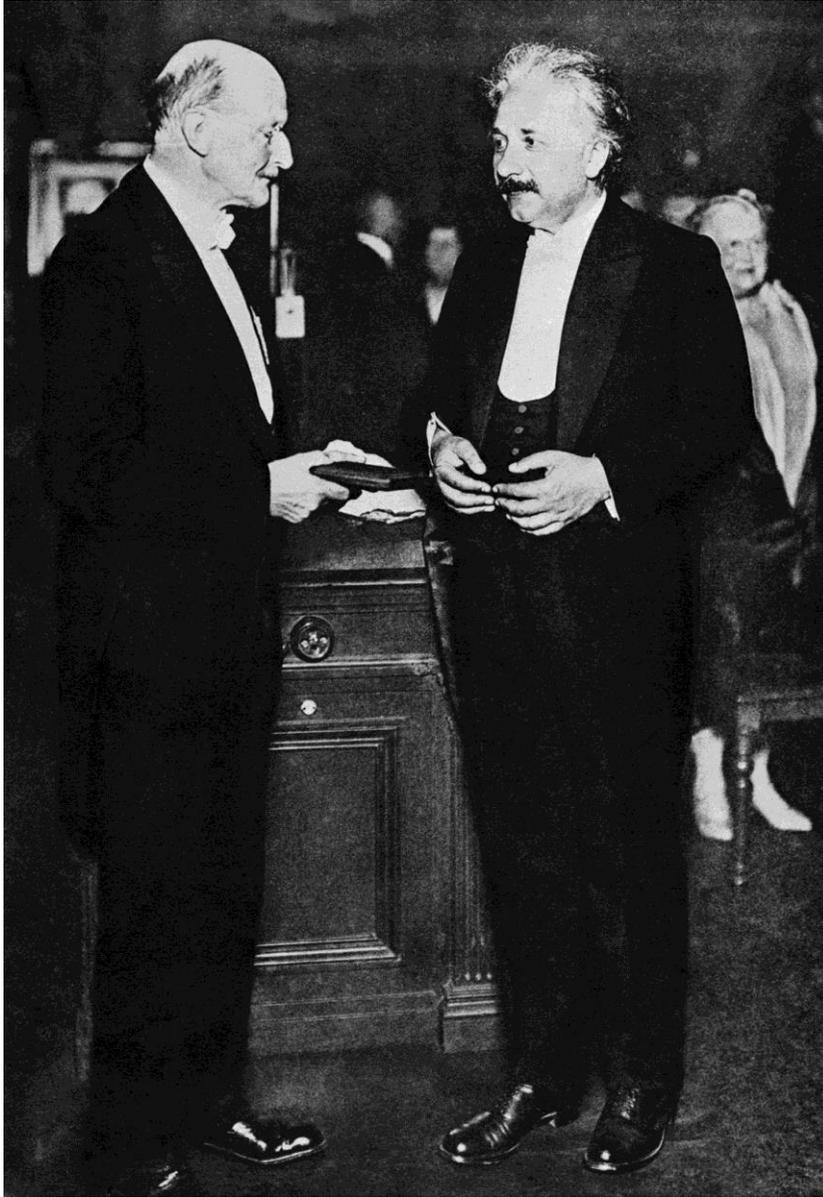


6. Über einen  
die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes  
betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;  
von A. Einstein.

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwell'schen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumsfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderablen Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderablen Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwell'schen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumsfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das



# SOBRE UN PUNTO DE VISTA HEURÍSTICO CONCERNIENTE A LA PRODUCCIÓN Y TRANSFORMACION DE LA LUZ



Albert Einstein\*

**E**xiste una profunda diferencia formal entre los conceptos teóricos que se han formado los físicos acerca de los gases y otros cuerpos ponderables, y la teoría de Maxwell de los procesos electromagnéticos en el denominado espacio vacío. Mientras que consideramos que el estado de un cuerpo está completamente determinado por las posiciones y velocidades de un número muy grande pero finito de átomos y electrones, utilizamos funciones espaciales continuas para determinar el estado electromagnético de un volumen de espacio, de modo que un número finito de cantidades no puede considerarse suficiente para la detención completa del estado electromagnético del espacio. De acuerdo con la teoría de Maxwell, se considera que la energía es una función espacial continua para todos los fenómenos puramente electromagnéticos, y por lo tanto también para la luz, mientras que, de acuerdo con la opinión actual de los físicos, la energía de un cuerpo ponderable debería representarse como una suma sobre los átomos y los electrones. La energía de un cuerpo ponderable no puede descomponerse en partes en número arbitrario y arbitrariamente pequeñas, pero de acuerdo con la teoría de Maxwell (o, con mayor generalidad, de acuerdo con la teoría ondulatoria) la energía de un rayo de luz emitido desde una fuente puntual se extiende de forma continua sobre un volumen cada vez mayor.

\* «Über emem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt», Annalen der Physik 17 (1905), pp. 132-148. Traducción castellana incluida en John Stachel, ed., Einstein 1905: un año milagroso, Crítica, Barcelona, 2001, pp. 161-177.

La teoría ondulatoria de la luz, que opera con funciones espaciales continuas, se ha mostrado soberbia para describir fenómenos puramente ópticos y probablemente nunca será reemplazada por otra teoría. Deberíamos tener en cuenta, sin embargo, que las observaciones ópticas se refieren a promedios temporales antes que a valores instantáneos; y es perfectamente concebible, pese a la completa confirmación experimental de la teoría de la difracción, reflexión, refracción, dispersión, etc., que la teoría de la luz, que opera con funciones espaciales continuas, lleve a contradicciones cuando se aplique a los fenómenos de emisión y transformación de la luz.

De hecho, creo que las observaciones de la «radiación de cuerpo negro», fotoluminiscencia, producción de rayos catódicos por luz ultravioleta, y otros fenómenos relacionados asociados con la emisión y transformación de luz parecen entenderse más fácilmente si se supone que la energía de la luz está distribuida por el espacio de forma discontinua. De acuerdo con la hipótesis aquí considerada, en la propagación de un rayo de luz emitido desde una fuente puntual la energía no está distribuida de forma continua sobre volúmenes de espacio cada vez mayores, sino que consiste en un número finito de cuantos de energía localizados en puntos del espacio que se mueven sin dividirse, y solo pueden ser absorbidos o generados como unidades completas.

En este artículo deseo presentar la línea de pensamiento y citar los hechos que me llevaron por este camino, con la esperanza de que el enfoque que aquí se presenta se mostrará útil para algunos investigadores en sus trabajos.

## 1. SOBRE UNA DIFICULTAD CONCERNIENTE A LA TEORÍA DE LA «RADIACIÓN DE CUERPO NEGRO»

Empezamos considerando el siguiente ejemplo desde la perspectiva de la teoría de Maxwell y la teoría del electrón. Sea un espacio rodeado por paredes completamente reflectantes que contiene un número de moléculas gaseosas y electrones que se mueven libremente y ejercen fuerzas conservativas entre sí cuando se aproximan mucho, es decir, pueden colisionar entre sí como moléculas de acuerdo con la teoría cinética

de los gases<sup>1</sup>. Supongamos, además, que algunos electrones están ligados a puntos ampliamente separados en el espacio por fuerzas dirigidas hacia dichos puntos y proporcionales a sus distancias a ellos. Los electrones ligados también entran en interacciones conservativas con las moléculas y los electrones libres cuando estos últimos se aproximan mucho. Llamaremos «resonadores» a los electrones ligados; estos emiten y absorben ondas electromagnéticas de períodos definidos.

De acuerdo con el punto de vista actual concerniente al origen de la luz, la radiación en el volumen que estamos considerando, tal como resulta en el caso de equilibrio dinámico basado en la teoría de Maxwell, debe ser idéntica a la «radiación de cuerpo negro», al menos si uno supone que hay presentes resonadores de todas las frecuencias relevantes.

Por el momento no consideraremos la radiación emitida y absorbida por los resonadores e investigaremos la condición de equilibrio dinámico correspondiente a la interacción (colisiones) entre moléculas y electrones. En este caso, la teoría cinética de los gases afirma que la energía cinética media de un electrón resonador debe ser igual a la energía cinética traslacional media de una molécula de gas. Si descomponemos el movimiento de un electrón resonador en tres movimientos oscilatorios mutuamente perpendiculares, encontramos para el valor medio  $\bar{E}$  de la energía de uno de estos movimientos oscilatorios lineales

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

donde  $R$  denota la constante universal de los gases,  $N$  el número de «moléculas reales»<sup>2</sup> en un equivalente-gramo, y  $T$  la temperatura absoluta. Debido a la igualdad de los promedios temporales de las energías cinética y potencial del resonador, la energía  $\bar{E}$  es dos tercios de la energía cinética de una molécula de gas monoatómico libre. Si por

1. Esta hipótesis es equivalente a la suposición de que las energías cinéticas medias de las moléculas del gas y de los electrones son mutuamente iguales en el equilibrio térmico. Como es bien conocido, el señor Drude utilizó la última hipótesis para obtener una expresión teórica para la razón entre las conductividades térmica y electrónica de los metales.

2. M. Planck. Ann. d. Phys., I (1900), p. 99.

alguna causa —en nuestro caso, por procesos de radiación— la energía de un resonador tuviera un promedio temporal mayor o menor que  $\bar{E}$ , entonces las colisiones con los electrones y las moléculas libres llevarían a una pérdida o una ganancia de energía del gas, diferente en promedio de cero. Así pues, en el caso que estamos considerando, el equilibrio dinámico es posible solo si la energía promedio de cada resonador es  $\bar{E}$ .

Aplicaremos ahora un argumento similar a la interacción entre los resonadores y la radiación presente en el espacio. El señor Planck ha obtenido la condición para el equilibrio dinámico en este caso sobre la hipótesis de que la radiación puede tratarse como el proceso más completamente desordenado concebible<sup>3</sup>. Él encontró:

$$\bar{E}_v = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

3. Dicha hipótesis puede formularse como sigue. Desarrollamos en serie de Fourier la componente  $Z$  de la fuerza eléctrica ( $Z$ ) en un punto arbitrario del espacio considerado durante un intervalo de tiempo entre  $t = 0$  y  $t = T$  (donde  $T$  denota un período de tiempo muy grande con relación a todos los períodos de oscilación relevantes)

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \text{sen} \left( 2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_\nu \right)$$

Donde  $A_\nu \geq 0$  y  $0 \leq \alpha_\nu \leq 2\pi$ . Si imaginamos que en el mismo punto del espacio se hace un desarrollo semejante con frecuencia arbitraria en puntos de partida escogidos aleatoriamente, entonces se obtendrán diferentes conjuntos de valores para las cantidades  $A_\nu$  y  $\alpha_\nu$ , existirán entonces probabilidades (estadísticas)  $dW$  de la forma

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

La radiación es entonces de la forma más ordenada concebible si

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

es decir, cuando la probabilidad de un valor concreto de una de las cantidades  $A$  o  $\alpha^*$  es independiente de los valores que toman las otras cantidades  $A$  y  $\alpha$  respectivamente. Por lo tanto, cuanto mejor se satisfaga la condición de que los pares individuales de cantidades  $A_\nu$  y  $\alpha_\nu$  dependen de los procesos de emisión y absorción de grupos concretos de resonadores, mejor puede considerarse que la radiación en cuestión es de la forma «más desordenada concebible».

$\overline{E}_v$  es aquí la energía media (por unidad de intervalo de frecuencia) de un resonador con frecuencia propia  $\nu$ ,  $L$  es la velocidad de la luz,  $\nu$  la frecuencia, y  $\rho_\nu d\nu$  la energía por unidad de volumen de la parte de la radiación cuya frecuencia yace entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$

Si, en conjunto, la energía de la radiación de frecuencia  $\nu$  no aumenta ni disminuye de forma continua, deben satisfacerse las relaciones siguientes:

$$\frac{R}{N}T = \overline{E} = \overline{E}_v = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

$$P_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T$$

Estas relaciones, obtenidas como condiciones de equilibrio dinámico, no solo no están de acuerdo con el experimento, sino que también implican que en nuestro modelo es imposible una distribución de energía definida entre éter y materia. De hecho, cuanto más amplio es el intervalo de frecuencias del resonador elegido, mayor es la energía total de radiación del volumen, y en el límite obtenemos

$$\int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty$$

## 2. SOBRE LA DETERMINACIÓN POR PLANCK DE LOS CUANTOS ELEMENTALES

Queremos ahora demostrar que la determinación que hace el señor Planck de los cuantos elementales es en cierta medida independiente de su teoría de la «radiación de cuerpo negro».

La fórmula de Planck<sup>4</sup> para  $\rho_\nu$ , que es satisfecha por todos los experimentos realizados hasta ahora, se lee

$$\rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{\exp\left(\frac{\beta \nu}{T}\right) - 1}$$

donde

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

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

Para valores altos de  $T/\nu$ , es decir, para altas longitudes de onda y densidades de radiación, esta ecuación toma la siguiente forma límite.

$$\rho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T$$

Se puede ver que esta fórmula concuerda con la obtenida en la sección 1 a partir de la teoría de Maxwell y la teoría del electrón. Igualando los coeficientes de las dos fórmulas, obtenemos

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

o

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

esto es, un átomo de hidrógeno pesa  $1/N$  gramos =  $1,62 \times 10^{-24}$  g. Este es exactamente el valor encontrado por el señor Planck, que a su vez está en acuerdo satisfactorio con los valores encontrados por otros métodos.

Llegamos así a la siguiente conclusión: cuanto mayor es la densidad de energía y la longitud de onda de la radiación, más razonables se muestran los fundamentos teóricos que hemos estado utilizando; sin embargo, fallan completamente en el caso de bajas longitudes de onda y bajas densidades de radiación.

4. M. Planck, Ann. d. Phys., 4 (1901), p. 561.

En lo que sigue consideraremos la «radiación de cuerpo negro» junto con los hechos experimentales, sin establecer ningún modelo para la emisión y propagación de radiación.

### 3. SOBRE LA ENTROPÍA DE LA RADIACIÓN

El tratamiento siguiente está contenido en un estudio bien conocido del señor Wien y se presenta aquí solo por razones de completación.

Consideremos la radiación que ocupa un volumen  $v$ . Suponemos que las propiedades observables de dicha radiación están completa-mente determinadas cuando la densidad de radiación  $\rho(v)$  está dada para todas las frecuencias<sup>5</sup>. Puesto que radiaciones de frecuencias diferentes pueden considerarse separables unas de otras sin realizar ningún trabajo ni transferir calor, la entropía de la radiación puede representarse por

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

donde  $\varphi$  es una función de las variables  $\rho$  y  $v$ . Podemos reducir  $\varphi$  a una función de una sola variable afirmando que la comprensión adiabática de la radiación entre paredes reflectantes no cambia su entropía. Sin embargo, no es esto lo que vamos a hacer, sino que investiga-reinos inmediatamente cómo puede obtenerse la función a partir de la ley de la radiación de cuerpo negro.

En el caso de la «radiación de cuerpo negro»,  $\varphi$  es una función de tal que la entropía tiene un máximo para una energía dada, esto es,

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

si

5. Esta hipótesis es arbitraria. Mantendremos naturalmente esta hipótesis más simple mientras el experimento no nos obligue a abandonarla.

$$\delta \int_0^{\infty} \rho dv = 0$$

De esto se sigue que para toda elección de  $\delta\rho$  como una función de  $v$ ,

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

donde  $\lambda$  es independiente de  $v$ . Así pues, en el caso de la radiación de cuerpo negro,  $\partial\varphi/\partial\rho$  es independiente de  $v$ .

La siguiente ecuación se aplica cuando la temperatura de la radiación de cuerpo negro de volumen  $v = 1$  aumenta en  $dT$ :

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

o, puesto que  $\partial\varphi/\partial\rho$  es independiente de  $v$ ,

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

Puesto que  $dE$  es igual al calor añadido y el proceso es irreversible, tenemos también

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

La comparación da

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

Esta es la ley de radiación del cuerpo negro. Así pues, podemos obtener la ley de radiación del cuerpo negro a partir de la función  $\varphi$  y, recíprocamente, la función  $\varphi$  puede determinarse por integración, recordando que  $\varphi$  se anula para  $\rho = 0$ .

#### 4. LEY LÍMITE PARA LA ENTROPÍA DE LA RADIACIÓN MONOCROMÁTICA A BAJA DENSIDAD DE RADIACIÓN

Las observaciones existentes de la «radiación de cuerpo negro» muestran que la ley

$$\rho = \alpha v^3 \exp\left(-\beta \frac{v}{T}\right)$$

originalmente postulada por el señor Wien para la «radiación de cuerpo negro» no es estrictamente válida. Sin embargo, ha sido completamente confirmada por experimentos para altos valores de  $v/T$ . Basaremos nuestros cálculos en dicha fórmula, teniendo en cuenta, no obstante que nuestros resultados son válidos solo dentro de ciertos límites.

En primer lugar, esta fórmula da

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

y a continuación, utilizando la fórmula obtenida en la selección precedente,

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

Supongamos ahora que tenemos radiación de energía  $E$ , con frecuencia entre  $v$  y  $v + dv$ , que ocupa un volumen  $v$ . La entropía de dicha radiación es

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

Si nos restringimos a investigar la dependencia de la entropía respecto del volumen ocupado por la radiación, y denotamos por  $S_0$  entropía de la radiación a volumen  $v_0$ , obtenemos

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

Esta ecuación muestra que la entropía de la radiación monocromática de densidad suficientemente baja varía con el volumen de acuerdo con la misma ley que la entropía de un gas ideal o de una solución diluida. En lo que sigue, interpretaremos esta ecuación sobre la base del principio introducido en la física por el señor Boltzmann, según el cual la entropía de un sistema es una función de la probabilidad de su estado.

#### 5. INVESTIGACIÓN TEÓRICO-MOLECULAR DE LA DEPENDENCIA DEL VOLUMEN DE LA ENTROPÍA DE GASES Y SOLUCIONES DILUIDAS

Al calcular la entropía por métodos teórico-moleculares, se suele utilizar la palabra «probabilidad» con un sentido diferente del que se utiliza en teoría de probabilidades. En particular, «casos de igual probabilidad» son a menudo estipulados hipotéticamente cuando los modelos teóricos empleados son suficientemente definidos para permitir una deducción antes que una estipulación. Demostraré en un artículo se-parado que, cuando se trabaja con procesos térmicos, basta con utilizar la denominada probabilidad estadística, y espero con ello eliminar una dificultad lógica que aún dificulta la aplicación del principio de Boltzmann. Aquí, sin embargo, daré solo su formulación general y su aplicación a casos muy especiales.

Si tiene sentido hablar de la probabilidad de un estado de un sistema, y si, además, todo incremento de entropía puede concebirse como una transición a un estado de probabilidad más alta, entonces la entropía  $S_1$  de un sistema es una función de la probabilidad  $W_1$ , de su estado instantáneo. Por consiguiente, si tenemos dos sistemas  $S_1$  y  $S_2$  que no interaccionan entre sí, podemos establecer:

$$\begin{aligned} S_1 &= \varphi_1(W_1) \\ S_2 &= \varphi_2(W_2) \end{aligned}$$

Si estos dos sistemas se ven como un único sistema de entropía  $S$  y probabilidad  $W$ , entonces

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

y

$$W = W_1 W_2$$

La última ecuación nos dice que los estados de los dos sistemas son sucesos mutuamente independientes. De estas ecuaciones se sigue que

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

y finalmente

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

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

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

La cantidad  $C$  es por lo tanto una constante universal; se sigue de la teoría cinética de los gases que su valor es  $R/N$ , donde el significado de las constantes  $R$  y  $N$  es el mismo que antes. Si  $S_0$  denota la entropía de un cierto estado inicial y  $W$  es la probabilidad relativa de un estado de entropía  $S$ , obtenemos en general:

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

Tratemos ahora el siguiente caso especial. Sea un volumen  $v_0$  que contiene un número ( $n$ ) de puntos en movimiento (por ejemplo, moléculas) a los que se aplicará nuestra discusión. El volumen puede contener también cualquier número arbitrario de cualquier otro tipo de puntos en movimiento. No se hace ninguna hipótesis acerca de la ley que gobierna el movimiento de los puntos bajo discusión en el volumen excepto que, en lo que concierne a dicho movimiento, ninguna región del espacio (y ninguna dirección dentro de él) es preferida a las otras. Además, sea el número de los (antes mencionados) puntos en movimiento bajo discusión suficientemente pequeño para que podamos despreciar las interacciones entre ellos.

Este sistema, que, por ejemplo, puede ser un gas ideal o una diso-

lución diluida, posee una cierta entropía  $S_0$ . Imaginemos que los  $n$  puntos en movimiento se reúnen en una región del volumen  $v_0$  de tamaño  $v$  y sin ningún otro cambio en el sistema. Es obvio que este estado tiene un valor diferente ( $S$ ) para la entropía, y ahora queremos determinar la diferencia en entropía con la ayuda del principio de Boltzmann.

Preguntemos: ¿cuán grande es la probabilidad del estado recién mencionado con relación al original? O: ¿cuán grande es la probabilidad de que en un instante de tiempo escogido aleatoriamente todos los  $n$  puntos que están independientemente en movimiento en un volumen dado  $v_0$  se encuentren (por azar) en el volumen  $v$ ? Obviamente, esta probabilidad, que es una «probabilidad estadística», tiene el valor

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

y de esto, aplicando el principio de Boltzmann, se obtiene

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

Es digno de mención que, en la deducción de esta ecuación a partir de la cual pueden obtenerse fácilmente de forma termodinámica<sup>6</sup> la ley de Boyle-Gay-Lussac y la ley análoga para la presión osmótica, no es necesario hacer ninguna hipótesis sobre las leyes que gobiernan el movimiento de las moléculas.

6. Si  $E$  es la energía del sistema, obtenemos

$$-d(E - TS) = p dv = T ds = R \frac{n}{N} \frac{dv}{v}$$

y así

$$pv = R \frac{n}{N} T$$

## 6. INTERPRETACIÓN DE ACUERDO CON EL PRINCIPIO DE BOLTZMANN DE LA EXPRESIÓN PARA LA DEPENDENCIA DE LA ENTROPÍA DE LA RADIACIÓN MONOCROMÁTICA RESPECTO DEL VOLUMEN

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

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

Si escribimos esta fórmula en la forma

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

y la comparamos con la fórmula general que expresa el principio de Boltzmann,

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

llegamos a la siguiente conclusión: si (mediante paredes reflectantes) en el volumen  $v_0$  hay encerrada radiación monocromática de frecuencia  $\nu$  y energía  $E$ , la probabilidad de que en un instante de tiempo escogido aleatoriamente la energía de radiación total se encuentre en la parte  $o$  del volumen  $v_0$  es

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

A partir de esto concluimos, además, que la radiación monocromática de baja densidad (dentro del rango de validez de la fórmula de radiación de Wien) se comporta termodinámicamente como si consistiera en cuantos de energía mutuamente independientes de magnitud  $R\beta v/N$

También queremos comparar el valor medio de cuantos de energía de la radiación de cuerpo negro con la energía cinética media del movimiento del centro de masas de una molécula a la misma temperatura. Este último es  $3/2 \left( \frac{R}{N} \right) T$ , mientras que el valor medio del cuanto de energía obtenido sobre la base de la fórmula de Wien es

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

Si la radiación monocromática (de densidad suficientemente baja) se comporta, en lo que concierne a la dependencia de su entropía respecto del volumen, como si la radiación fuera un medio discontinuo consistente en cuantos a energía de magnitud  $R\beta v/N$ , entonces parece razonable investigar si las leyes que gobiernan la emisión y transformación en tales cuantos de energía. Consideraremos esta cuestión en las secciones que siguen.

## 7. SOBRE LA REGLA DE STOKES

Sea la luz monocromática transformada por fotoluminiscencia en luz de una frecuencia diferente, y, de acuerdo con el resultado recién obtenido, supongamos que tanto la luz incidente como la emitida consisten en cuantos de energía de magnitud  $(R/N)\beta v$ , donde  $\nu$  denota la frecuencia relevante. El proceso de transformación puede entonces interpretarse como sigue. Cada cuanto de energía incidente de frecuencia  $\nu_1$  es absorbido y —al menos para una densidad de distribución de los cuantos de energía incidentes suficientemente baja— genera por sí mismo un cuanto de luz de frecuencia  $\nu_2$ ; es posible que la absorción del cuanto de luz incidente pueda dar lugar simultáneamente a la emisión de cuantos de luz de frecuencias  $\nu_3, \nu_4$  etc., tanto como a energía de algún otro tipo (por ejemplo, calor). No importa cuál sea el proceso intermedio mediante el que ocurre este resultado final. Si la sustancia fotoluminiscente no se considera como una fuente de energía perma-

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

donde  $e$  denota la carga del electrón; o

$$\Pi E = R\beta v - \dot{P}$$

donde  $E$  es la carga de un equivalente-gramo de un ion monovalente y  $\dot{P}$  es el potencial de esta cantidad de carga negativa con relación al cuerpo.

8

Si hacemos  $E = 9,6 \times 10^3$ , entonces  $\Pi 10^{-8}$  es el potencial en voltios que adquiere el cuerpo cuando es irradiado en el vacío.

Para ver si la relación deducida concuerda en orden de magnitud con el experimento, hagamos  $\dot{P} = 0, v = 1,03 \times 10^{15}$  (lo que corresponde al límite ultravioleta del espectro solar) y  $\beta = 4,866 \times 10^{-11}$

Obtenemos  $\Pi 10^{-7} = 4,3$  voltios, un resultado que concuerda en orden de magnitud con los resultados del señor Lenard<sup>9</sup>

Si la fórmula obtenida es correcta, entonces  $\Pi$ , cuando se representa en coordenadas cartesianas como función de la frecuencia de la luz incidente, debe dar una línea recta cuya pendiente es independiente de la naturaleza de la sustancia bajo estudio.

Por lo que puedo decir, esta idea del efecto fotoeléctrico contradice sus propiedades tal como han sido observadas por el señor Lenard. Si cada cuanto de energía de la luz incidente transmite su energía a los electrones, independientemente de todos los demás cuantos, entonces la distribución de velocidad de los electrones, esto es, la naturaleza de los rayos catódicos producidos, será independiente de la intensidad de la luz incidente; por otro lado, en circunstancias por lo demás idénticas, el número de electrones que dejan el cuerpo será proporcional a la intensidad de la luz incidente<sup>10</sup>.

Comentarios análogos a los relativos a posibles desviaciones de la regla de Stokes se aplican a los posibles límites de validez de las leyes propuestas más arriba.

R. P. Lenard, Ann. d. Phys., 8 (1902), pp. 165, 184, tabla I, fig. 2.

P. Lenard, loc. cit., pp. 150, 166-168.

I o P. Lenard, Ann. d. Phys., 12 (1903), p. 469.

En lo que antecede se ha supuesto que al menos algunos de los cuantos de la luz incidente transmiten completamente sus energías a un electrón cada uno. Si no se hace esta hipótesis probable, se obtienen la siguiente ecuación en lugar de la inmediatamente anterior:

$$\Pi E + \dot{P} \leq R\beta v$$

En el caso de la luminiscencia catódica, que es el proceso inverso del discutido antes, se obtiene por consideraciones análogas.

$$\Pi E + \dot{P} \geq R\beta v$$

En el caso de las sustancias investigadas por el señor Lenard,  $\Pi E^{15}$  es siempre considerablemente mayor que  $R\beta v$ , porque la diferencia de potencial, que deben atravesar los rayos catódicos para producir luz visible equivale en algunos casos a cientos, y en otros a miles de voltios." Debemos suponer por ello que la energía cinética de un electrón interviene en la producción de muchos cuantos de energía de luz.

## 9. SOBRE LA IONIZACIÓN DE GASES POR LUZ ULTRAVIOLETA

Tenemos que suponer que, en la ionización de un gas por luz ultravioleta, un cuanto de energía de luz sirve para ionizar una molécula del gas. De esto se sigue que la energía de ionización de una molécula (esto es, el trabajo teóricamente requerido para su ionización) no puede ser mayor que la energía de un cuanto de luz absorbido capaz de producir este efecto. Si  $J$  denota la energía de ionización (teórica) por equivalente-gramo, se sigue que

$$R\beta v \geq J$$

De acuerdo con las medidas de Lenard, la máxima longitud de onda efectiva para el aire es de aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ , y por lo tanto

11. J. Stark, Die Elecricitail in Gasen (Leipzig, 1902), p. 57.

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

Un límite superior para la energía de ionización puede obtenerse también a partir de los potenciales de ionización de gases rarificados. De acuerdo con J. Stark el menor potencial de ionización medido (para ánodos de platino) en aire es de aproximadamente 10 voltios<sup>12</sup>. Así pues, se obtiene  $9,6 \times 10$  como límite superior para  $J$ , que es casi igual al valor encontrado más arriba. Hay aún otra consecuencia, cuya verificación mediante experimentos me parece de gran importancia. Si cada cuanto de energía de luz absorbido ioniza una molécula, entonces debe cumplirse la siguiente relación entre la cantidad de luz absorbida  $L$  y el número  $j$  de moléculas-gramo de gas ionizado:

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

Si nuestra idea es correcta, esta relación debe ser válida para todos los gases que (en la frecuencia relevante) no muestran absorción apreciable que no va acompañada por ionización.

(Annalen der Physik, 17 [1905], pp. 132-148)

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