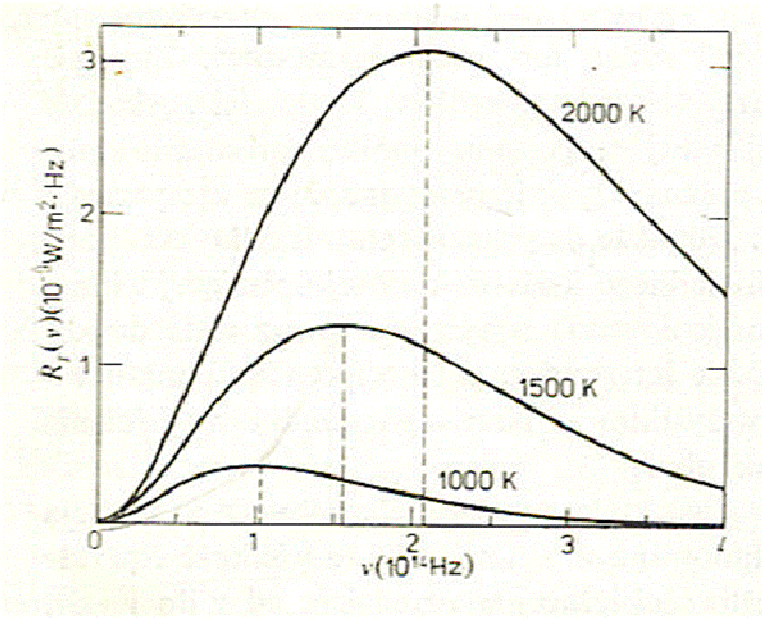
Jest to istotny rezultat mówiący, że całkowita gęstość energii promieniowania wnęki jest proporcjonalna do 4-tej potęgi temperatury wyrażonej w kelwinach. Rezultat ten prowadzi bezpośrednio do prawa Stefana-Boltzmanna, mówiącego że jednostka powierzchni ciała doskonale czarnego wypromieniowuje całkowitą moc równą:

$$M_{0T} = \sigma T^4 \qquad (1.21)$$

Gdzie σ jest stałą Stefana-Boltzmanna $5.67\times10^{-8} W/m^2$. W ten sposób otrzymaliśmy prawo opisujące moc wypromieniowaną przez element powierzchni ciała doskonale czarnego używając praw termodynamiki.
Zadanie wyznaczenia postaci $u_\lambda(T)$ lub $M_{0\lambda T}$ jednak pozostaje nam do rozwiązania.

Promieniowanie ciała doskonale czarnego podejście Rayleigha –Jeansa i Plancka

Zadanie wyznaczenia postaci $u_\lambda(T)$ lub $M_{0\lambda T}$ jednak pozostaje nam do rozwiązania. Rysunek przedstawia wyniki pomiarów dla krzywych rozkładu widma ciała doskonale czarnego tj. $M_{0\lambda T}$ od λ (tu akurat na rysunku zamiast długości fali jest częstotliwość) dla



kilku różnych temperatur. Jak wynika z przedstawionych wykresów prawie cała energia promieniowania ciała doskonale czarnego przypada na zakres fal podczerwonych. Podejmowano próby teoretycznego wyjaśnienia przebiegu tych krzywych na podstawie znanych teorii fizyki klasycznej.

Wien w oparciu o prawa termodynamiki zaproponował wzór:

$$M_{0\lambda T} = \frac{a\lambda^{-5}}{e^{b/\lambda T}} \qquad (1.22)$$

zwany prawem Wiena. Wzór Wiena jest wzorem półempirycznym, gdyż stałe a i b należy określić doświadczalnie porównując wzór z danymi doświadczalnymi. Jest to naturalne bo prawa termodynamiki mogą dotyczyć tylko pewnych ogólnych zależności między wielkościami fizycznymi i nie określają już, jak np. w prawie Wiena, wartości stałych występujących w tych zależnościach. Wartości stałych zależą od mechanizmu konkretnego zjawiska, w naszym przypadku – promieniowanie ciała doskonale czarnego. Prawo Wiena przy odpowiednim doborze stałych a i b zgodne jest z danymi doświadczalnymi w obszarze fal krótkich, lecz dla dużych λ daje wartości $M_{0\lambda T}$ zbyt małe. Różniczkując wzór (1.22) i przyrównując pochodną do zera można znaleźć długość fali λ_m dla której funkcja rozkładu promieniowania osiąga maksimum. Co więcej iloczyn λ_m i temperatury ciała doskonale czarnego T jest wielkością stałą:

$$\lambda_m T = B \qquad (1.23)$$

Stała B ma wartość wynoszącą $B = 2.8976 \cdot 10^{-3} m \cdot K$. Potwierdzona doświadczalnie zależność (1.23) nosi nazwę prawa przesunięć Wiena. Wyraża ona fakt, że w miarę podwyższania temperatury ciała maksimum promieniowania przesuwa się w kierunku fal krótkich. Ciało wraz ze wzrostem temperatury zaczyna świecić światłem ciemnoczerwonym, przechodzącym w światło białe w miarę wzrostu temperatury i emitowania coraz krótszych fal widma widzialnego.

Wzór Wiena jest wzorem półempirycznym. Związkiem czysto teoretycznym określającym $M_{0\lambda T}$ jest prawo Rayleigh i Jeansa, otrzymany również na gruncie teorii klasycznej- elektrodynamiki. Udało im się wyprowadzić wyrażenie określające $u_\lambda(T)$ wolne od niezdeterminowanych stałych. Przeprowadzone rozumowanie okazało się błędne, ale warte jest naszej uwagi jako wstęp do metody dzięki której Planck rozwiązał ten problem.

Rozważmy wnękę w kształcie sześcianu o boku L (można wykazać, że wynik rozważań prowadzonych poniżej nie zależy od kształtu pojemnika). Równanie pola elektrycznego związanego z falami w takiej osłonie wynika wprost z równań Maxwella:

$$\frac{\partial^2 f(t,x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f(t,x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f(t,x,y,z)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f(t,x,y,z)}{\partial t^2} = 0 \qquad (1.24)$$

z tego, że rozważamy ciało doskonale czarne wynika, ze nic się z pojemnika nie wydostaje to znaczy, ze poza pojemnikiem $f(t,x,y,z) = 0$. Biorąc to pod uwagę, można założyć, że funkcja $f(t,x,y,z)$ może być przedstawiona w postaci funkcji zależnych tylko od x, y, z, t. Załóżmy, że funkcja czasu jest w postaci $e^{i\omega t}$ to jest $T(t) = e^{iwt}$. Tak więc przy

$$f(t,x,y,z) = T(t)X(x)Y(y)Z(z) \qquad (1.25)$$

znajdujemy po podstawieniu do powyższego równania i podzieleniu przez f, że

$$\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \qquad (1.26)$$

Ponieważ x, y, z są zmiennymi niezależnymi, trzy pierwsze wyrazy muszą być również wzajemnie niezależne i możemy za nie podstawić odpowiednio stałe $-\alpha_1^2, -\alpha_2^2, -\alpha_3^2$, gdzie

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \qquad (1.27)$$

Stąd dla funkcji $X(x), Y(y), Z(z)$ otrzymujemy równania:

$$\frac{d^2X}{dx^2} + \alpha_1^2 X = 0 \qquad \frac{d^2Y}{dy^2} + \alpha_2^2 Y = 0 \qquad \frac{d^2Z}{dz^2} + \alpha_3^2 Z = 0 \qquad (1.28)$$

Są to równania oscylatorów harmonicznych dla których odpowiednimi rozwiązaniami są:

$$X = A\sin\alpha_1 x = A\sin\frac{n_1\pi x}{L} \qquad Y = B\sin\alpha_2 y = B\sin\frac{n_2\pi y}{L} \qquad Z = C\sin\alpha_3 z = C\sin\frac{n_3\pi z}{L}$$

(1.29)

Wartości współczynników α wynikają z konieczności spełnienia warunków brzegowych, to jest znikania pola elektrycznego na ścianach wnęki. Liczby n_1, n_2, n_3 są całkowite i spełniają zależność:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left(\frac{L\omega}{\pi c}\right)^2 = \left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2 = R(\nu)^2 \qquad (1.29)$$

Równanie to ma taką samą postać jak równanie kuli. Analogia ta może być użyteczna. Z tego, że n_1, n_2, n_3 muszą być liczbami dodatnimi wynika, że możemy się do tego oktanu sferycznego

w którym warunek ten jest spełniony. Zapytajmy teraz ile jest kombinacji liczb całkowitych takich, że $\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}$ leży pomiędzy $R(\nu)$ a $R(\nu+d\nu)=R+dR$. Jest to równoważne pytaniu ile może istnieć rodzajów fal o częstotliwościach od ν do $\nu+d\nu$? Biorąc pod uwagę, że każda z danych fal ma dwa stopnie swobody (mianowicie x i y jeżeli się rozchodzi w kierunku z), liczba ta wynosi:

$$dN = N_\nu d\nu = \frac{1}{8}\cdot 2\cdot 4\pi R^2 dR = \pi\left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2 \frac{2Ld\nu}{c} = \frac{8\pi L^3\nu^2 d\nu}{c^3} \tag{1.30}$$

wobec tego:

$$n_\nu = \frac{N_\nu}{L^3} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \tag{1.31}$$

i gęstość energii pola w jednostce objętości wynosi:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\langle\varepsilon_\nu\rangle \tag{1.32}$$

gdzie $\langle\varepsilon_\nu\rangle$ jest średnią energią modu o częstości ν. Problem redukuje się więc do konieczności znalezienia $\langle\varepsilon_\nu\rangle$. W fizyce klasycznej używając rozkładu Boltzmanna można dowieść, że $\langle\varepsilon_\nu\rangle = kT$ dla każdego modu. Podstawiając w (1.32) otrzymujemy:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT \tag{1.33}$$

Prawo Rayleigha –Jeansa jest zgodne z wynikami doświadczalnymi w obszarze fal długich natomiast w obszarze fal krótkich zupełnie przeczy doświadczeniu, sugerując ,że energia promieniowania cieplnego koncentruje w obszarze fal ultrafioletowych, a nawet krótszych rentgenowskich. Wyrażenie (1.33) jest monotoniczną funkcją zatem pole powierzchni pod jej wykresem a tym samym gęstość całkowitej energii promieniowania ciała będzie dążyć do nieskończoności:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT d\nu \tag{1.34}$$

Przeczy to nie tylko prawom promieniowania, ale również zasadzie zachowania energii. Z problemem tym poradził sobie Planck. Cel Plancka polegał na znalezieniu takiej wartości średniej energii dla modu, by po podstawieniu do wzoru (1.32) wynik zgadzał się z obserwowanymi krzywymi. Aby taką zgodność uzyskać Planck zmuszony był przyjąć, że jednowymiarowy oscylator może mieć tylko energie:

$$\varepsilon_n = nh\nu \tag{1.35}$$

Korzystając z rozkładu Boltzmanna średnią energię oscylatora obliczamy następująco:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu e^{-\beta nh\nu}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta nh\nu}} \tag{1.36}$$

gdzie $\beta = \frac{1}{kT}$. Możemy przepisać ten wzór jako:

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta}\ln\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta nh\nu} \tag{1.37}$$

Rozpiszmy sumę z licznika wyrażenia (1.36) i skorzystajmy z własności szeregu geometrycznego:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} = 1 + e^{-\beta h\nu} + e^{-2\beta h\nu} + e^{-3nh\nu} + \ldots = 1 + z + z^2 + z^3 + \ldots = \frac{1}{1-z} = \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}} \qquad (1.38)$$

Wobec tego:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} = -\frac{d}{d\beta} \ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}} \right) = \frac{h\nu}{1-e^{-\beta h\nu}} \qquad (1.39)$$

i otrzymujemy:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (1.40)$$

Związek ten jest znany jako prawo Plancka i doskonale zgadza się z wynikami eksperymentalnymi. Zobaczmy jak ta zależność zachowuje się na krańcach widma. W tym celu zapiszmy (1.40) jako funkcje długości fali λ. Ponieważ:

$$u_\nu d\nu = u_\lambda d\lambda \qquad (1.41)$$

więc

$$u_\lambda = u_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = u_\nu \frac{d\left(\frac{c}{\lambda}\right)}{d\lambda} = \frac{-u_\nu c}{\lambda^2} d\lambda, \qquad (1.42)$$

znak minus będziemy dalej pomijać bowiem wyraża on tylko fakt, że przyrostowi długości fali λ odpowiada spadek częstotliwości ν. Stosując związek (1.42) i pamiętając, że $\nu\lambda = c$, otrzymujemy:

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \qquad (1.43)$$

W klasycznej albo długofalowej granicy $\frac{hc}{\lambda kT} << 1$ możemy skorzystać tylko z pierwszego wyrazu rozwinięcia:

$$e^{\frac{hc}{\lambda kT}} = 1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \cdots \qquad (1.44)$$

skąd otrzymujemy:

$$u_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \qquad u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \qquad (1.45)$$

Co jest równoważne prawu Rayleigha –Jeansa.

Dla krótkich fal $\frac{hc}{\lambda kT} >> 1$ równanie (1.43) przechodzi w:

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \qquad (1.46)$$

co jest z kolei tożsame z prawem Wiena.

Chcąc policzyć całkowitą gęstość promieniowania w tym przypadku musimy oczywiście scałkować wyrażenie (1.40) w granicach od 0 do ∞.Przeprowadzimy to stosując podstawienie $x = \frac{h\nu}{kT}$. Wobec tego

$$u = \frac{8\pi(kT)^4}{c^3h^3}\int_0^\infty \frac{xdx}{e^x - 1}$$

korzystając z faktu, że

$$\int_0^\infty \frac{xdx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

otrzymujemy

$$u = \frac{8\pi^5(kT)^4}{15c^3h^3}$$

Stała Plancka wynosi $h = (6.6256 \pm 0.005)\cdot 10^{-34} J\cdot s$. Hipoteza Plancka przewidywała początkowo, że tylko drgania elektryczne we wnęce są skwantowane to znaczy przybierają wartości dyskretne, a nie ciągłe. Jednak szybko sobie zdano sprawę, że wynika z tego również skwantowanie fal elektromagnetycznych w ogólnym przypadku. Postulat ten został ostatecznie rozszerzony do stwierdzenia, że każdy układ drgający jednowymiarowy może zajmować tylko takie poziomy energetyczne, które spełniają równanie (1.35). Na pierwszy rzut oka propozycja ta może się wydawać nieuzasadniona. Wahadło na przykład wydaje się zdolne do przyjmowania tylko ciągłych wartości energii. Masa jednego grama oscylująca na sznurku o długości jednego metra z amplitudą kątową 5 stopni ma częstość $\nu \approx 0.5/s$ i energię drgań $\varepsilon \approx 3.7\cdot 10^{-5} J$. Najmniejszy przyrost, o który energia drgań może zmienić się zgodnie z postulatem Plancka wynosi $h\nu \approx 6.63\cdot 10^{-34}\cdot 0.5 \approx 3.3\cdot 10^{-34} J$. Jest to wartość 10^{29} razy mniejsza od obserwowanej całkowitej energii! Oczywiście tak małe zmiany są nie do wykrycia.

Wyprowadzenie prawa Plancka przez Einsteina

Aby wyjaśnić to podejście rozważmy poglądy na budowę atomu znane w czasach Einsteina. Zgodnie z nimi, elektrony krążyły wokół jąder atomowych, poruszając się po dobrze określonych orbitach odpowiadających dyskretnym poziomom energetycznym (dokładne omówienie koncepcji atomu Bohra nastąpi w dalszej części wykładu). Zajmijmy się dwiema orbitami o energiach E_1 i E_2 gdzie $E_2 > E_1$. Według hipotezy Bohra częstość światła wysyłanego podczas przejścia ze stanu E_2 do E_1 jest dana zależnością $E_2 - E_1 = h\nu$. Rozważmy zespół atomów, z których N_1 jest w stanie podstawowym o energii E_1 natomiast N_2 - w stanach wzbudzonych o energii E_2. Według Boltzmana jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi stosunek liczby cząstek w tych dwóch stanach energetycznych określa zależność:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} \qquad (1.47)$$

Ponieważ układ znajduje się w równowadze termodynamicznej tyle samo kwantów w jednostce czasu musi być emitowanych w jednostce czasu z poziomu E_2 co absorbowanych na poziomie E_1. Biorąc to pod uwagę musimy zażądać aby:

$$C_{12}N_1 = C_{21}N_2 \qquad (1.48)$$

Biorąc pod uwagę rozkład Boltzmana $N_2 < N_1$ wobec tego $C_{12} < C_{21}$. Stałe C_{12}, C_{21} interpretuje się zazwyczaj jako prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu. Z równania (1.48) wynika, że w układzie w stanie równowagi całkowite prawdopodobieństwo przejścia w dół powinno być większe niż odpowiednie prawdopodobieństwo przejścia w górę. Wniosek ten można zapisać na wiele różnych sposobów, lecz najprościej jest zapisać to w sposób zaproponowany przez Einsteina. W tym podejściu liczba przejść ze stanu niższego do wyższego pod wpływem absorpcji światła, zachodzących w jednostce czasu jest proporcjonalna do liczby atomów znajdujących się w stanie podstawowym oraz do gęstości energii promieniowania u_ν (ostatnie założenie wynika z danych doświadczalnych i wyraża prosty fakt że prawdopodobieństwo przejścia z jednego stanu do drugiego wzrasta liniowo z gęstością energii promieniowania) co możemy zapisać następująco:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} u_\nu \qquad (1.49)$$

W celu odtworzenia wzoru Plancka Einstein musiał wprowadzić dwa różne procesy emisji:

a) emisja wymuszona
   Zakładamy, że liczba przejść atomów ze stanu wzbudzonego 2 jest proporcjonalna do liczby atomów N_2 i gęstości energii u_ν. Oznaczając współczynnik proporcjonalności symbolem B_{21} otrzymujemy:
   $$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em,wym} = N_2 B_{21} u_\nu \qquad (1.50)$$

b) emisja spontaniczna. W tym procesie atomy mogą wysłać światło spontanicznie, czyli w nieobecność jakiegokolwiek pola świetlnego. Odpowiednia szybkość przejścia jest z założenia proporcjonalna do N_2 i po wprowadzeniu współczynnika proporcjonalności przybiera postać
   $$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em,sp} = AN_2$$

W stanie równowagi termicznej, gdy liczba obsadzeń atomów pozostaje stała liczba przejść do stanów wyższych musi być równa liczbie przejść do stanów niższych. W ten sposób dostajemy warunek równowagi

$$N_1 B_{12} u_\nu = N_2 B_{21} u_\nu + AN_2 \quad . \qquad (1.51)$$

Należy zwrócić uwagę na to, że jest to warunek konieczny, ale nie wystarczający, dla stanu równowagi termicznej. Warunek na osiągnięcie stanu równowagi termicznej wprowadzimy niżej, robiąc wyraźne założenie dotyczące wielkości N . Rozpatrując równanie (1.51) można sądzić, że wszystkie wielkości są wielkościami nieznanymi. Zobaczymy jednak, że wszystkie te wielkości można wyznaczyć. Rozwiązując (1.51) względem u_ν dostajemy:

$$u_\nu = \frac{A}{\left(\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1\right) B_{21}} \qquad (1.52)$$

Zgodnie z mechaniką statystyczną obsadzenia poziomów opisuje związek (1.47) zatem:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} = e^{(-(E_1 - E_2)/kT)} = e^{\frac{h\nu}{kT}} \qquad (1.53)$$

gdzie jak wiadomo v oznacza częstość światła odpowiadającą przejściu $2 \to 1$. Do wyznaczenia względnych wartości. Do wyznaczenia względnych wielkości B_{12}, B_{21} wykorzystujemy oczywisty postulat mówiący, że w przypadku, gdy temperatura staje się nieskończona gęstość energii u_v musi być nieskończona, będzie tak tylko wtedy jeżeli:

$$T \to \infty \quad n_v \to \infty \text{ czyli } B_{12} = B_{21} \tag{1.54}$$

Zatem nie musimy rozróżniać B_{12}, B_{21} i w dalszej części pominiemy wskaźniki przy tym symbolu. Wobec tego związek (1.52) przyjmuje postać

$$u_v = \frac{A}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)B} \tag{1.55}$$

Stosunek A/B wyznaczymy wykorzystując postać gęstości energii termicznej dla niskich temperatur $h\nu << kT$. Przypadek ten był wcześniej dyskutowany w ramach teorii klasycznej i opisuje je wyprowadzone wcześniej prawo Rayleigha-Jeansa

$$u_v = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT = \frac{AkT}{Bh\nu} \tag{1.56}$$

Korzystając z powyższego związku możemy napisać:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \tag{1.57}$$

Wstawiając powyższą równość do równania (1.55) otrzymujemy wzór Plancka:

$$u_v = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{1.58}$$