

Einstein, la termodinámica y la naturaleza de la luz

Enrique Ruiz-Trejo

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM

1. Prefacio

Einstein es sin duda la figura más popular y admirada por los estudiantes de ciencias. Sin embargo, la lectura de sus artículos originales es más bien escasa, en parte por la barrera del idioma y en parte por considerárseles difíciles. El trabajo que aquí presentamos es una traducción fiel y moderna del artículo sobre el efecto fotoeléctrico[1] como generalmente se le conoce. En esta obra Einstein presenta sus ideas sobre la naturaleza de la luz a partir de argumentos termodinámicos, entre otras brillantes consideraciones igual de trascendentes y que revisaremos en este artículo. Einstein recibió en 1921 el premio Nobel de Física por este estudio. La traducción está precedida de una introducción para situar la obra de Einstein en un contexto que permita valorarla apropiadamente. Consideramos que nuestro trabajo será de significación e interés para alumnos y profesores de los primeros años universitarios, a quienes está dirigido. Esperamos asimismo que la traducción sea también de interés y utilidad para nuestros colegas investigadores y profesores de niveles superiores por el gran valor histórico y científico del documento original.

2. Introducción

En 1905, el *annus mirabilis*, Einstein publicó cinco artículos que revolucionaron la física y sentaron las bases de la ciencia moderna: dos sobre la teoría especial de la relatividad, uno sobre el movimiento browniano, una versión de su tesis doctoral para determinar las dimensiones moleculares y, finalmente, uno sobre la naturaleza de la luz, que incluye entre otras cosas una interpretación del hasta entonces inexplicable efecto fotoeléctrico. Este trabajo se concentra en este último artículo.

Presentamos, basados en los trabajos de varios autores[2],[3],[4],[5], el desarrollo teórico usado por Einstein para revivir una idea obsoleta y convertirla en uno de los conceptos más revolucionarios del siglo pasado: la teoría corpuscular de la luz. Se hace énfasis en que Einstein usó argumentos termodinámicos y mecánico estadísticos para derivar su teoría a la vez que cimbró las bases de la teoría electromagnética de Maxwell con una visión aguda y crítica de los conceptos prevalecientes en la época.

3. Resumen histórico

En 1905 no había núcleo atómico, protones o neutrones ni por supuesto había teoría cuántica. J. J. Thomson había probado la existencia de los electrones e incluso había propuesto un modelo atómico. Se tenía conocimiento ya de la naturaleza eléctrica de la materia (Faraday y Davy). El concepto de átomo era todavía sumamente polémico pero una gran parte de los químicos consideraban válida la existencia de los átomos gracias al trabajo de Cannizzaro, Dalton, Avogadro y otros y hasta existía ya una clasificación periódica de los elementos por Meyer y Mendeleiev. Para la gran parte de los demás científicos la teoría atómica era sólo una hipótesis útil sin mayor significado físico. Se acababa de descubrir la radioactividad por Becquerel y los Curie que apuntaba en la dirección de la existencia de los átomos. Hamilton y Lagrange habían desarrollado ya una formulación más general y completa de la dinámica que incorporaba a la mecánica de Newton. Las leyes de la electricidad y el magnetismo, ya unificadas y formalizadas por Maxwell, afirmaban

irrefutablemente: la luz es una onda y habían desterrado así la teoría corpuscular de la luz de Newton y otros. Joule había demostrado ya la equivalencia entre trabajo y calor, y Carnot y su ciclo habían conducido a la derivación de la segunda ley de la termodinámica. Las bases de la termodinámica estaban sentadas (Clausius, von Mayer, Gibbs, W. Thomson, Helmholtz, Kirchoff) y la mecánica estadística contaba entre sus fundadores a Maxwell, Boltzmann y Gibbs. La interpretación microscópica de la entropía por Boltzmann ya había sido formulada aunque con poca aceptación por parte de la comunidad científica, principalmente por la renuencia a aceptar la existencia de los átomos[8].

Hacia finales del siglo XIX un problema científico atrajo la atención de los más renombrados científicos de la época: la radiación del cuerpo negro o *radiación negra* como se le llamaba originalmente. En menor grado "el efecto fotoeléctrico" también llamó la atención por no tener una explicación convincente.

3.1. El efecto fotoeléctrico

Cuando se hace incidir luz sobre la superficie limpia y en alto vacío de los metales, éstos emiten electrones. Ver Figura 1 [6].

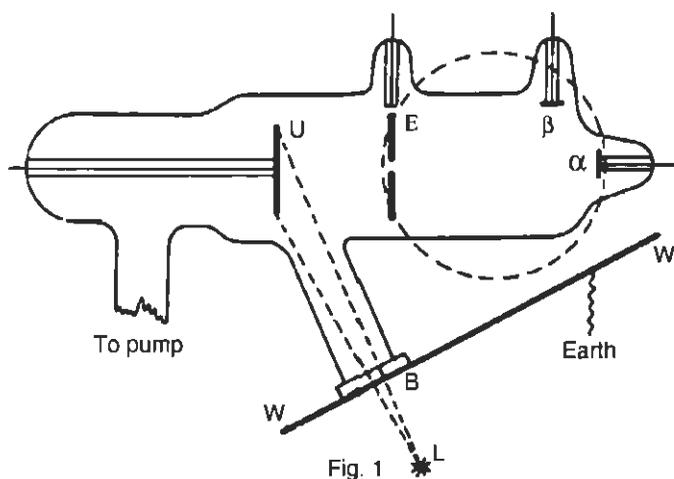


Figura 1. Esquema original de Lenard para sus experimentos sobre el efecto fotoeléctrico. L es la fuente de luz, U es el metal irradiado y α es el recolector de fotoelectrones.

En 1905 se sabía que los fotoelectrones eran emitidos sólo cuando la luz incidente o *excitante* estaba por encima de cierta *frecuencia umbral*. También se tenía conocimiento que la energía de estos *fotoelectrones* dependía de la frecuencia aunque no que fuese una relación lineal. Ver Figura 2 [7].

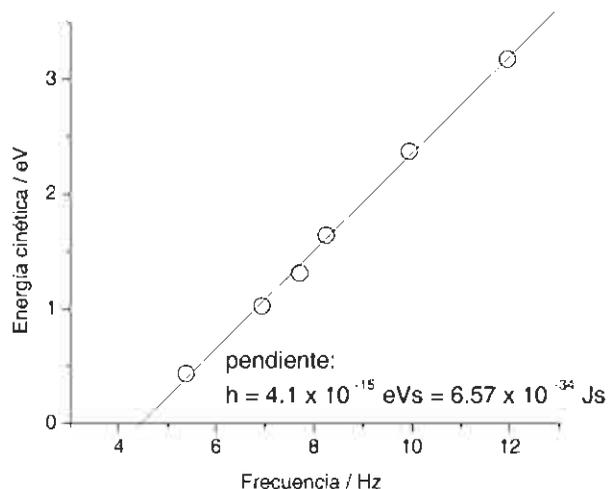


Figura 2. Energía cinética en función de la frecuencia de la luz incidente para sodio.

En franca contradicción con la física clásica la intensidad de la luz incidente sólo influía en el número de electrones que eran despedidos del metal pero no en su energía cinética. Además, la energía absorbida debía ser proporcional a la intensidad de la luz y al tiempo de iluminación; sin embargo la emisión era instantánea.

3.2. Radiación del cuerpo negro

Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética a cualquier temperatura T; esta radiación sólo es visible cuando el cuerpo incrementa su temperatura mucho más allá de la temperatura ambiente y gradualmente se ve rojo, rojo vivo y finalmente rojo blanco. Un cuerpo negro es un cuerpo que absorbe toda la radiación electromagnética que llega a su superficie; y ciertamente aunque no refleja nada, sí emite radiación. La cavidad de un horno completamente aislado de la luz externa es un ejemplo de un cuerpo negro ideal. La emisión de radiación no depende de la naturaleza del cuerpo sino sólo de su temperatura y consiste en una distribución de frecuencias que varía con T. Ver Figura 3.

La física conocida hasta principios del siglo XX no podía explicar esta distribución de energías. Al suponer que la radiación se debía a la oscilación de los electrones en las partículas constituyentes del material, Max Planck resolvió el problema al incluir la condición de que la energía de todos los osciladores era un múltiplo de una constante h. Planck asumió estos

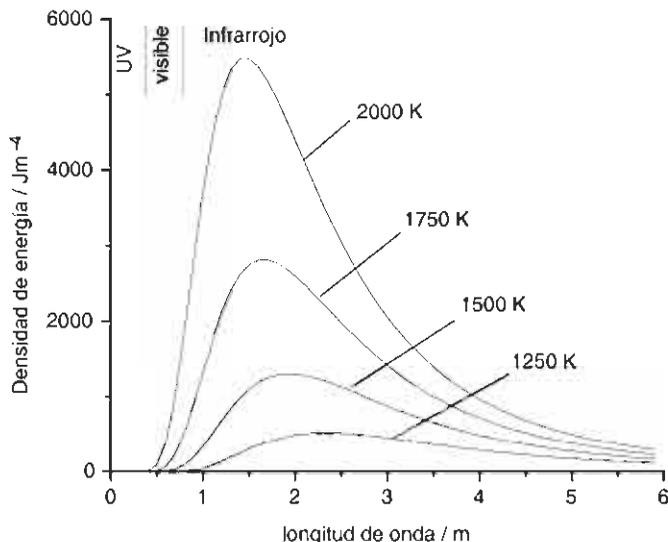


Figura 3. Densidad de energía para un cuerpo negro en función de la longitud de onda. Diversas ecuaciones teóricas intentaron describir este comportamiento: Rayleigh-Jeans y Wien entre otras. Planck finalmente encontró la solución al problema al asumir su condición cuántica.

“cuantos” o paquetes de energía como una condición necesaria para obtener el resultado buscado, pero no como una característica intrínseca de la radiación involucrada y no procedió por tanto a darle una interpretación física. Por el contrario para Einstein, como verá el lector, estos “cuantos” eran una característica intrínseca de la radiación electromagnética; revivió así la teoría corpuscular de la luz, provocando un cisma lento pero contundente en toda la física conocida en aquel entonces.

4. El artículo original

En la introducción a su trabajo (ver Figura 4), Einstein reconoce la validez de la teoría electromagnética y afirma que será difícilmente sustituida por otra. Sin embargo, con gran agudeza y visión establece que:

...por un lado tenemos una teoría electromagnética que describe todo en función de cantidades continuas. Por otro lado, consideramos a átomos y electrones en cantidades grandes pero finitas ...

Esta aparente contradicción entre lo discreto y lo continuo parecía no incomodar a nadie anterior a Einstein. Maxwell por ejemplo, se basa en conceptos continuos para su teoría electromagnética pero por otro lado utiliza la discontinuidad (átomos) para su teoría cinética de los gases.

En la primera sección Einstein deduce una relación conocida ahora como ley de Rayleigh y Jeans (quienes la publica-

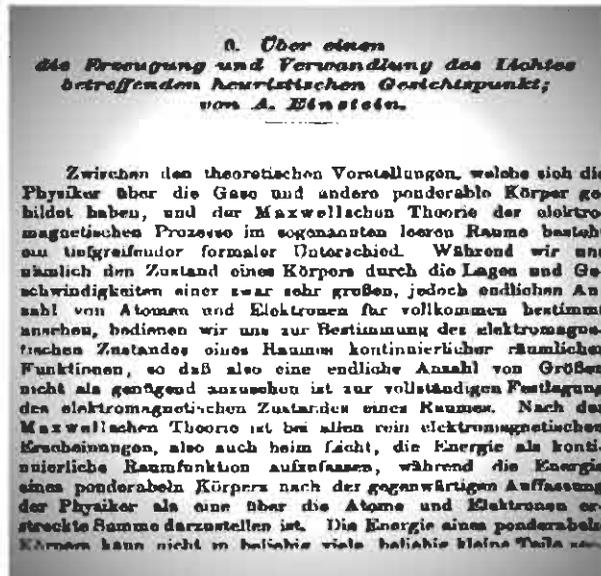


Figura 4. Primera página del artículo original en *Annalen der Physik*

ron a la par de Einstein) a partir de principios de la física clásica. Las implicaciones de tal ley son ilógicas ya que los cuerpos a temperatura ambiente tendrían que emitir radiación ultravioleta permanentemente. Es justamente Einstein quien repara en lo absurdo de la relación y Eherenfest quien la bautiza años después como *catástrofe del ultravioleta*. La interacción entre la radiación y los osciladores no puede ser explicada clásicamente.

En la sección 2, Einstein utiliza por única ocasión en todo su artículo la fórmula de Planck para la radiación del cuerpo negro para argumentar que ésta va más allá del cuerpo negro. A partir de ésta determina una constante universal: el número de Avogadro, insinuando así la naturaleza universal de los cuantos de Planck.

En la sección 3, se define la entropía S para el cuerpo negro de la misma forma que se define una energía E como una función ϕ de la densidad de radiación (ρ) y frecuencia (ν),

$$S = -\nu \int_0^{\infty} \phi(\rho, \nu) d\nu \quad (1)$$

donde ν es el volumen.

En aquel entonces se ponderó la posibilidad de que la radiación del cuerpo negro no estuviera en equili-

brio térmico, pero Einstein consideró al sistema en equilibrio termodinámico, algo que ahora nos parece obvio. Así la entropía tiene que tener un máximo para una cierta energía. Con este argumento termodinámico, Einstein encuentra que

$$-\frac{\partial\phi}{\partial\rho} = \frac{1}{T} \quad (2)$$

La sección 4 indica como obtener la función ϕ a partir de la ecuación que describe la radiación del cuerpo negro pero sólo en una región de validez (Ecuación de Wien) y para radiación monocromática. Einstein encuentra así una ecuación para la entropía de la radiación. Es importante notar que no utiliza la ecuación de Planck (que funciona para toda ν) probablemente porque pretende llegar a sus conclusiones a partir de ecuaciones empíricas: no quiere presuponer la existencia de cuantos de luz y no está de acuerdo con los métodos de Planck. Con toda confianza en la termodinámica, Einstein calcula como varía la entropía si se cambia adiabáticamente el volumen de ν a ν_0 , es decir,

$$S - S_0 = \left(\frac{E}{\beta\nu}\right) \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) \quad (3)$$

donde β es una constante de la ecuación de Wien. Se encuentra que el resultado es extraordinariamente simple: la entropía varía con el volumen de la misma forma como varía la entropía en un gas ideal, es decir,

$$S - S_0 = (nR) \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) \quad (4)$$

donde n es el número de moles y R la constante de los gases. Einstein tomó como un hecho que los gases están constituidos por átomos, algo que en aquel entonces era todavía polémico. Es notable que Einstein mismo haya dado la evidencia necesaria para probar la existencia de los átomos en otro artículo de 1905 sobre el movimiento Browniano. Entonces, si el gas ideal está compuesto de partículas ¿por qué la radiación no? Esta analogía, que no es tomada como mera coincidencia por Einstein es llevada hasta sus últimas consecuencias en las siguientes secciones.

En la sección 5, determina el cambio de entropía de un grupo cualquiera de partículas en un proceso adiabático. Utiliza las ideas de Boltzman que relacionan entropía y pro-

babilidad, pero redefiniendo ciertas expresiones e ideas que Einstein mismo había desarrollado en artículos anteriores (ver por ejemplo [9]). Así obtiene,

$$S - S_0 = R \left(\frac{n}{N}\right) \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) \quad (5)$$

donde N es el número de Avogadro.

En la sección 6, Einstein interpreta la relación anterior (5) y la expresión (3) de tal forma que de manera extraordinariamente simple deduce que

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{(N/R)(E/\beta\nu)} \quad (6)$$

y siendo la potencia del término logarítmico igual al número de partículas del sistema, entonces la radiación se comporta como si estuviera compuesta de cuantos de energía con valor $R\beta\nu/N$ ($h\nu$ en notación moderna ya que $\beta = h/k$ y $R/N = k$). El nombre *fotón* con el que se conoce a estos cuantos de luz fue propuesto hasta 1926 por G. N. Lewis. Hasta este punto del artículo, todo es termodinámica y mera especulación pero a partir de aquí procede a dar sustento a su hipótesis.

En la sección 7 Einstein utiliza este concepto para explicar por qué la radiación emitida por sustancias fluorescentes es siempre menor que la frecuencia de la radiación absorbida (ley de Stokes). Finalmente en la sección 8, aparece la ecuación que habría de hacerle merecedor del premio Nobel de Física 16 años después: la explicación del efecto fotoeléctrico

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P \quad (7)$$

donde P es la función trabajo y la energía cinética de los fotoelectrones está en términos del potencial de frenado ($\Pi\varepsilon$).

En notación moderna

$$E_K = h\nu - \omega \quad (8)$$

Una parte de la energía se utiliza para vencer la resistencia que une a un electrón con la superficie del metal, la llamada *función trabajo* ω (P) y el resto es la energía cinética E_K que posee el electrón emitido. En esta sección se evidencia el carácter predictivo de la teoría ya que Einstein afirma que E_K vs v debe ser una línea recta. Fue Millikan quien en uno de los artículos clásicos de la física experimental [7] describe la determinación de la pendiente de esta relación y comprueba que efectivamente es una recta cuya pendiente es independiente del metal usado y determina el valor como $h = 6,6 \times 10^{-23}$ Js. Millikan dijo en aquel entonces:

...Me tomó 10 años de mi vida poner a prueba aquella ecuación de Einstein de 1905 y, contrariamente a mis suposiciones, en 1915 estuve obligado a declarar su verificación certera a pesar de su irracionalidad, dado que parecía violar todo lo que sabíamos acerca de la interferencia de la luz...

En la última sección Einstein explica como se da la ionización de gases por luz ultravioleta. De acuerdo a la física clásica, sólo sería necesario irradiar un gas el tiempo necesario para que se ionizara, sin embargo Einstein afirma que sólo es necesario superar una cierta frecuencia umbral.

4.1. Comentarios finales

El artículo contiene mucho más que una explicación sobre el efecto fotoeléctrico como generalmente se cree. Es una verdadera joya del pensamiento humano. Contrariamente a lo que se piensa, Einstein no se basó en los resultados de Planck para desarrollar su teoría, como lo muestra una lectura cuidadosa del trabajo que a continuación presentamos.

Es curioso notar que Einstein construye un modelo teórico sobre la constitución de la luz, a pesar de que él mismo reconoce que el electromagnetismo de Maxwell es válido en muchas condiciones. A pesar de la solidez de sus argumentos en este artículo y en vista de sus trabajos sobre relatividad del mismo año 1905 cabe preguntarse también hasta que punto Einstein tenía una justificación física de la existencia de los cuantos de luz. Está bien documentada la visión crítica con que Einstein valoró el desarrollo posterior de la mecánica cuántica así como la renuencia de Planck a aceptar la existencia de los cuantos. Finalmente, queremos enfatizar que de las tres piedras angulares de la física clásica: la mecánica, el electromagnetismo y la termodinámica, Einstein construyó con gran confianza sus hipótesis corpuscular de la luz a partir de ésta última y cuestionó el electromagnetismo dando origen a la mecánica cuántica. Paradójicamente, de su

crítica a la mecánica clásica y respaldo total al electromagnetismo creó la teoría de la relatividad. Nos queda preguntarnos: ¿Qué nos falta para hacer enteramente compatibles la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad?, ¿Qué surgirá de la crítica a la termodinámica, dejada intacta por Einstein?

5. Agradecimientos

El autor agradece a la Fundación Alexander von Humboldt la beca postdoctoral durante la cual se inició el presente trabajo. También le agradece a R. Zárate, J. L. Martínez Ledesma, y H. García Ortega por los comentarios al manuscrito.

Referencias

- [1] Einstein, A. Einstein, Ann.Phys. (Germany) 17, (1905), 132. Reimpreso en "The Collected Papers of Albert Einstein.", vol. 3 The Swiss Years: Writings, 1900-1909, Princeton, Princeton University Press, 1993.
- [2] M. J. Klein, The Natural Philosopher, 2, (1963), 59.
- [3] M. J. Klein, Physics Today, 19 [11] (1966), 23.
- [4] T. S. Kuhn, "La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912", Alianza Universidad, Madrid, 1980.
- [5] L. García-Colín, "La naturaleza estadística de la teoría de los cuantos", Colección cbi, UAM Iztapalapa, México, 1987.
- [6] P.A. von Lenard en "Nobel Lectures, Physics 1901-1921", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [7] R. A. Millikan, Phys. Rev. 7, (1916), 18.
- [8] E. Segrè, "De los rayos x a los quarks: los físicos modernos y sus descubrimientos", Folios, México(1983).
- [9] A. Baracca y R. Rechtman, Rev. Mex. Fís. 31, (1985), 165.

Sobre un punto de vista heurístico concerniente a la producción y transformación de la luz*

A. Einstein

Berna, 17 de marzo de 1905

Annalen der Physik 17 (1905): 132-148

Existe una diferencia formal y profunda entre los modelos que los físicos han creado sobre los gases y otros cuerpos ponderables y aquél de la teoría de Maxwell de los procesos electromagnéticos en el así llamado espacio vacío. Mientras que consideramos al estado de un cuerpo como determinado perfectamente por un número de átomos y electrones ciertamente muy grande, pero finito, nos servimos por otro lado de funciones espaciales continuas para la determinación de estados electromagnéticos de un espacio, de tal manera que un número finito de magnitudes no se considera como suficiente para una interpretación íntegra del estado electromagnético de un espacio. Según la teoría de Maxwell, se tiene que interpretar a la energía como una función del espacio continua para todos los fenómenos electromagnéticos, incluida la luz, mientras que según la actual interpretación de los físicos la energía tiene que ser representada como una suma que se extiende sobre todos los átomos y electrones. La energía de un cuerpo ponderable no puede descomponerse en cualquier número de partículas o en cualesquiera partículas pequeñas, mientras que según la teoría de Maxwell (o en general según toda teoría ondulatoria) la energía de un haz de luz emitido por una fuente puntual se puede distribuir continuamente en un volumen siempre creciente.

La teoría ondulatoria de la luz operante con funciones espaciales continuas ha demostrado representar excelentemente los fenómenos ópticos puros y probablemente no sea nunca sustituida por otra teoría. Sin embargo no se pierda de vista que las observaciones ópticas se refieren a promedios temporales no a valores momentáneos y que a pesar de la comprobación íntegra de la teoría de la difracción, reflexión, refracción, dispersión, etc, por medio de la experimentación, es concebible que la teoría de la luz operante con funciones continuas en el espacio conduzca a contradicciones con la experiencia cuando se aplica a los fenómenos de la producción y la transformación de la luz.

Me parece ahora en efecto que las observaciones sobre la "radiación del cuerpo negro", la fotoluminiscencia, la producción de rayos catódicos por luz ultravioleta y otros grupos de fenómenos concernientes a la producción o transformación de luz, parecen más comprensibles bajo la suposición de que la energía de la luz está distribuida discontinuamente en el espacio. Según la suposición que se propone hacer, la propagación de un haz de luz desde un punto no se distribuye continuamente en espacios más y más crecientes, sino que el mismo consiste en un número finito de cuantos de energía localizados en puntos del espacio, los cuáles se mueven sin partirse y sólo pueden ser absorbidos o emitidos como un todo.

A continuación quiero participar del razonamiento y citar los hechos que me han conducido por este camino, con la esperanza de que el punto de vista expuesto quiera ser comprobado como útil por algunos investigadores en sus estudios.

1. Sobre una dificultad concerniente a la teoría de la radiación del cuerpo negro

Situémonos a continuación dentro del marco de la teoría Maxwelliana y la teoría de electrones y consideremos el siguiente caso. En un espacio cerrado con paredes perfectamente reflejantes se encuentra un número de moléculas gaseosas y electrones que se pueden mover libremente y ejercen fuerzas conservativas mutuamente cuando se acercan mucho entre sí; esto es, pueden chocar entre sí como moléculas gaseosas de acuerdo a la teoría cinética de los gases¹. Hagamos que un número de electrones esté en lo sucesivo anclado en puntos del espacio muy distantes entre sí, por medio de fuerzas proporcionales a las elongaciones y dirigidas hacia estos puntos. Estos electrones también deben interactuar conservativamente con los electrones y moléculas libres cuando éstos últimos se aproximan mucho. Llamaremos "resonadores" a los electrones anclados en estos puntos del espacio; estos emiten y absorben ondas electromagnéticas con periodos determinados.

Según la concepción prevaleciente sobre la producción de luz, la radiación en el espacio considerado, la cual se encuentra basada en la teoría Maxwe-

* Versión en español de Enrique Ruiz-Trejo, Facultad de Química, UNAM

lliana para el equilibrio dinámico, es idéntica con aquella de la "radiación del cuerpo negro" —al menos cuando los resonadores de todas la frecuencias tomadas en consideración se asumen como disponibles.

Prescindamos momentáneamente de la radiación emitida y absorbida por los resonadores e inquiramos acerca de la correspondiente condición del equilibrio dinámico de la interacción (las colisiones) de moléculas y electrones. La teoría cinética de los gases proporciona para este último la condición de que la energía cinética media de un electrón resonador debe ser igual a la energía cinética media del movimiento de traslación de una molécula gaseosa. Si descomponemos el movimiento de un electrón resonador en tres oscilaciones perpendiculares entre sí, encontramos el valor medio \bar{E} de la energía de una de tales oscilaciones rectilíneas

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T$$

donde R es la constante absoluta de los gases, N el número de moléculas reales en un equivalente gramo y T la temperatura absoluta. A causa de la igualdad del valor medio temporal de las energías cinética y potencial del resonador, la energía \bar{E} es $2/3$ la energía cinética de una molécula monoatómica gaseosa libre. Si una causa cualquiera —en nuestro caso por procesos de radiación— produjera que la energía de un resonador poseyera un valor medio temporal mayor o menor que \bar{E} , entonces conducirían las colisiones con los electrones y moléculas libres a ganancias o a pérdidas de energía del gas con promedio distinto de cero. En el caso del equilibrio dinámico considerado por nosotros esto sólo es posible si cada resonador posee la energía promedio \bar{E} .

Reflexionemos similarmente en relación a la interacción de los resonadores con la radiación existente en el espacio. Planck² ha derivado la condición del equilibrio dinámico para este caso bajo la suposición de que la radiación se puede considerar como un proceso con el desorden más concebible³.

El encontró que

$$E_v = \frac{L^3}{8\pi v^2} \rho_v$$

donde E_v es la energía media de un resonador con frecuencia propia v (por componente de oscilación), L la velocidad de la luz, v la frecuencia y $\rho_v dv$ la energía por unidad de volumen de la parte de la radiación, cuya frecuencia yace entre v y $v + dv$.

Si la energía de la radiación de frecuencia v no puede continuamente en conjunto ser disminuida o incrementada, entonces debe ser válido:

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_v = \frac{L^3}{8\pi v^2} \rho_v$$

$$\rho_v = \frac{R}{N} \frac{8\pi v^2}{L^3} T$$

Esta relación encontrada como condición del equilibrio dinámico carece no solamente de coincidencia con los experimentos, sino que indica también, que no se puede hablar en nuestro esquema de una partición de energía determinada entre éter y materia. Mientras más amplio se escoja el rango de frecuencias del resonador, mayor será la energía de la radiación del espacio y en el límite tenemos que

$$\int_0^\infty \rho_v dv = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty v^2 dv = \infty$$

2. Sobre la determinación de Planck de constantes elementales

Queremos mostrar a continuación que la determinación de las constantes elementales dada por Planck es independiente hasta cierto grado de la teoría de la "radiación del cuerpo negro" presentada por el mismo.

La fórmula de Planck⁴ para ρ que basta para todas las observaciones experimentales actuales es

$$\rho_v = \frac{\alpha v^3}{\beta v e^{\frac{T}{v}} - 1}$$

donde

$$\alpha = 6,10 \times 10^{-56}$$

$$\beta = 4,866 \times 10^{-11}$$

Para valores grandes de $\frac{T}{v}$, es decir, para grandes longitudes de onda y densidades de radiación, esta fórmula conduce en el límite hasta

$$\rho_v = \frac{\alpha}{\beta} v^2 T$$

Se reconoce que esta fórmula coincide con aquella de la sección desarrollada a partir de la teoría de Maxwell y de la teoría de electrones. Igualando los coeficientes de ambas ecuaciones se obtiene

$$\frac{8\pi R}{L^3 N} = \frac{\alpha}{\beta}$$

6

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi}{L^3} R = 6,17 \times 10^{23}$$

esto significa que un átomo de hidrógeno pesa $1/N$ gramos = $1,62 \times 10^{-24}$ g. Este es exactamente el valor encontrado por Planck el cual coincide satisfactoriamente con el valor encontrado por otros métodos para esta cantidad.

Logramos de aquí la siguiente conclusión: mientras más grande sea la densidad de energía y la longitud de onda de una radiación, es como si se confirmara más la utilidad de los fundamentos teóricos usados por nosotros; sin embargo para cortas longitudes de onda y pequeñas densidades de radiación fracasan totalmente los mismos.

A continuación se considerará la "radiación del cuerpo negro" en conexión con los experimentos sin partir de una visión particular sobre la producción y propagación de la radiación.

3. Sobre la entropía de la radiación

La siguiente consideración está contenida en un trabajo muy famoso de W. Wien y se mencionará sólo para completar.

Sea una radiación que ocupa el volumen v . Supongamos que las propiedades observables de la radiación existente se pueden determinar totalmente cuando están dadas todas las densidades de radiación $\rho(v)$ para todas las frecuencias⁵ Ya que las radiaciones de diversas frecuencias se tienen que considerar separables las unas de las otras si no realizan trabajo y si no transportan calor, entonces la entropía de la radiación se puede representar de la forma

$$S = v \int_0^\infty \varphi(\rho, v) dv$$

donde φ es una función de las variables ρ y v . Se puede reducir φ a una función de sólo una variable, formulando que la entropía de la radiación no se modifica por compresión adiabática entre paredes reflejantes. No queremos injerir aquí sin embargo, sino investigar inmediatamente cómo se puede calcular la función φ a partir de la ley de radiación del cuerpo negro.

En el caso de la "radiación del cuerpo negro" ρ es una función tal de v , que para una energía dada la entropía es un máximo, esto es, que

$$\delta \int_0^\infty \varphi(\rho, v) dv = 0,$$

si

$$\delta \int_0^\infty \rho dv = 0.$$

De aquí se sigue que para cada elección de $\delta\rho$ como función de v

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} - \lambda \right) \delta\rho dv = 0$$

donde λ es independiente de v . En el caso de la "radiación del cuerpo negro" también $\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}$ es independiente de v .

Para el incremento de temperatura dT de la "radiación del cuerpo negro" de volumen $v=1$ es válida la ecuación:

$$dS = \int_{v=0}^{v=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} d\rho dv,$$

o, ya que $\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}$ es independiente de v ,

$$dS = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} dE$$

Ya que dE es igual al calor añadido y el proceso es reversible, entonces también es válido

$$dS = \frac{1}{T} dE.$$

Por comparación se obtiene:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = \frac{1}{T}$$

Esta es la ley de la radiación del cuerpo negro. También se puede determinar la ley de la radiación del cuerpo negro a partir de la función ρ y viceversa, de esta última función la función ϕ por integración, tomando en cuenta que, ϕ desaparece para $\rho = 0$.

4. Ley límite para la entropía de radiación monocromática para baja densidad de radiación

De las actuales observaciones sobre la "radiación del cuerpo negro" se desprende a saber, que la ley formulada originalmente por W. Wien,

$$\rho = \alpha v^3 e^{-\beta \frac{v}{T}}$$

no es exactamente válida. Sin embargo, la misma se confirmó íntegramente experimentalmente para valores grandes de v/T . Tomemos como base esta fórmula para nuestros cálculos teniendo a la vista que nuestros resultados son válidos sólo dentro de ciertos límites.

De esta fórmula se desprende a continuación:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta v} \ln \frac{\rho}{\alpha v^3}$$

y además usando la relación encontrada en el párrafo anterior

$$\phi(\rho, v) = -\frac{\rho}{\beta v} \left(\ln \frac{\rho}{\alpha v^3} - 1 \right).$$

Sea dada una radiación con energía E , cuya frecuencia se encuentra entre v y $v + dv$. La radiación ocupa el volumen v . La entropía de esta radiación es:

$$S = v\phi(\rho, v)dv = -\frac{E}{\beta v} \left(\ln \frac{E}{v\alpha v^3 dv} - 1 \right)$$

Limitémonos a examinar la dependencia de la entropía del volumen ocupado por la radiación y llamemos S_0 a la entropía de la radiación, en caso de que la misma ocupe el volumen v_0 , tenemos

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \left(\ln \frac{v}{v_0} \right)$$

Esta igualdad muestra que la entropía de una radiación monocromática con densidad suficientemente pequeña varía con el volumen con la misma ley que lo hace la entropía de un gas ideal o la de una solución diluida. La ecuación encontrada ahora será interpretada a continuación con base en el principio introducido en la física por Boltzmann, según el cual la entropía de un sistema es una función de la probabilidad de su estado.

5. Examinación teórica molecular de la dependencia de la entropía de gases y soluciones diluidas con respecto al volumen

En el cálculo de la entropía por métodos moleculares teóricos se emplea frecuentemente la palabra "probabilidad", en un sentido que no coincide con la definición como se da en el cálculo de probabilidades. En particular, en los casos donde los modelos teóricos están suficientemente determinados, los "casos con igual probabilidad" son a menudo fijados hipotéticamente, en vez de dar a cada hipótesis una deducción. Planeo en un trabajo aparte demostrar que con la así llamada "probabilidad estadística" se pueden tratar íntegramente procesos térmicos y espero así eliminar una inconveniencia lógica, que aún dificulta la aplicación del principio de Boltzmann. Aquí sólo se dará una formulación general y uso en casos muy particulares.

Si tiene sentido hablar de la probabilidad del estado de un sistema, si de aquí en adelante cada incremento de entropía puede ser entendido como una transición hacia un estado más probable, entonces la entropía S de un sistema es una función de la probabilidad W de su estado momentáneo. Si existen entonces dos sistemas estacionarios S_1 y S_2 que no interactúan, entonces se puede fijar:

$$S_1 = \phi(W_1),$$

$$S_2 = \phi(W_2).$$

Si se considera a ambos sistemas como un único sistema con entropía S y probabilidad W , entonces

$$S = S_1 + S_2 = \phi(W)$$

y
$$W = W_1 \cdot W_2$$

Esta última relación expresa que los estados de ambos sistemas son eventos independientes entre sí.

De esta ecuación se sigue

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2),$$

de aquí finalmente

$$\varphi_1(W_1) = C \ln W_1 + \text{const.}$$

$$\varphi_2(W_2) = C \ln W_2 + \text{const.}$$

$$\varphi(W) = C \ln W + \text{const.}$$

La cantidad C es entonces una constante universal; como se deduce de la teoría cinética de los gases tiene el valor $\frac{R}{N}$, donde las constantes R y N tienen el mismo significado que se les otorgó anteriormente. Si S_0 es la entropía de un cierto estado inicial del sistema bajo consideración y W es la probabilidad relativa de un estado con entropía S , entonces obtenemos en general

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W.$$

Consideremos a continuación el siguiente caso especial. Exista en un volumen v_0 disponible un número n de puntos móviles (p.ej. moléculas), a las cuales se referirán nuestras reflexiones. Además de éstos, puede haber en el espacio todavía un número cualquiera de puntos móviles de cualquier tipo. No se supondrá nada sobre la ley según la cual se mueven en el espacio los puntos considerados, excepto que con respecto a este movimiento ninguna parte del espacio (y ninguna dirección) será preferida a las demás. El número de puntos móviles considerados (los primeros que se mencionaron) será en lo sucesivo tan pequeño, que se puede despreciar la acción mutua.

Al sistema en cuestión, el cual puede ser p. ej. un gas ideal o una solución diluida, le corresponde una determinada entropía S_0 . Imaginemos una parte del volumen v_0 de tamaño v donde todos los puntos móviles n son trasladados al volumen v , sin que al sistema se le modifique algo. A este estado le corresponde obviamente otro valor de la entropía (S), y ahora queremos determinar la diferencia de entropía con ayuda del principio de Boltzmann.

Nos preguntamos: ¿Cuán grande es la probabilidad de este último estado en relación con el original? O: ¿Cuán grande es la probabilidad de que en un instante cualquiera

todos los puntos móviles independientes entre sí, dados en un volumen v_0 , se encuentren (aleatoriamente) en el volumen v ?

Para esta probabilidad, la cual es una probabilidad estadística, se obtiene evidentemente el valor:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n;$$

a partir de aquí, se obtiene usando el principio de Boltzmann

$$S - S_0 = R \left(\frac{n}{N}\right) \ln \left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Es notable que no se necesite hacer ninguna suposición sobre la ley que rige el movimiento de las moléculas para deducir esta ecuación, a partir de la cual se pueden obtener fácilmente de forma termodinámica⁶ la ley de Boyle-Gay-Lussac y la ley análoga para la presión osmótica.

6. Interpretación de la expresión para la dependencia de la entropía de radiación monocromática del volumen según el principio de Boltzmann

En la sección 4 encontramos la expresión para la dependencia de la entropía de la radiación monocromática del volumen:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \ln \left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Escribiendo esta ecuación de la forma:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta v}} \right]$$

y comparándola con la expresión más general del principio de Boltzmann

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W,$$

se logra la siguiente conclusión:

Si la radiación monocromática con frecuencia ν y con energía E está encerrada (por paredes reflejantes) en el volumen v_0 , entonces la probabilidad de que en un instante cualquiera, toda la energía de radiación se encuentre en una parte v del volumen v_0 es,

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta v}}$$

De aquí concluimos todavía más: La radiación monocromática de bajas densidades (dentro del rango de validez de la fórmula de la radiación de Wien) se comporta con respecto a la teoría cinética del calor, como si consistiese en cuantos de energía independientes entre sí con magnitud

$$\frac{R\beta v}{N}$$

Queremos comparar todavía la magnitud media de los cuantos de energía de la "radiación del cuerpo negro" con la energía cinética media del movimiento del centro de masa de una molécula a la misma temperatura. Esta última es $\frac{2}{3}(\frac{R}{N})T$, mientras que el valor medio del cuanto de energía según la fórmula de Wien es:

$$\frac{\int_0^\infty \alpha v^3 e^{-\frac{\beta v}{T}} dv}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta v} \alpha v^3 e^{-\frac{\beta v}{T}} dv} = 3 \frac{R}{N} T.$$

Si ahora la radiación monocromática (con una densidad suficientemente baja), en lo que respecta a la dependencia de la entropía del volumen, se comporta como un medio discontinuo, el cual consiste en cuantos de energía de tamaño $R\beta v/N$, es razonable indagar si también las leyes de la producción y transformación de luz están elaboradas, como si la luz consistiese de tales cuantos de energía.

7. Sobre la regla de Stokes

Sea la luz monocromática transformada por fotoluminiscencia en luz de otra frecuencia y, conforme al resultado por ahora conjeturado, supóngase que tanto la luz productora como la producida consistiesen en cuantos de energía de tamaño $(\frac{R}{N}\beta v)$, donde v es la frecuencia en cuestión. El proceso de transformación será interpretado de la siguiente manera. Cada cuanto de energía excitante de frecuencia v_1 es absorbido y da lugar por sí solo a la generación de un cuanto de luz de frecuencia v_2 -al menos para densidades de distribución suficientemente bajas de los cuantos de energía excitantes-; durante la absorción del cuanto de luz probablemente también podrían generarse simultáneamente cuantos de luz de frecuencias v_3, v_4 , etc, así como energía de otro tipo (p. ej. calor). Es irrelevante por medio de qué tipo de proceso intermedio se lleva a cabo este resultado. Si la sustancia fotoluminiscente no se considera como una fuente continua de ener-

gía, entonces según el principio de conservación de energía, la energía de un cuanto generado no puede ser más grande que la de un cuanto de energía excitante: entonces tiene que ser válida la relación,

$$\frac{R}{N}\beta v_2 \leq \frac{R}{N}\beta v_1$$

ó

$$v_2 \leq v_1$$

Esta es la conocida regla de Stokes.

Según nuestra interpretación, es de resaltar en particular que para bajas exposiciones, la cantidad de luz emitida de los estados excitados, cuyas otras condiciones permanecen constantes, debe ser proporcional a la intensidad de luz incidente, ya que cada cuanto de energía excitante causará un proceso elemental del tipo de los antes mencionados, independiente de la acción de los otros cuantos de energía excitantes. En particular, no habrá ningún límite inferior para la intensidad de la luz excitante, debajo del cual la luz sería incapaz de producir fotoluminiscencia.

Según las interpretaciones expuestas sobre los fenómenos, desviaciones de la Regla de Stokes son concebibles en los siguientes casos:

1. Cuando el número de cuantos de energía simultáneamente captados en la conversión sea tan grande, que un cuanto de energía de la luz generada pueda adquirir su energía de más de un cuanto de energía excitante.
2. Cuando la luz excitante (o generada) no sea de la constitución energética de aquella de la "radiación del cuerpo negro" correspondiente al rango de validez de la ley de Wien, o sea si, p.ej. la luz estimulante es producida por un cuerpo con una temperatura superior, con una longitud de onda para la cual la Ley de Wien no es ya más válida.

Esta última posibilidad merece particular atención. Según la interpretación desarrollada no está descartado a saber, que una radiación que "no sea del tipo Wien" incluso muy atenuada se comporte completamente diferente en términos energéticos que una "radiación del cuerpo negro" en el rango de validez de la Ley de Wien.

8. Sobre la producción de rayos catódicos por iluminación de cuerpos sólidos

La interpretación común de que la energía de la luz estaría distribuida continuamente en todo el espacio iluminado, encuentra grandes dificultades particularmente al intentar explicar los fenómenos electroluminosos que se encuentran expuestos en un trabajo pionero de Lenard⁷.

Según la idea de que la luz excitante consiste en cuantos de energía con valor $R\beta v/N$, se puede interpretar la generación de rayos catódicos por luz de la siguiente manera. En la capa superficial del cuerpo penetran los cuantos de energía y su energía se transforma al menos en parte en energía cinética de los electrones. La representación más sencilla es aquella en la que un cuanto de luz cede toda su energía a un solo electrón; supondremos que esto ocurre. No debe sin embargo descartarse que los electrones solamente adquieran parcialmente la energía de los cuantos de luz. Un electrón que provisto de energía en el interior del cuerpo, habrá perdido una parte de su energía cinética cuando haya alcanzado la superficie. Además se supondrá que cada electrón tiene que hacer un trabajo P (característico del cuerpo) cuando abandone el cuerpo. Los electrones excitados directamente en la superficie dejarán el cuerpo con la mayor velocidad perpendicular. La energía cinética de tales electrones es

$$\frac{R}{N}\beta v - P$$

Si el cuerpo está cargado a un potencial positivo Π y está rodeado de conductores con potencial cero, y si Π es capaz de impedir una pérdida de electricidad del sólido, entonces debe ser que:

$$\Pi \epsilon = \frac{R}{N}\beta v - P,$$

donde ϵ es la carga eléctrica del electrón, o

$$\Pi E = R\beta v - P',$$

donde E es la carga de un equivalente gramo de un ion monovalente y P' equivale al potencial de esta cantidad de electricidad negativa en relación al sólido⁸.

Si se hace $E = 9,6 \times 10^3$, entonces es $\Pi \times 10^{-8}$ el potencial en volts, que el sólido adquiere por iluminación en el vacío.

Para ver a continuación, si la relación derivada coincide con el orden de magnitud de los experimentos, asignemos

$P' = 0$, $v = 1,03 \times 10^{15}$ (correspondiente al límite del espectro solar hacia el ultravioleta) y $\beta = 4,866 \times 10^{-11}$. Obtenemos $\Pi \times 10^{-7} = 4,3$ volts, resultado cuyo orden de magnitud coincide con los resultados de Lenard⁹.

Si la fórmula deducida es correcta, entonces Π representada en coordenadas cartesianas como función de la frecuencia de la luz excitante, tiene que ser una línea recta, cuya pendiente es independiente de la naturaleza de la sustancia ensayada.

Hasta donde yo veo, no existe contradicción alguna entre las propiedades del efecto fotoeléctrico observados por Lenard y nuestra interpretación. Si cada cuanto de energía de la luz incidente cede su energía independientemente de todos los restantes, entonces la distribución de velocidades de los electrones, esto es, la calidad de la radiación catódica generada será independiente de la intensidad de la luz excitante; por otro lado el número de electrones que dejan el sólido será proporcional a la intensidad de la luz excitante en condiciones por lo demás idénticas¹⁰.

Sobre los límites de validez supuestos de los principios antes mencionados, se podrían hacer comentarios similares como en relación a las presumibles desviaciones de la regla de Stokes.

En lo anterior se asumió que la energía de al menos una parte de los cuantos energéticos de la luz excitante sería cedida íntegramente a electrones individuales. Si no se hace esta suposición obvia, se obtiene entonces en vez de la igualdad antes citada, la siguiente:

$$\Pi E + P' \leq R\beta v$$

Para la catodoluminiscencia, que es el proceso inverso al antes mencionado, se obtiene por una consideración análoga

$$\Pi E + P' \leq R\beta v$$

En las sustancias examinadas por Lenard, ΠE es siempre significativamente más grande que $R\beta v$, ya que el voltaje por el cual deben colarse los rayos catódicos, para sencillamente ser capaces de generar luz visible, asciende en unos casos a algunos cientos, en otros a miles de volts¹¹. También se tiene que suponer, que la energía cinética de un electrón se consume en la producción de varios cuantos de energía.

9. Sobre la ionización de los gases por luz ultravioleta

Habremos de suponer que en la ionización de un gas por luz ultravioleta se absorbe un cuanto de energía de luz por cada molécula de gas. De aquí se deduce que el trabajo de ionización (esto es, el trabajo teóricamente necesario para ionizar) de una molécula no puede ser más grande que la energía de un cuanto de energía luminosa activo que fue absorbido. Si designamos con J el trabajo (teórico) de ionización por equivalente gramo, entonces se debe obtener:

$$R\beta v \geq J$$

Sin embargo, según mediciones de Lenard la máxima longitud de onda efectiva para aire es $ca. 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}$, es decir

$$R\beta v = 6,4 \times 10^{12} \text{ Erg} \geq J$$

Un límite superior para el trabajo de ionización se logra también a partir de los voltajes de ionización de gases diluidos. Según J. Stark¹² el voltaje de ionización más pequeño medido (en ánodos de Platino) para aire es $ca. 10 \text{ volts}$ ¹³. Resulta entonces para J un límite superior de $9,6 \times 10^{12}$ el cual casi iguala el ahora encontrado. Se deriva todavía otra consecuencia más, cuya prueba experimental me parece de la mayor importancia. Si cada cuanto de energía luminosa absorbido ioniza una molécula, entonces entre la cantidad de luz absorbida L y el número j de moléculas gramo ionizadas debe ser válido:

$$j = \frac{L}{R\beta v}$$

Si nuestra interpretación corresponde con la realidad, esta relación (para la frecuencia relevante) debe ser válida para todos los gases, los cuales no presentan absorción significativa sin ionización.

Referencias

- 1 Esta suposición equivale a la condición de que la energía cinética promedio de moléculas gaseosas y electrones son iguales entre sí en el equilibrio térmico. Con ayuda de esta última condición Drude derivó teóricamente, como es conocido, el cociente entre las conductividades térmica y eléctrica de metales.
- 2 M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p 99. 1900.
- 3 Esta suposición se puede formular de la siguiente manera. Desarrollamos en una serie de Fourier la componente z en un punto cualquiera del espacio considerado entre los lími-

tes temporales $t = 0$ y $t = T$ (donde T es un tiempo muy grande en relación a todas las duraciones de las oscilaciones consideradas

$$Z = \sum_{v=1}^{v=\infty} A_v \sin\left(2\pi v \frac{t}{T} + \alpha_v\right),$$

donde $A_v \geq 0$ y $0 \leq \alpha_v \leq 2\pi$. Si se piensa que en un punto del espacio se hace esta expansión con cualquier frecuencia para puntos iniciales en el tiempo escogidos al azar, entonces se obtiene para las cantidades A_v y α_v distintos conjuntos de valores. Existen entonces para la repetición de las distintas combinaciones de valores de las cantidades A_v y α_v probabilidades (estadísticas) dW de la forma:

$$dW = f(A_1 A_2 \dots \alpha_1 \alpha_2 \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots$$

La radiación es entonces concebible como la más desordenada si

$$f(A_1, A_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) = F_1(A_1) F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1) \cdot f_2(\alpha_2) \dots,$$

esto es, cuando la probabilidad de un valor determinado de una de las cantidades A o α , es independiente de los valores que poseen las otras cantidades A y α respectivamente. Mientras mejor se satisfaga la condición de que un par único de cantidades A_v y α_v , depende de los procesos de emisión y absorción de grupos de resonadores particulares, mejor puede considerarse que la radiación es la más desordenada posible.

- 4 M. Planck, Ann. d. Phys. 4, p.561, 1901.
- 5 Esta suposición es arbitraria. Asumiremos como válida esta sencilla suposición si los experimentos no nos obligan a abandonarla.
- 6 Si E es la energía del sistema, se obtiene entonces:

$$-d(E - TS) = pdV = TdS = RT \frac{n}{N} \frac{dV}{V};$$
 entonces

$$pV = R \frac{n}{N} T.$$
- 7 P. Lenard, Ann. d. Phys. 8, p. 169, U. 170, 1902.
- 8 Si suponemos que un único electrón sólo puede desprenderse de una molécula neutra por medio de una cierta cantidad de trabajo, no se le tiene que cambiar

nada a la relación deducida; ahora se tiene que considerar como una suma de dos términos.

9 P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 165 u. 184. Taf. I. Fig. 2. 1902.

10 P. Lenard, l.c.p. 150 y p. 166-168.

11 P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 469. 1903.

12 J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 57, Leipzig 1902.

13 En el interior de los gases, sin embargo, el potencial de ionización de iones negativos es cinco veces mayor.

Berna, a 17 de marzo de 1905
Traducción: Enrique Ruiz-Trejo
Facultad de Química, UNAM, 2004