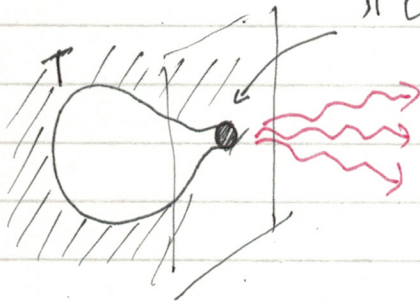


La catástrofe Ultravioleta



cavidad metálica con paredes a temperatura $T \rightarrow$ radiación e.m. llena la cavidad



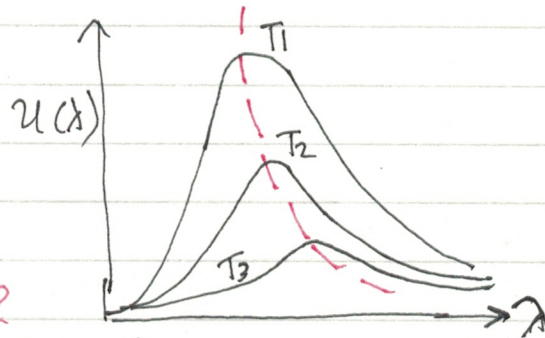
"cuerpo negro"

radiación de cuerpo negro.

obs. experimental:

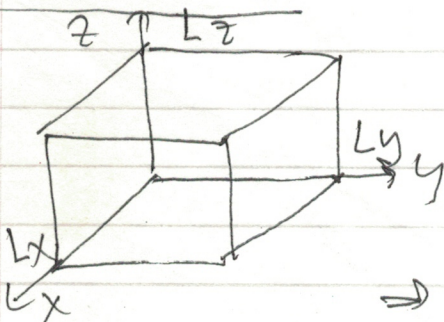
$$\lambda_{\max} = \frac{\text{cte.}}{T}$$

Ley de Wien (1893)



Teo. clásica de Rayleigh-Jeans

cavidad cúbica:



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

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{i\omega t}$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (2)$$

$$k^2 \equiv (\omega/c)^2 \quad (3)$$

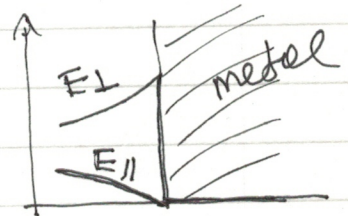
$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \Rightarrow \nabla^2 E_i + k^2 E_i = 0 \quad i = x, y, z$$

$$i = x: \quad \nabla^2 E_x(x, y, z) + k^2 E_x(x, y, z) = 0$$

Separacion de variables: $E_x(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$

$$\Rightarrow X''YZ + XY''Z + XYZ'' + k^2 XYZ = 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{X''}{X}}_{\text{dep. de } x} + \underbrace{\frac{Y''}{Y}}_{\text{dep. de } y} + \underbrace{\frac{Z''}{Z}}_{\text{dep. de } z} + k^2 = 0$$



$$X'' + k_x^2 X = 0$$

$$Y'' + k_y^2 Y = 0$$

$$Z'' + k_z^2 Z = 0$$

$$\text{con } k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$$

condic. de borde: $E_x(x, y, z) = 0$ en $y = L_y$; $y = 0$
 $z = 0$; $z = L_z$

$$\Rightarrow X(x) = \cos(k_x x)$$

$$Y(y) = \sin(k_y y)$$

$$Z(z) = \sin(k_z z)$$

$$k_y L_y = n_y \pi$$

$$k_z L_z = n_z \pi$$

$$\Rightarrow E_x(x, y, z) = A \cos(k_x x) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

Analógicamente,

debe ser igual a $\frac{n_x \pi}{L_x}$

$$E_y(x, y, z) = B \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

que satisface: $E_y = 0$ en $x = 0$ y $x = L_x$
 $z = 0$ y $z = L_z$

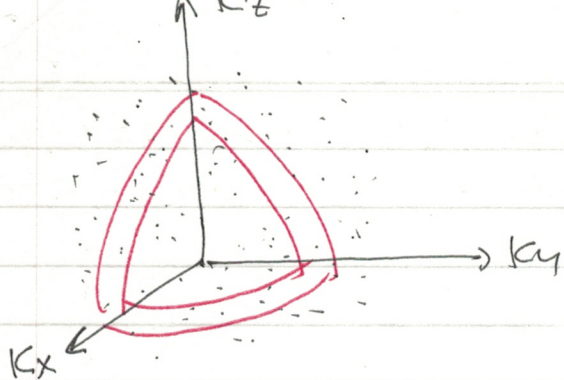
Finalmente, $E_z(x,y,z) = C \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$

que cumple: $E_z = 0$ en $x=0 \wedge x=L_x$
 $y=0 \wedge y=L_y$

Aplicación de $0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$

$\Rightarrow A n_x + B n_y + C n_z = 0 \rightarrow$ quedan 2 cts. libres
 $\rightarrow$ 2 modos l.i. de oscilación
(2 posibles polarizaciones)

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$



cuántos modos permitidos $\exists$ entre $|\vec{k}|$ y $|\vec{k}| + d|\vec{k}|$?

$$\Delta k_x = \pi/L_x$$

$$\Delta k_y = \pi/L_y$$

$$\Delta k_z = \pi/L_z$$

$\Rightarrow$ Cada modo ocupa un "volumen" $\pi^3/L_x L_y L_z = \pi^3/V$

$$n(k) \Delta K = \frac{\frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 \Delta K \times 2}{(\pi^3/V)} = \frac{V k^2 \Delta K}{\pi^2}$$

$$n(k) = \frac{V k^2}{\pi^2}$$

De $\omega = ck \Rightarrow d\omega = c dk$

$$\Rightarrow n(\omega) d\omega = n(k) dk \Rightarrow n(\omega) = \frac{n(k(\omega))}{(d\omega/dk)} = \frac{\left(\frac{V}{\pi^2}\right) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}{c}$$

$$\therefore n(\omega) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{V}{\pi^2 c}$$

(6)

Densidad de energía: $u(\omega) = n(\omega) \overline{E_\omega}$ (7)

Teo. clásica: prob. q' un oscilador tenga energía entre E y $E + dE$, si la temp. es T $\Rightarrow$.

$$P(E) dE = \frac{e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE} \quad (8)$$

o sea, $\bar{E}_\omega = \frac{\int_0^\infty E \bar{C} e^{-E/KT}}{\int_0^\infty \bar{C} e^{-E/KT}} = - \frac{d \log \left[\int_0^\infty dE e^{-\beta E} \right]}{d\beta}$

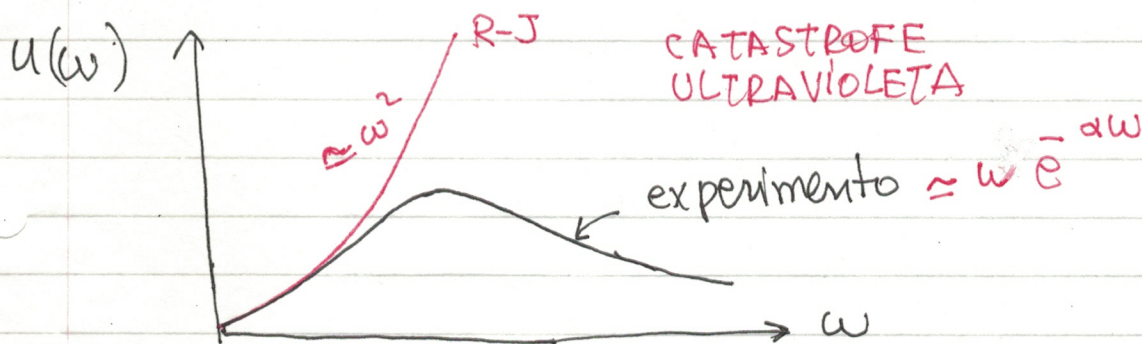
$$= - \frac{d}{d\beta} \left[\log \left(\frac{1}{\beta} \right) \right] = - \beta \cdot \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) = 1/\beta = K_B T$$

$$\Rightarrow u(\omega) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot K_B T = \boxed{\frac{\omega^2 V K_B T}{\pi^2 c^3}} \quad (9)$$

Fórmula de
Rayleigh-Jeans

Energía total en la cavidad:

$$\frac{U}{V} = \frac{K_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty \quad \rightarrow \leftarrow \quad (10)$$



Teoría de Planck

hipótesis: la energía de un oscilador es un múltiplo entero de $h\nu$.

$$\boxed{E = n h \nu} \quad \text{cte a determinar} \quad (1)$$

$\swarrow$ energía $\downarrow$ entero $\searrow$ freq. angular

$$\overline{E}_\omega = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \omega e^{-\frac{n h \omega}{K T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \omega}{K T}}} = - h \omega \frac{d}{dx} \left[\log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} \right]_{x = h \omega / K T}$$

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots$$

$$e^{-x} S = e^{-x} + e^{-2x} + \dots$$

$$S(1 - e^{-x}) = 1 \Rightarrow S = \frac{1}{1 - e^{-x}} \Rightarrow \frac{d}{dx} [\log(1 - e^{-x})] = \frac{-(1 - e^{-x})^{-1} e^{-x}}{(1 - e^{-x})^{-1}}$$

$$= \frac{-e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{-1}{e^x - 1} \quad \checkmark$$

$$\boxed{\overline{E}_\omega = \frac{h \omega}{e^{\frac{h \omega}{K T}} - 1}} \quad (2)$$

$$\overline{E}_\omega \rightarrow K T$$

$$h \omega \ll K T$$

Rayleigh-Jeans

$$\overline{E}_\omega \rightarrow h \omega e^{-\frac{h \omega}{K T}}$$

$$h \omega \gg K T$$

experimento

$$u(\omega) = n(\omega) \bar{\epsilon}_\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \quad (3)$$

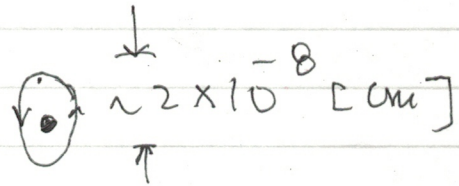
reproduce los resultados experimentales si $\hbar = 1.054 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}]$

Efecto Fotoeléctrico

- (i) Al iluminar una placa metálica escapan e^- .
- (ii) Energía de los e^- emitidos es independiente de la intensidad de la luz; sólo dep. de la frecuencia y el tipo de metal.
- (iii) Emisión de e^- es virtual/- instantánea.

(ii) y (iii) NO pueden ser explicados clásicamente

$$1 [\text{watt}] = 10^7 [\text{erg/s}]$$



← 100 [cm] →

la potencia incidente sobre la forma de la placa metálica

⇒ :

$$10^7 \left[\frac{\text{erg}}{\text{sec}} \right] \frac{\pi (10^{-8})^2 (\text{cm}^2)}{4\pi (100)^2 (\text{cm}^2)} = 0.25 \times 10^{-13} \left[\frac{\text{erg}}{\text{sec}} \right]$$

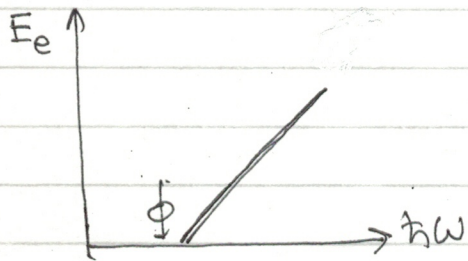
⇒ para observar $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} [\text{erg}]$ se requiere un

energía obs. en los foto-electrones

tiempo del orden de: $\frac{1.6 \times 10^{-12}}{0.25 \times 10^{-13}} \approx 60 \text{ [secs]} = 1 \text{ [min]}$

Einstein: una onda e.m. está compuesta de n partículas (fotones) de energía $h\nu$.

$\Rightarrow$ mayor intensidad $\rightarrow$ mayor n° de fotones.



$$E_e = h\nu - \phi \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{fn. trabajo del} \\ \text{metal} \end{array}$$

$\downarrow$
verificado experimentalmente por milliken.

Calor Específico de moléculas diatómicas

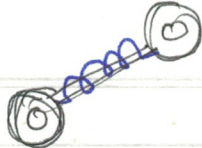
P. de Equipartición de Energía:

cada grado de libertad contribuye con $\frac{1}{2} k_B T$ a la energía total (no relativista)

P. libre en 3D: $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \rightarrow \frac{3}{2} k_B T = U$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B$$

Molécula diatómica..



$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2}ks^2$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$
$$\frac{3}{2}KT \quad KT \quad \frac{1}{2}KT = 3KT \Rightarrow C_v = 3K_B$$

sin embargo, experimentalmente se encuentra $C_v = \frac{5}{2}K_B < 3K_B$

según Planck, el grado de l. vibracional sólo puede tener una energía del tipo $n\hbar\omega$

$$\Rightarrow \overline{E}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$$

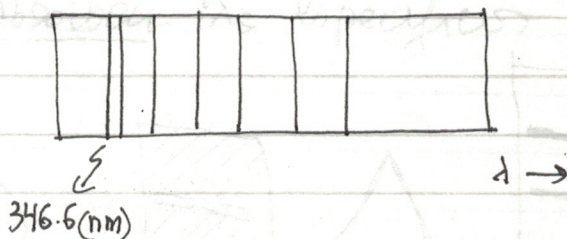
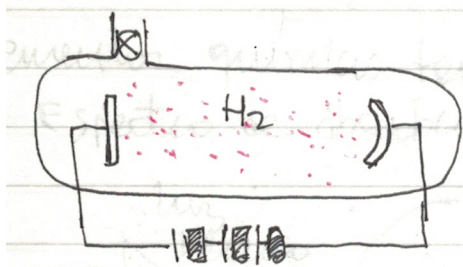
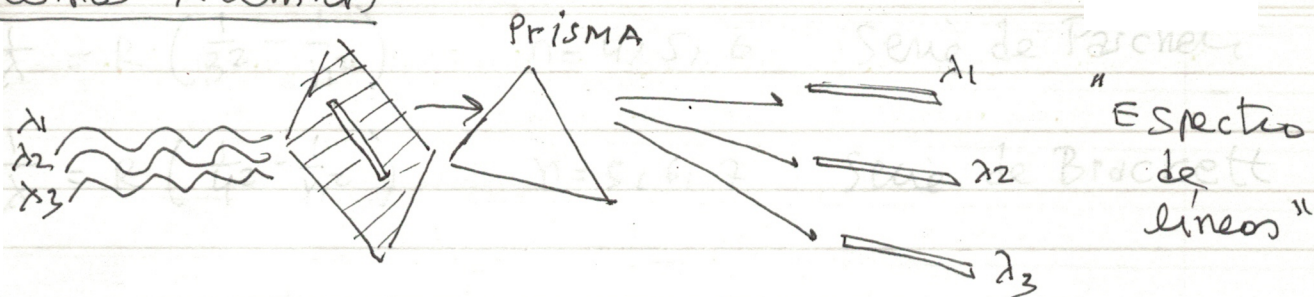
del espectro vibracional de la molécula se deduce que $\hbar\omega/K_B \sim 5000[K] \Rightarrow eT \text{ ambiente } (300[K])$,

$$\frac{\hbar\omega}{K_B T} \approx \frac{5000}{300} \gg 1 \Rightarrow \overline{E}_{vib} \ll K_B T$$

o sea, el grado de l. vibracional está "congelado".

$$\overline{E}_{vib} \approx KT \left(\frac{\hbar\omega}{KT} \right) e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{KT} \right)} = KT \times 16 e^{-16} = 2 \times 10^{-6} KT \ll KT$$

Espectros Atómicos



λ_s contenidos en un espectro de líneas son característicos del elemento.

1er misterio: Por qué sólo ciertos λ_s están presentes?

H_2 : en la región VISIBLE, se hallaron los sig. λ_s :
656.3 nm, 486.1 nm, 434.1 nm y 410.2 nm

Johann Balmer (1885): Fórmula empírica

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

serie de Balmer

Otras series para el H_2 fueron halladas:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

$n = 2, 3, 4, \dots$ serie de Lyman

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 4, 5, 6$$

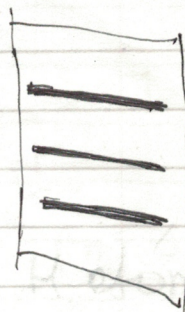
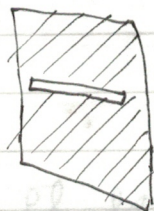
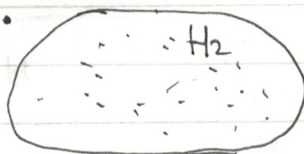
Serie de Paschen

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 5, 6, 7$$

Serie de Brackett

Elementos químicos también absorben λ s específicos
 → Espectro de absorción



c/ línea del espectro de absorción
 con una línea del espectro de emisión.

coincide

Nota histórica: Descubrimiento del He a partir del espectro
 de absorción de la luz solar.

$$c = 4.8 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

$$M_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\lambda_0 = 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

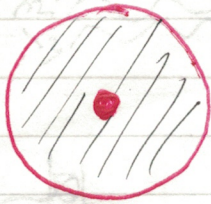
$$\Rightarrow \omega = 4 \times 10^{16} \text{ (rad/s)}$$

ultravioleta

→ solo 1 línea espectral →

Modelo atómico de Thompson : 1904

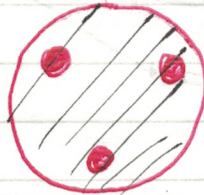
(a.k.a. the plum pudding model)



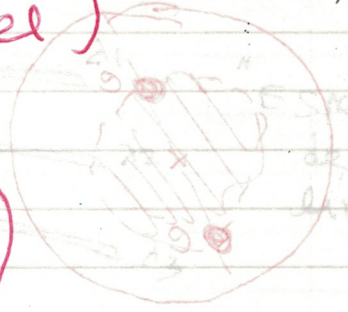
$1e^-$



$2e^-$



$3e^-$



$$m_{e^-} = 0.0005 M_H$$

Problema: No puede explicar el espectro de H atómico.

$$\text{Gauss} \Rightarrow -\frac{e q(r)}{r^2} = m_e a_e$$

$$q(r) = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{e}{\frac{4\pi a_0^3}{3}} = e \left(\frac{r}{a_0} \right)^3$$

$$\Rightarrow F = -\frac{e^2 (r/a_0)^3}{r^2} = -\frac{e^2 r}{a_0^3}$$

$\Rightarrow$ oscilación armónica de frecuencia

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{m_e a_0^3}}$$

$$e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-28} \text{ gr}$$

$$a_0 = 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \omega = 4 \times 10^{16} \text{ (rad/s)} \text{ ultravioleta}$$

$\Rightarrow$ solo 1 línea espectral $\rightarrow \leftarrow$

