

Radiação de Corpo Negro e os Primórdios da Física Quântica*

ANTONY M. M. POLITO[†]

Instituto de Física - Universidade de Brasília - UnB
Campus Universitário Darcy Ribeiro - Asa Norte
70919-970 Brasília / DF

Plano de Apresentação

1. Introdução – As Duas Nuvens Negras de Lord Kelvin.
2. Os problemas do *Princípio de Equipartição*.
3. Leis: Kirchhoff, Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans.
4. Rayleigh e Planck: a relação entre distribuição de energia da radiação e energia média por grau de liberdade.
5. Salvando os fenômenos: a Fórmula de Planck.
6. A “reconciliação” de Planck com Boltzmann.
7. Bibliografia.

1 Introdução: As Duas Nuvens Negras de Lord Kelvin

Até 1890, acreditava-se que todos os fenômenos físicos poderiam ser explicados por meio da combinação entre mecânica clássica, eletrodinâmica clássica e termodinâmica. Em particular, a ponte entre os mundos macroscópico e microscópico tinha sido pavimentada pela mecânica estatística de Boltzmann. Porém, novos fenômenos relacionados com a estrutura da matéria começaram a ameaçá-la. A esse respeito, são proféticas as palavras de William Thomson que, na passagem do século XIX para o século XX, escreveu

*Esse trabalho de revisão histórica é uma extensão das seções 5.5 e 5.6 de meu livro *A Construção da Estrutura Conceitual da Física Clássica*. A maioria das partes complementadas foi baseada nos livros de Malcolm S. Longair: *Theoretical Concepts in Physics* (1984) e *Quantum Concepts in Physics* (2013).

[†]antony@fis.unb.br

um artigo que começava com as seguintes palavras: “*A beleza e a clareza da teoria dinâmica, que assevera serem calor e luz formas de movimento, estão atualmente obscurecidas por duas nuvens. I. A primeira envolve a questão: como é possível que a Terra se mova através de um sólido elástico, o éter luminífero? II. A segunda é a doutrina de Maxwell-Boltzmann com respeito à equipartição da energia*”. Cada uma dessas “nuvens negras” implicou uma revolução no início do século XX, a saber, os adventos da relatividade especial e da física quântica.

2 Problemas com o Princípio de Equipartição

A termodinâmica do século XIX se estabeleceu em bases estritamente dinamicistas e constituiu um dos melhores exemplos de uma teoria puramente *fenomenológica*, ou seja, fundada em axiomas cujos compromissos com modelos microscópicos eram totalmente dispensáveis. Desse modo, ela supria as exigências positivistas mais extremas, depositadas em teorias que consistissem apenas em um formalismo que só continha elementos teóricos diretamente interpretáveis em termos observacionais. Contudo, isso jamais inviabilizou o programa de pesquisa mecanicista fundado na investigação das estruturas microscópicas, cujo primeiro caso bem-sucedido foi o da *teoria cinética dos gases*. John Herapath (1790 – 1868), James Waterston (1811 – 1883) e August Krönig (1822 – 1879) estão entre os pioneiros da área, mas, com a possível exceção de Krönig, seus trabalhos tiveram pouco reconhecimento, em suas próprias épocas. Coube a Clausius e a Maxwell retomarem essas investigações.

Foi Clausius que, em 1857, obteve o primeiro sucesso, ao estabelecer a conexão entre os fenômenos macroscópicos da termodinâmica dos gases ideais e o mundo microscópico de sua estrutura atômica. Sua hipótese foi a de que os gases eram formados por átomos esféricos que interagiam por colisões elásticas. Porém, sua principal inovação foi de caráter metodológico, pois, para tratar o problema, ele empregou um *tratamento estatístico*. Ele partiu da ideia de que as velocidades dos átomos se distribuíam aleatoriamente, de acordo com alguma função desconhecida, mas cuja *média* deveria representar a principal característica associada ao conjunto. Com isso, ele reobteve as definições associadas com o *conceito cinético de pressão* – a taxa total de variação de momento nas colisões dos átomos com as paredes do recipiente – e com o *conceito cinético de temperatura* – sua proporcionalidade com a velocidade quadrática média dos átomos. A *energia interna* do gás foi interpretada como a *média da energia cinética* dos seus átomos. Apesar desses sucessos, ele não conseguiu obter o valor correto da *razão entre os calores específicos*, $\gamma = C_p/C_v$ – que, para gases diatômicos à temperatura ambiente, correspondia a $\gamma \approx 1,4$. Clausius intuiu corretamente o motivo da discrepância. Embora tivesse suposto que o gás estocava energia interna apenas através de energia cinética *translacional*, ele especulou sobre a existência de outros modos ainda desconhecidos.

Em 1860, Maxwell partiu de onde Clausius havia parado. Partindo exclusivamente da suposição da *independência estatística* entre as componentes das velocidades dos átomos do gás, ele derivou a sua *distribuição de velocidades*. Metodologicamente, Maxwell enfatizou a virtual equivalência entre os modos como se distribuíam as velocidades dos átomos e os *erros aleatórios*, na teoria de inferência estatística. Mas, o conceito mais importante que ele introduziu foi o de *equipartição da energia*. Maxwell supôs, corretamente, que havia um segundo modo de estocar energia interna: a energia cinética associada à *rotação das moléculas*. Desse modo, cada molécula do gás devia possuir seis graus de liberdade (três

translacionais e três rotacionais). Sua hipótese foi a de que *cada grau de liberdade compartilhava a mesma quantidade média de energia*

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}kT$$

Essa é a essência do chamado *Princípio de Equipartição*, cuja demonstração definitiva, como teorema, foi realizada por Boltzmann, em 1876. Porém, a hipótese de Maxwell implicava o valor $\gamma \approx 1,33$, ainda distante do valor procurado (para os gases diatômicos).

O fato é que a teoria cinética dos gases – juntamente com os primeiros estudos em espectroscopia dos gases e a descoberta de suas raias espectrais de absorção e de emissão, a partir de 1860 – mostrava que a física clássica e a visão mecanicista estavam atingindo o seu limite. A solução correta do problema da razão dos calores específicos exigiria um *tratamento quântico* – o que só foi possível em 1907, pelas mãos de Einstein. Embora esses insucessos tenham lançado as primeiras dúvidas com respeito à validade do teorema de equipartição, Maxwell prosseguiu aplicando sua metodologia estatística e, em 1867, reobteve a distribuição de velocidades do gás ideal a partir da exigência de *invariância* de seu estado de equilíbrio com respeito à dinâmica de colisões moleculares. Ainda em 1867, ele utilizou um poderoso argumento para demonstrar que *a segunda lei da termodinâmica não podia ser uma lei exata, pois, ainda que de forma extremamente improvável, ela poderia ser violada*. Ele mostrou, ainda, que os princípios da mecânica não podiam ser fundamento para a segunda lei, pois a noção de irreversibilidade nela contida era explicitamente contraditória com *a reversibilidade temporal das equações de movimento microscópicas*. Esses resultados podem ser considerados os marcos fundamentais do nascimento da mecânica estatística.

Diferentemente de Clausius, Maxwell estava seguro de que a segunda lei da termodinâmica tinha seu fundamento na estatística daquela enorme quantidade de graus de liberdade microscópicos que os sistemas físicos macroscópicos possuíam. Ele sabia que era fundamental entender como a conexão entre a *realidade física microscópica* e a sua *expressão fenomenológica macroscópica* podia ser obtida como resultado exclusivo da aplicação das *leis da probabilidade*. A realização dessa tarefa coube a Ludwig Boltzmann (1844 – 1906). Entre 1868 e 1871, Boltzmann obteve a generalização da distribuição de Maxwell para gases (poliatômicos) submetidos a *potenciais externos*. Esses resultados formaram o núcleo original das ideias que conduziram à chamada *lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann*, $p = \exp(-E/kT)$, que representa o cerne da mecânica estatística clássica. Para obter essa generalização, Boltzmann partiu de uma técnica matemática original, independente do problema dinâmico propriamente dito: uma *análise combinatória* da distribuição dos átomos em *células discretas de energia*, vinculadas pela energia total do sistema (E). A distribuição de equilíbrio foi identificada com o estado combinatorial mais provável – levada em conta a invariância por permutações de partículas idênticas. A estratégia de discretização da energia no procedimento de Boltzmann não passava de mera conveniência, pois, ao final, o limite do contínuo era tomado. Ele pode, contudo, ter influenciado Planck e Einstein a introduzir a ideia de quantização para resolver, respectivamente, os problemas do espectro do corpo negro e do calor específico dos gases e dos sólidos.

Em 1872, Boltzmann chegou ao chamado *teorema H*, que fornecia o primeiro fundamento sólido para a compreensão estatística da segunda lei da termodinâmica, estendendo o conceito termodinâmico de entropia para estados fora do equilíbrio. A *equação de difusão de Boltzmann* – que dava suporte ao teorema *H* – implicava que qualquer distribuição inicial de velocidades evoluiria, sob dinâmica colisional,

para uma distribuição *maxwelliana* – a única que permanecia *invariante*, nessas condições. Apesar disso, o teorema *H* foi atacado em várias frentes. Os partidários da *física energética* criticavam o compromisso metafísico com o atomismo, em alinhamento com o positivismo radical defendido por Ernst Mach (1838 – 1916). Mais sérias foram as objeções de William Thomson e Johann Loschmidt (1821 – 1895) que, respectivamente, em 1874 e em 1876, consideraram que o teorema *H* encerrava uma contradição insolúvel entre a noção de *irreversibilidade macroscópica* – na sua descrição da rota para o equilíbrio – e a noção de *reversibilidade microscópica* das leis da mecânica. A despeito dos resultados alcançados, Boltzmann ainda acreditava, nessa época, que seria possível derivar a segunda lei da termodinâmica a partir das leis da mecânica, razão pela qual a resposta aos ataques – e a sua conversão final à tese estatística – só apareceram em 1877. A chamada *definição estatística de entropia*, $S = k \log \Omega$ – entropia como um modo de contar o número Ω de microestados acessíveis a um sistema físico isolado e em equilíbrio –, representou a elucidação completa da relação entre o conteúdo fenomenológico da segunda lei e o fundamento estatístico oriundo da análise dos graus de liberdade microscópicos. Segundo Boltzmann, a aparente contradição envolvida no teorema *H* poderia ser solucionada se se compreendesse que todo o conteúdo da irreversibilidade estava contido nas condições iniciais altamente improváveis estipuladas para o sistema físico, e não nas equações de movimento.

Muito embora, na década de 1890, a interpretação estatística para a entropia tenha sido fortemente criticada até mesmo por Planck – que, à época, estava filosoficamente alinhado com o positivismo de Mach e assumia uma atitude hostil com respeito ao atomismo –, os múltiplos desenvolvimentos da termodinâmica na direção de problemas em físico-química, no eletromagnetismo e nas reações químicas, permitiram que a mecânica estatística se estabelecesse de modo sólido. A esse respeito, foi fundamental a contribuição de Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903). Gibbs iniciou suas investigações em termodinâmica em 1871. Porém, sua mais importante invenção, a *teoria de ensembles*, surgiu apenas em 1893. Com ela, o fundamento estatístico da termodinâmica se tornou claro e definitivo. Fundamentalmente alicerçada sobre o princípio de energia, a mecânica estatística de Boltzmann e de Gibbs representou uma renovação – em bases novas e insuspeitadas – do programa de explicação mecanicista, na medida em que, claramente, voltava a professar o compromisso metafísico com a redução dos fenômenos macroscópicos à realidade física mais fundamental de mecanismos microscópicos invisíveis. Contudo, o legado maior da mecânica estatística para o novo mundo da física quântica estaria em seus métodos, não em seus compromissos metafísicos.

3 Leis: Kirchhoff, Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans

O teorema de equipartição havia se tornado uma pedra angular para a aplicação dos princípios da mecânica estatística aos problemas termodinâmicos da matéria e da radiação. Contudo, os sucessivos fracassos na obtenção da razão dos calores específicos dos gases começaram a criar uma fratura na compreensão da recém-descoberta conexão entre os mundos microscópico e macroscópico. Mesmo após Boltzmann ter formulado um argumento para mostrar como cinco graus de liberdade (por átomo) conduziriam a uma resposta realmente próxima do valor experimental esperado para gases diatômicos, $\gamma \approx 1,4$, a verdade é que apenas no contexto da física quântica foi possível explicar por que alguns graus

de liberdade não eram excitados a baixas temperaturas, *violando o teorema de equipartição*. A esses fracassos sucederam outros – em problemas que não eram, necessariamente, mutuamente interconectados, nem eram centrais aos desenvolvimentos nas décadas finais do século XIX, mas que, à medida que resistiam às tentativas de solução, foram ganhando progressivamente importância. De fato, o que ocorria era que os limites da capacidade da física clássica e da adequação da visão mecanicista estavam sendo alcançados em várias outras frentes de investigação da estrutura da matéria – espectroscopia de átomos e de moléculas, efeito fotoelétrico, espalhamento de raios-X, radioatividade, etc. Além do problema dos calores específicos, também diretamente relacionado com o problema da validade do teorema de equipartição era o do *equilíbrio entre a radiação e a matéria*, mais especificamente, o problema de explicar *o espectro da radiação térmica em equilíbrio com as paredes da cavidade de um corpo negro*.

A primeira peça do quebra-cabeças havia sido posta já em 1859, quando Kirchhoff demonstrou que o espectro radiação de corpo negro não dependia da natureza específica das paredes. Mais especificamente, ele demonstrou que a *razão entre as radiancias térmicas absorvida (j_ν) e emitida (α_ν) é igual à radiancia espectral B_ν de um corpo negro perfeito, uma função universal do comprimento de onda (ou da frequência e da temperatura T)*:

$$\alpha_\nu B_\nu(T) = j_\nu$$

A segunda peça do quebra-cabeças foi fornecida por Boltzmann, em 1884, ao derivar a chamada *lei de Stefan-Boltzmann*, segundo a qual a energia total irradiada por um corpo negro, por unidade de área, por unidade de tempo, em todo o intervalo de frequências, é proporcional à quarta potência da temperatura T . Boltzmann partiu do modelo proposto por Maxwell para tratar o problema da radiação eletromagnética em cavidades com paredes refletoras (condutores). De fato, a expressão da equação de estado que relaciona a pressão da radiação na cavidade com a sua densidade conduz ao resultado:

$$p = \frac{1}{3}\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \varepsilon \propto T^4.$$

A peça seguinte foi fornecida por Wilhelm Wien (1864 – 1928) ao demonstrar, em 1894, que a distribuição de energia eletromagnética, em função do comprimento de onda λ , deveria ser da forma $\rho(\lambda, T) = \lambda^{-5}\phi(\lambda T)$. Em sua demonstração, Wien partiu de três premissas, estabelecidas por ele próprio. Em primeiro lugar, a *lei de deslocamento*, que estabelecia que, em uma expansão adiabática da radiação, o comprimento de onda e a temperatura eram inversamente proporcionais: $\lambda T = \text{cte}$. Em segundo lugar, que, no equilíbrio entre cavidade e radiação, os únicos parâmetros que podiam caracterizá-lo eram λ e T . Por fim, que, em uma expansão adiabática (i.e., quasiestática), a forma da função devia permanecer invariante. A conclusão se segue, então, da combinação dessas premissas com a lei de Stefan-Boltzmann:

$$\rho(\lambda, T)\lambda^5 = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad \rho(\lambda, T) = \lambda^{-5}\phi(\lambda T)$$

De qualquer modo, a função $\phi(\lambda T)$ só podia ser obtida experimentalmente. Em 1896, Wien propôs que ela deveria ser da forma $\phi(\lambda T) = A \exp(-B/\lambda T)$, com A e B constantes positivas. A *lei de Wien*, expressa em função do comprimento de onda e, alternativamente, da frequência da radiação, é, assim:

$$\rho(\lambda, T) = A\lambda^{-5} \exp(-B/\lambda T)$$

$$u(\nu, T) = A \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \exp(-B\nu/T)$$

Entretanto, os sucessivos experimentos realizados na região visível do espectro (1899) e na região infravermelha (1900) – limite de baixas frequências e altas temperaturas – evidenciaram que a lei de Wien estava errada.

4 Rayleigh e Planck: a relação entre distribuição de energia da radiação e energia média por grau de liberdade.

“The study of conservative damping seems to me to be of great importance, since it opens up the prospect of a possible general explanation of irreversible processes by means of conservative forces – a problem that confronts research in theoretical physics more urgently every day.” (Planck, 1895, apud Klein, 1967)

Também por volta de 1900, William Strutt (*Lord Rayleigh*, 1842 – 1919) descobriu, teoricamente, um problema igualmente grave na região ultravioleta – a divergência de $\rho(\lambda)$, no limite $\lambda \rightarrow 0$. Considerando que a radiação no interior da cavidade podia ser modelada como um conjunto (infinito) de ondas estacionárias (modos normais de um oscilador harmônico), Rayleigh demonstrou que a distribuição da energia deveria ser tal que, no limite de altas temperaturas,

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

Essa é a expressão do que ficou conhecido por *lei de Rayleigh-Jeans*. A chamada *catástrofe ultravioleta* colocava o teorema da equipartição em cheque, pois era resultado direto de sua aplicação.

As peças finais do quebra-cabeças foram obra de Max Planck (1858 – 1947). Planck, motivado pela natureza do trabalho puramente clássico de Wien, começou a se aproximar do problema do corpo negro a partir de 1894, através de investigações mais gerais envolvendo a conexão entre a termodinâmica fora do equilíbrio e a teoria eletromagnética. De fato, Planck já havia reconhecido a necessidade de modelar a *interação* da radiação com os átomos das paredes da cavidade. Por outro lado, a característica de *universalidade* do espectro de radiação era particularmente intrigante e impressionou Planck profundamente. Convencido da existência de uma lei fundamental por detrás desse fenômeno, ele não teve dificuldades em assumir que as paredes da cavidade consistiam de osciladores harmônicos carregados amortecidos, de modo que cada dipolo oscilante absorvia e emitia radiação eletromagnética – um problema que, desde Hertz, havia sido bastante estudado.

Em 1895, ele publicou vários trabalhos sobre o chamado *espalhamento ressonante* de ondas eletromagnéticas planas por *dipolos oscilantes*. No último dos artigos desse ano, Planck definiu um programa de ataque ao problema baseado no que ele chamou de “*amortecimento conservativo*” e idealizou um modelo que consistia em um sistema de dipolos oscilantes em equilíbrio com a radiação, encerrados em uma cavidade perfeitamente refletora. A ideia básica era que a energia perdida pelos osciladores, na forma de radiação, para o interior da cavidade, não devia ser interpretada propriamente como calor, uma vez que ela podia ser recuperada pela reação da radiação sobre os osciladores.

Sobretudo no início de seu trabalho, Planck esteve imbuído de uma série de preconceitos que acabaram por cumprir papel bastante diverso na sequência dos eventos que se seguiram. Se, por um lado, alguns

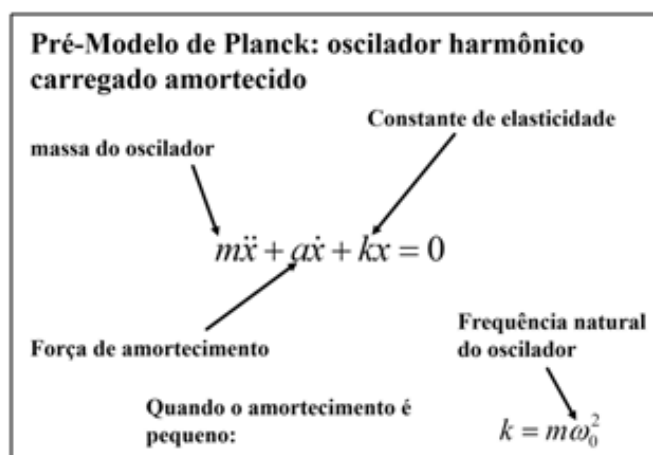


Figura 1: Pré-modelo de Planck.

deles o incentivaram a perseguir uma solução para o problema que estivesse para além dos pressupostos aceitos por parte considerável da comunidade científica, por outro lado, também o impediram de perceber, de imediato, como o problema deveria ser pensado em termos fundamentais. Dentre esses preconceitos, estava uma grande desconfiança com relação à validade do teorema de equipartição e uma confiança absoluta na validade da termodinâmica. Essa era, aliás, uma das facetas do explícito positivismo professado por Planck. Ele estava totalmente convencido da validade *exata* das duas leis da termodinâmica e de que o problema da rota para o equilíbrio não poderia estar assentado sobre as considerações mecânicas e, principalmente, estatísticas, de Boltzmann. Portanto, ele era *contra a definição de entropia estatística*.

Curiosamente, com base no argumento do *Demônio de Maxwell*, Planck concluiu que a segunda lei jamais poderia ser válida em um sistema constituído de partículas. Maxwell, contudo, havia construído o argumento para alcançar o objetivo oposto: demonstrar que um sistema de partículas não podia sustentar a validade da segunda lei, a não ser em termos estatísticos. Porém, em 1898, Boltzmann obrigou Planck a rever sua posição, utilizando-se, aliás, de outro argumento de Maxwell: o de que é impossível derivar, sem considerações extras, exclusivamente com base nas leis fundamentais da física (que são reversíveis), o conteúdo de irreversibilidade da segunda lei.

Mesmo antes de se curvar completamente ao peso dos argumentos de Boltzmann, Planck conseguiu que seu programa alcançasse um primeiro resultado espetacular. Em 1899, ele obteve *a relação entre a densidade de energia da radiação em uma cavidade e a energia média dos osciladores com os quais havia modelado suas paredes*:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E}.$$

Na figura 1 encontra-se um esquema sintético do modelo preliminar adotado por Planck.

Planck começou obtendo a *taxa média de radiação* dos dipolos constituintes do interior da cavidade (figura 2):

$$\frac{d\langle W \rangle}{dt} = \frac{a}{m} \langle W \rangle \equiv -\gamma \langle W \rangle$$

Energia no Oscilador Amortecido

Multiplicando a equação de movimento pela velocidade e integrando com respeito ao tempo:

$$(m\ddot{x}) \dot{x} + (a\dot{x}) \dot{x} + (kx) \dot{x} = 0$$

$$\frac{1}{2}m \int_0^t d(\dot{x}^2) + \int_0^t a \dot{x} dt + \frac{1}{2}k \int_0^t d(x^2) = 0$$

Energia Cinética (K) Energia Dissipada (D) Energia Potencial (U)

$$K + U = -D \Rightarrow \frac{d}{dt}(K + U) = a\dot{x}^2 = \frac{2a}{m} \frac{m\dot{x}^2}{2} = \frac{a}{m} 2K$$

$$\langle K \rangle = \langle U \rangle \Rightarrow \langle K + U \rangle = 2\langle K \rangle = \langle W \rangle \Rightarrow -\frac{d\langle W \rangle}{dt} = \frac{a}{m} \langle W \rangle \equiv \gamma \langle W \rangle$$

Figura 2: Energia do Oscilador Amortecido.

Em seguida, ele aplicou a *fórmula de Larmor*

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{rad} = -\frac{e^2 \ddot{x}^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$$

no regime de oscilações levemente amortecidas para obter uma expressão para o *fator de amortecimento radiativo* (figura 3):

$$\gamma = \frac{\omega_0^2 e^2}{6\pi m \epsilon_0 c^3}$$

e para obter a *média temporal da radiação emitida pelo dipolo* em função de sua frequência natural e de sua amplitude:

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{radmedia} = -\frac{\omega_0^4 e^2 |x_0|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}.$$

O próximo passo foi considerar a *reação da radiação sobre cada oscilador*, completando o modelo prévio pela introdução de uma força diretiva (figura 4).

Assumindo uma solução harmônica, Planck obteve uma fórmula da *média temporal da radiação emitida pelo dipolo* em função de sua frequência natural e da frequência e amplitude da onda incidente (figura 5):

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{radmedia} = -\frac{\omega_0^4 e^2 E_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3 m_e^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]}.$$

O cálculo da taxa de radiação média total emitida pelo dipolo em interação com todas as ondas de diferentes amplitudes pode ser realizado pela integração em todo o intervalo de frequências, mas, assumindo o fato de que ela apresenta um pico em torno da frequência natural do oscilador (frequência ressonante), Planck

Aplicação da Fórmula de Larmor: oscilações levemente amortecidas

$$x = |x_0| \cos(\omega_0 t) \Rightarrow \ddot{x} = -\omega_0^2 |x_0| \cos(\omega_0 t)$$

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad}} = \frac{e^2 \dot{x}^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \Rightarrow -\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad}} = \frac{\omega_0^4 e^2 |x_0|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \cos^2(\omega_0 t)$$

$$\langle \cos^2(\omega_0 t) \rangle = \frac{1}{2} \Rightarrow -\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad média}} = \frac{\omega_0^4 e^2 |x_0|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}$$

$$\langle W \rangle \equiv \langle K + U \rangle = 2\langle K \rangle = \frac{1}{2} m |x_0|^2 \omega_0^2$$

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad média}} = \gamma \langle W \rangle = \gamma \frac{1}{2} m |x_0|^2 \omega_0^2 \Rightarrow \gamma = \frac{\omega_0^2 e^2}{6\pi m \epsilon_0 c^3}$$

Figura 3: Aplicação da Fórmula de Larmor.

Modelo de Planck: oscilador harmônico carregado amortecido e forçado

Força da radiação sobre o oscilador

Frequência do oscilador

Fator de amortecimento radiativo

Frequência da onda incidente

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e E_0 \exp(i\omega t)}{m_e}$$

Observe que o fator de amortecimento radiativo só depende de constantes fundamentais e da frequência natural dos osciladores. Como as ondas na cavidade podem restaurar a energia dos osciladores, Planck denominou o fenômeno de amortecimento conservativo.

$$\gamma \ll 1 \Rightarrow \gamma = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 m_e c^3}$$

Figura 4: Modelo de Planck.

Observe a necessidade de se obter o módulo quadrado da amplitude.

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad média}} = \frac{\omega_0^4 e^2 |x_0|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}$$

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e E_0 \exp(i\omega t)}{m_e}$$

Solução tentativa: $x = |x_0| \exp(i\omega t)$

$$|x_0|^2 = \frac{e^2 E_0^2}{m_e^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]}$$

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{rad média}} = \frac{\omega_0^4 e^2 E_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3 m_e^2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]}$$

Figura 5: Uso do módulo ao quadrado da amplitude.

Taxa de radiação média emitida pelo dipolo em interação com todas as ondas de diferentes amplitudes com frequência entre ω e $\omega+d\omega$ (passagem para o contínuo)	$\frac{d\langle W \rangle}{dt} = - \frac{\omega_0^4 e^4}{6\pi\epsilon_0^2 c^4 m_e^2} \frac{I(\omega)d\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$ Densidade de intensidade em função da frequência
Taxa de radiação média total emitida pelo dipolo em interação com todas as ondas de diferentes amplitudes integrada em todo o intervalo de frequências	$\frac{d\langle W \rangle}{dt} = - \frac{\omega_0^2 e^4}{12\gamma\epsilon_0^2 c^4 m_e^2} I(\omega_0)$
$\gamma = \frac{\omega_0^2 e^2}{6\pi m_e \epsilon_0 c^3}$ ➔ $\frac{d\langle W \rangle}{dt} = - \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0 m_e c} I(\omega_0)$	

Figura 6: Taxa de radiação média.

fez uma aproximação para obter a taxa média de perda radiativa do dipolo em função da intensidade da reação da radiação na frequência ressonante (figura 6):

$$\frac{d\langle W \rangle}{dt} = - \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0 m_e c} I(\omega_0)$$

Por fim, comparando a expressão geral obtida para a taxa de radiação do oscilador amortecido (figura 2) – generalizada para incluir todas as polarizações – com a expressão correspondente ao tratamento que inclui a reação da radiação (figuras 5 e 6), Planck obteve o resultado já enunciado para a relação entre a densidade espectral e a média de energia dos osciladores (figura 7):

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E}.$$

Um fato absolutamente notável com respeito ao resultado obtido é o de que toda a informação sobre a natureza dos osciladores desapareceu do problema, o que estava em pleno acordo com o que Kirchhoff havia demonstrado: o espectro da radiação é independente da natureza das paredes. Agora outro fato realmente notável é que o teorema de equipartição prevê, para o caso de um oscilador harmônico, que possui dois graus de liberdade, que:

$$\bar{E} = 2 \frac{1}{2} kT,$$

e, portanto, a densidade espectral *deveria* ser dada por:

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

Mas esse é *exatamente* o resultado obtido por Rayleigh (e corrigido por Jeans), que havia chegado a ele por um caminho completamente diferente: ao invés dos osciladores, ele tratou diretamente com as

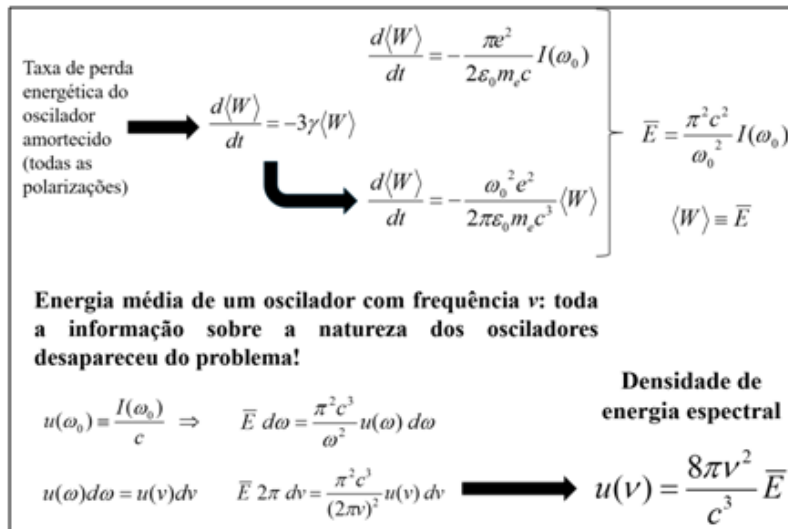


Figura 7: Energia média de um oscilador.

ondas eletromagnéticas encerradas em uma caixa refletora, cujos modos de oscilação independentes são os graus de liberdade. A história subsequente tem a ver com o modo como Planck, parcialmente motivado pelos seus preconceitos, mas, sobretudo, pela necessidade de salvar os fenômenos, decidiu não seguir o caminho que, aparentemente, era o único, em vista do Princípio de Equipartição.

5 Salvando os fenômenos: a Fórmula de Planck.

Pelo lado experimental, grandes dificuldades estavam sendo enfrentadas no problema da obtenção de precisão suficiente para que propostas teóricas diversas pudessem ser eficientemente decididas. A despeito disso, a lei de Wien parecia estar em excelente acordo com os dados disponíveis por volta de 1897, de acordo com os experimentos realizados, principalmente, por Otto Lummer, Ferdinand Kurlbaum, Ernst Pringsheim e Heinrich Rubens.

Para Planck, não parecia pairar dúvidas sobre a validade da lei de Wien e, estando ele mais preocupado com os problemas em torno da validade exata da segunda lei da termodinâmica, seu passo seguinte foi, entre 1899 e 1900, encontrar a entropia termodinâmica que recuperava a lei de Wien (figura 8).

O panorama, entretanto, mudou radicalmente quando, em novos experimentos realizados em outubro de 1900, Rubens e Kurlbaum demonstraram, para além de qualquer dúvida, que a lei de Wien não era satisfeita no limite de altas temperaturas e baixas frequências, região na qual o espectro deve ser proporcional à temperatura. Porém, a lei de Wien implicava, nesse limite, que o espectro seria independente da temperatura.

Quando esses resultados chegaram ao conhecimento de Planck, em questão de poucos dias ele foi capaz de propor a primeira fórmula bem-sucedida para a distribuição de energia espectral:

$$\rho(\nu, T) = \frac{C\nu^3}{\exp(B\nu/T) - 1},$$

Entropia termodinâmica compatível com a lei de Wien (junho de 1900):

$$\left. \begin{aligned} u(\nu) &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E} && \text{Relação de Planck} \\ u(\nu) &= A \frac{8\pi\nu^3}{c^3} e^{-B\nu/T} && \text{Lei de Wien} \end{aligned} \right\} \bar{E} = A v e^{(-B\nu/T)} \Rightarrow$$

Entropia termodinâmica de um oscilador (Wien)

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = -\frac{1}{B\nu} \ln \frac{\bar{E}}{Av} \quad \left[\begin{aligned} S &= -\frac{\bar{E}}{B\nu} \left(\ln \frac{\bar{E}}{Av} - 1 \right) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_\nu &= \frac{1}{T} \end{aligned} \right] \quad \left[\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}^2} \right)_\nu &= -\frac{1}{B\nu} \frac{1}{\bar{E}} \end{aligned} \right]$$

Segunda lei da termodinâmica

Válido no limite: $\frac{\nu}{T} \gg 1$

Figura 8: Entropia termodinâmica.

On an improvement of Wien's spectral distribution (Planck, outubro de 1900)
 Análise termodinâmica da fórmula de Rayleigh-Jeans

$$\left. \begin{aligned} u(\nu) &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \\ u(\nu) &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E} \end{aligned} \right\} \bar{E} \propto T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_\nu = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_\nu \propto \frac{1}{\bar{E}} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}^2} \right)_\nu \propto \frac{1}{\bar{E}^2}$$

Segunda lei da termodinâmica

Válido no limite: $\frac{\nu}{T} \ll 1$

Figura 9: Melhoria da Lei de Wien (outubro de 1900).

cujas duas constantes livres, C e B , permitiram ajustar perfeitamente os resultados experimentais. Porém, a fórmula de Planck era apenas *empírica*. Isso significa que, além de não ter sido proposta com base nos princípios de qualquer teoria, ela *nada tinha a ver com a ideia de quantização*, embora já apresentasse a forma correta do que passaria a ser conhecido por *lei de Planck*.

O modo como Planck chegou em sua expressão empírica é digna de nota, seja porque ele se utilizou de um argumento *ad hoc*, mostrando como uma *interpolação matemática* entre a lei de Wien – válida no limite de altas frequências e baixas temperaturas – e a fórmula de Rayleigh-Jeans – válida no limite de baixas frequências e altas temperaturas – reproduzia os espectros observados, seja porque ele obteve sucesso procurando estudar a *relação entre energia e entropia*, ao invés de seguir pela abordagem tradicional, que sempre procurou estudar a relação entre energia e *temperatura*. Inclusive, já nessa ocasião, *ele obteve a expressão da entropia termodinâmica correspondente*, ainda que dependente das constantes livres C e B .

Planck começou por realizar uma análise termodinâmica da lei de Rayleigh-Jeans de forma completamente análoga à já previamente realizada para a lei de Wien (figura 9).

On an improvement of Wien's spectral distribution (Planck, outubro de 1900)

Lei empírica como interpolação matemática entre a lei de Wien e a fórmula de Rayleigh-Jeans: abordagem exclusivamente termodinâmica.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Rayleigh} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}^2} \right)_v \propto \frac{1}{\bar{E}^2} \quad \frac{\nu}{T} \ll 1 \\ \text{Wien} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}^2} \right)_v \propto \frac{1}{\bar{E}} \quad \frac{\nu}{T} \gg 1 \end{array} \right\} \quad \text{Interpolação!!}$$

$$\frac{d^2 S}{d\bar{E}^2} = -\frac{a}{\bar{E}(b + \bar{E})} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{d\bar{E}} = -\int \frac{a}{\bar{E}(b + \bar{E})} d\bar{E} = -\frac{a}{b} [\ln \bar{E} - \ln(b + \bar{E})] = \frac{1}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{b}{e^{b/aT} - 1} \Rightarrow u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{b}{e^{b/aT} - 1}$$

Figura 10: Melhoria da Lei de Wien (outubro de 1900) e Interpolação.

On an improvement of Wien's spectral distribution (Planck, outubro de 1900)

Do regime de validade da lei de Wien, as constantes a e b são obtidas em relação a A e B .
 b é proporcional à frequência!!!

$$\left(\text{Planck no limite de Wien} \right) u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{b}{e^{b/aT}} = \left(\text{Wien} \right) A \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{B\nu/T}} \Rightarrow \begin{cases} b = A\nu \\ b/a = B\nu \end{cases}$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi A}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{B\nu/T} - 1} \quad \text{Fórmula de Planck!}$$

Figura 11: Melhoria da Lei de Wien (outubro de 1900) e Interpolação.

O objetivo que ele tinha em mente era comparar as formas funcionais de acordo com as quais a concavidade da relação termodinâmica fundamental dependia da energia nos dois limites em que se sabia que as leis de Wien e Rayleigh-Jeans estavam de acordo com os dados experimentais da época. O resultado do procedimento foi impressionante. Usando a relação previamente deduzida para a densidade de energia espectral como função da energia média dos osciladores, Planck chegou à fórmula abaixo (figura 10), dependente das constantes livres a e b , usadas no processo de interpolação:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{b}{e^{b/aT} - 1}.$$

Em seguida, ele analisou o limite de sua própria fórmula para obter as relações entre os parâmetros livres A e B , oriundos da lei de Wien, e a e b (figura 11).

De igual importância, entretanto, foi a obtenção da entropia termodinâmica correspondente à sua fórmula (figura 12):

$$S_{term} = a \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{b} \right) - \frac{\bar{E}}{b} \ln \frac{\bar{E}}{b} \right].$$

On an improvement of Wien's spectral distribution (Planck, outubro de 1900)
Entropia termodinâmica da fórmula de Planck

$$\frac{dS}{d\bar{E}} = -\frac{a}{b} [\ln \bar{E} - \ln(b + \bar{E})]$$

$$S_{term} = a \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{b}\right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{b}\right) - \frac{\bar{E}}{b} \ln \frac{\bar{E}}{b} \right]$$

Entropia termodinâmica por oscilador
Observe que b é proporcional à frequência!! $b \propto \nu$

Figura 12: Melhoria da Lei de Wien (outubro de 1900) - Entropia termodinâmica.

6 A “reconciliação” de Planck com Boltzmann

“On the very day when I formulated this law, I began to devote myself to the task of investing it with a true physical meaning. This quest automatically led me to study the interrelation of entropy and probability – in other words, to pursue the line of thought inaugurated by Boltzmann.” (Planck, 1950)

Apesar do sucesso, Planck sabia que havia inconveniências. Primeiramente, sua fórmula era empírica: ainda que fundada em argumentos termodinâmicos, fora obtida com suporte na experiência e, portanto, não era o caso de se pensar que ele estava de posse de uma verdadeira explicação. Por esse mesmo motivo, ela carecia de suficiente poder preditivo, em virtude da presença de parâmetros livres. Vale ressaltar que, não há nenhum resquício, nesse momento, de qualquer ideia de quantização, nem isso era sequer uma preocupação que pudesse estar no horizonte teórico da época. Logo na sequência da apresentação de seu resultado, ele se lançou à procura por uma justificação mais sólida.

Planck julgou tê-la encontrado ao abandonar sua abordagem exclusivamente termodinâmica e se voltar para o modo como Boltzmann havia tratado o problema de contagem na definição da entropia *estatística* e na obtenção da distribuição mais provável no equilíbrio. Esse modo essencialmente exigia que um expediente meramente formal – a divisão da energia total em quantidades discretas – fosse apenas um passo intermediário e que, ao final do processo, o *limite do contínuo* devesse ser tomado. Com efeito, Planck imaginou o problema de calcular o número total de modos de distribuir a energia total $E_N = r\varepsilon$ entre N osciladores de tal modo que a energia total fosse um múltiplo inteiro (r) de uma quantidade finita ε (figura 13).

Em seguida, *ele realizou um passo completamente arbitrário: postulou que esse número total de modos deveria ser a probabilidade Ω a ser considerada na expressão da entropia estatística total de N partículas, $S_N = k \log \Omega$* (figura 14).

O fato é que *esse passo carecia completamente de qualquer justificativa e sentido, porque um número total de possibilidades não é uma probabilidade*. O resultado mais interessante, contudo, foi que ele pode, desse modo, obter a *entropia estatística média por oscilador*:

$$S_{estat} = k \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right) - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \ln \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right]$$

On the theory of the energy distribution law in the normal spectrum
(Planck, dezembro de 1900)
O que Planck publicou?

Problema: dividir a energia total fixa E_N entre N osciladores, supondo que existam r pacotes de energia ε . $\longrightarrow E_N = r\varepsilon = N\bar{E}$

Problema equivalente (Ehrenfest, 1914): de quantas maneiras podemos distribuir r elementos idênticos em $N-1$ caixas idênticas?

$\times$ | $\times \times \times$ | | $\times \times \times$ | $\times \times$ | $\times \times \times \times \times$ | $\times$ | $\times \times \times \times$ | $\times$

$\times \times \times \times \times$ | $\times \times$ | | $\times$ | $\times \times \times$ | $\times \times$ | $\times$ | $\times \times \times$ | $\times \times \times \times$ | $\times$

$\times$ = pacote ε
 $|$ = oscilador

Resposta $\longrightarrow \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!}$

Figura 13: Teoria da lei de distribuição de energia (dezembro de 1900).

On the theory of the energy distribution law in the normal spectrum (Planck, dezembro de 1900)

Planck simplesmente postulou que a entropia total do sistema de N osciladores era:

$$S_N = k \ln \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!}$$

Mas isso não é uma probabilidade !!!

Quando N e r são muito grandes, vale a aproximação de Stirling:

$$n! \approx n^n \quad \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!} \approx \frac{(N+r)!}{r!N!} \approx \frac{(N+r)^{N+r}}{r^r N^N} \quad r = \frac{N\bar{E}}{\varepsilon}$$

$$S_{estat} = \frac{S_N}{N} = k \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right) - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \ln \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right]$$

Entropia Estatística Média por Oscilador

Figura 14: Teoria da lei de distribuição de energia (dezembro de 1900).

On the theory of the energy distribution law in the normal spectrum
(Planck, dezembro de 1900)

Comparando: entropia estatística e entropia termodinâmica

$$\left. \begin{aligned} S_{estat} &= k \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \ln \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right] \\ S_{term} &= a \left[\left(1 + \frac{\bar{E}}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{\bar{E}}{b} \right) - \frac{\bar{E}}{b} \ln \frac{\bar{E}}{b} \right] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Se } b \propto \nu, \text{ então} \\ &\left\{ \begin{aligned} \varepsilon &= h\nu \\ a &= k \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Quantização é condição necessária para que a entropia estatística seja definida.

Portanto $\left\{ \begin{aligned} a &= k \\ b &= A\nu \Rightarrow A = h \\ b/a &= B\nu \Rightarrow B\nu = h\nu/k \\ u(\nu, T) &= \frac{8\pi A}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \end{aligned} \right. \quad u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$

Figura 15: Teoria da lei de distribuição de energia (dezembro de 1900).

o que o permitiu fazer uma *comparação direta com a sua entropia termodinâmica* (figura 15). Foi com base nessa comparação que o resultado mais surpreendente finalmente apareceu: *a quantidade finita* era *proporcional à frequência da radiação e, por isso, não podia ser levada ao limite zero*. Ou seja, *a discretização da energia era uma condição absolutamente necessária para que a entropia estatística pudesse ser definida*.

Portanto, havia dois problemas que ainda ficaram por ser resolvidos. Primeiramente, era claro para todos, inclusive para o próprio Planck, que a sua definição de probabilidade não fazia sentido, mas era preciso explicar por que ela funcionava. Em segundo lugar, havia também uma inconsistência lógica, em seu tratamento do problema: a discretização no procedimento era incompatível com o tratamento clássico (contínuo) que Planck usava para a energia irradiada pelos osciladores. Além disso, pairava sobre a história também uma dúvida: por que Planck se decidiu a dar esses passos que ele certamente sabia serem contraditórios?

A essência da demonstração estava no modo como ele chegou à entropia estatística S . Em última instância, o que Planck fez era realmente equivalente a impor que *a energia trocada entre os osciladores e a própria radiação fosse discretizada*. Isso significava que, para cada frequência ν , a energia de cada oscilador só podia ser trocada com a radiação em *quantidades discretas*, de valor $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$ – em que h era uma constante que se tornaria, juntamente com a velocidade da luz c e a constante gravitacional G , uma das três *constantes fundamentais da natureza*: a *constante de Planck*. Como ficou claro, o procedimento de Planck era uma variação do procedimento de Boltzmann que, se fosse estritamente seguido, deveria exigir o limite $\varepsilon \rightarrow 0$. Apesar da nova demonstração, sua natureza extravagante e, principalmente, a ausência de justificativa com respeito ao último passo mostram que o argumento de Planck ainda tinha natureza *ad hoc*.

Uma das interpretações em voga sugere que Planck se decidiu a dar passos tão corajosos porque tinha em vista exclusivamente a recuperação da sua já previamente alcançada *entropia termodinâmica*. De fato,

O que Planck deve ter realmente feito?

Um possível explicação do procedimento de Planck (por L. Rosenfeld e M. J. Klein (1977): trabalho de trás para frente:

$$S = k \left[\left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right] \Rightarrow P = e^{\frac{S}{k}} \Rightarrow P = \frac{(N+r-1)!}{r!(r-1)!}$$

Figura 16: *O que Planck deve ter realmente feito.*

com isso, bastou que ele utilizasse a segunda lei da termodinâmica, na forma da relação entre energia e entropia, $(\partial S / \partial E)_V = T^{-1}$, para deduzir a forma correta que deveria ser imposta para a energia média $E_V(T)$ e, desse modo, recuperar a sua fórmula empírica (figura 16).

A propósito, observe-se que Planck também não realizou a quantização do campo eletromagnético – feito realizado por Einstein, com o conceito de *fóton*, no contexto de sua solução para o problema do *efeito fotoelétrico*. (A propósito, em 1905, Einstein, no artigo intitulado *On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light* mostrou como solucionar o problema de modo estritamente termodinâmico, porém, tratando a radiação quantizada (fótons).) Isso, entretanto, representava uma clara contradição: enquanto a energia irradiada pelos osciladores se distribuía *continuamente* através do campo, ela não era emitida continuamente ao longo da oscilação, mas descontinuamente, e apenas quando ocorria uma abrupta variação na amplitude de cada oscilador.

Esses fatos estiveram na base do motivo pelo qual a nova *hipótese quântica* seria encarada com muita desconfiança, até mesmo pelo próprio Planck. Até pelo menos 1911, ele ainda considerava a discretização um mero artifício formal e procurou obstinadamente reconciliar sua descrição com a física clássica. Os trabalhos de Einstein, nesse sentido, foram fundamentais para que a hipótese passasse a ser, paulatinamente, assimilada no seio da comunidade científica. Contudo, algum tempo ainda seria necessário para que uma verdadeira *mecânica quântica* viesse a ser construída.

Referências

- [1] Kirchhoff, G. (1859). On the connection between emission and absorption of light and heat, *Berlin Monatsberichte*, pp. 783–787.
- [2] Klein, M. J. (1967). The beginnings of the quantum theory, in *History of Twentieth Century Physics: 57th Varenna International School of Physics, ‘Enrico Fermi’*, ed. Weiner, C., volume 57, pp. 1–39. New York and London: Academic Press.
- [3] Longair, M. S. *Theoretical Concepts in Physics*. Cambridge University Press, 1984.
- [4] Longair, M. S. *Quantum Concepts in Physics*. Cambridge University Press, 2013.
- [5] Planck, M. (1900). On an improvement of Wien’s spectral distribution, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2, 202–204. Also published in Planck’s collected papers: *Physikalische*

Abhandlungen und Vorträge, 1, pp. 687–689, Braunschweig: Friedr. Vieweg und Sohn. English Translation: *Planck's Original Papers in Quantum Physics*, (1972), annotated by H. Kangro, pp. 38–45. London: Taylor and Francis.

- [6] Planck, M. (1900). Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2, 237–245. Also published in Planck's collected papers: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, 1, pp. 698–706, Braunschweig: Friedr. Vieweg und Sohn. English translation: Hermann, A. (1971). *The Genesis of Quantum Theory (1899–1913)*, p. 10. Cambridge, Mass: MIT Press.
- [7] Planck, M. (1910). Letter to W. Nernst of 11 July 1910, in *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894–1912*, ed. Kuhn, T., p. 230. Oxford: Clarendon Press (1978).
- [8] Planck, M. (1925). *A Survey of Physics*. London: Methuen and Company.
- [9] Planck, M. (1950). *Scientific Autobiography and Other Papers*. London: Williams and Norgate.
- [10] Polito, A.M.M. (2016) *A Construção da Estrutura Conceitual da Física Clássica*. São Paulo: Livraria da Física.
- [11] Rayleigh, J. W. (1900). Remarks upon the law of complete radiation, *Philosophical Magazine*, 49, 539–540. Rayleigh's paper is also contained in *Scientific Papers by John William Strutt, Baron Rayleigh, 1892–1901. Vol. 4*. Cambridge: Cambridge University Press. Rayleigh, J. W. (1902). *Scientific Papers by John William Strutt, Baron Rayleigh, 1892–1901, Vol. 4*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [12] Wien, W. (1894). Temperatur und Entropie der Strahlung, *Annalen der Physik*, 52, 132–165.
- [13] Wien, W. (1896). Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers, *Annalen der Physik*, 58, 662–669.